ЖАҢАРТЫЛАТЫН ЭНЕРГИЯ

БИООТЫН ӨНДІРІСІ

Редакциялаған
Викаш Бабу П.Д.,
Ашиш Таплиял П.Д.
және Гириеш Кумар Патель П.Д.

Scrivener Publishing

WILEY

Авторлық құқық© 2014 издательства Scrivener Publishing LLC баспасынікі. Барлық құқықтары қорғалған.

John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey және Scrivener Publishing LLP, Salem, Массачусетс штатымен бірлесе жарияланды.
Сол уақытта Канадада жарияланды.

1976 жылғы авторлық құқықты қорғау туралы АҚШ Заңының 107 немесе 108-тармақтарында рұқсат етілген жағдайларды қоспағанда, ақпараттық-іздеу жүйесінде ішінара немесе толықтай жаңғырту, сақтау, кез келген түрде немесе құрылғылармен (электронды, механикалық, фотокөшіру, жазу, сканерлеу немесе басқаша) беру, автордың алдын ала жазбаша рұқсатынсыз немесе авторлық құқықты қорғау орталығының көшірмесіне тиісті сыйақы төлеусіз рұқсат етілмейді. Rosewood Drive 222, Danvers, MA 01923, (978) 750-8400, факс (978) 750-4470 немесе www.copyright.com сайтына кіріңіз. Баспагердің рұқсаты бойынша рұқсат беру бөліміне сұраныс жіберілуі керек, John Wiley & Sons Inc., ul. Хорвокен, Нью-Джерси 07030, (201) 748-6011, факс (201) 748-6008 немесе http://www.wiley.com/go/permission сайтында онлайн режимінде болады.

Жауапкершілікті шектеу / жауапкершіліктен бас тарту: баспагер және автор осы кітапты дайындаған кезде барлық күш-жігерін жұмсады және олар осы кітаптың мазмұнының дәлдігі немесе толықтығы туралы ешқандай мәлімдеме жасамайды және кепілдеме жасамайды және белгілі бір мақсаттарға жарамдылық немесе жарамдылық туралы кез-келген кепілдіктерден нақты түрде бас тартады. Сату өкілдерінің немесе сатылым материалдарының сатылым материалдарымен ешқандай кепілдік жасалмайды немесе кеңейтілмейді. Осы құжатта берілген нұсқаулар мен стратегиялар сіздің жағдайыңызға сәйкес келмеуі мүмкін. Қажет болса, кәсіби маманмен кеңесу керек. Баспагер де, автор да, арнайы, кездейсоқ, жанама немесе басқа да шығындармен қоса, пайда мен шығындарды жоғалтуға жауапты емес.

Біздің басқа өнімдеріміз бен қызметтеріміз немесе техникалық қолдау туралы жалпы ақпарат үшін (800) 762-2974 телефоны бойынша АҚШ-тың тұтынушыларға қызмет көрсету бөліміне (317) 572-3993 немесе факс (317)) 572-4002 хабарласыңыз.

Wiley өз кітаптарын түрлі электрондық форматта жариялайды. Басылып шыққан кейбір контент электрондық форматта қолжетімді болмауы мүмкін. Wiley өнімдері туралы қосымша ақпарат алу үшін www.wiley.com веб-сайтына кіріңіз.

Scrivener өнімдері туралы қосымша ақпарат алу үшін www.scrivenerpublishing.com сайтына кіріңіз.

Мұқабасы дизайнымен Крис Хакероттікі

Конгрестің кітапханасы жарияланатын деректер:

ISBN 978-1-118-63450-9

Америка Құрама Штаттарында басып шығарылған.
10 9 8 7 6 5 4 3 2 1

Менің сүйікті ұлым Дакшудың бірінші туған күніне арналады
-Викаш Бабу

Менің әйеліме, Дэв Субх отбасына және достарыма арналады
-Ашиш Таплиял

Менің сүйікті ата-анама арналады
-Гириеш Кумар ПательМазмұны

Авторлар тізімі

Алғысөз xii
Авторлар тізімі xiii

1 Биотехнология факультеті, Graphic Era University, Дехрадун-248002, Үндістан xiii

Кіріспе: биоотын ***Ошибка! Закладка не определена.***

1.1 Биоотын өндірісінің және экономикасының жаһандық сценарийі 3

Қолданылған әдебиет 5

2 Биоотын өндірісіндегі жетістіктер 77

Қысқаша мазмұндама 77

2.1 Кіріспе 77

2.2 Бірінші, екінші және үшінші ұрпақтағы биоотын өндірісіндегі жетістіктер 1010
2.2.1 Дәстүрлі және жетілдірілген биоотын 10
2.2.2 Бірінші буын биоотыны 12
2.2.2.1 Қант пен крахмалдан жасалған этанол 12
2.2.2.2 Дәстүрлі биодизель 13
2.2.2.3 Биогаз және биометан 14
2.2.3 Екінші буын биоотыны 15
2.2.3.1 Целлюлоздық этанол 16
2.2.3.2 Синтетикалық газ 18
2.2.3.3 Биомассадан жетілдірілген биодизель 19
2.2.3.4 Пиролиз арқылы биомай 20
2.2.3.5 Гидротермальды процесс арқылы биомай алу 21
2.2.3.6 Диметилді эфир 22
2.2.3.7 Биобутанол 22
2.2.4 Үшінші буын биоотыны 22
2.2.4.1 Биомассадан жасалған сутегі 22
2.2.4.2 Балдырлардан жасалған отын 23
2.2.5 Күн отыны 26
2.2.6 Биорафиндеу 27

2.3 Биоотынды дамытудың болашақ трендтері 28
2.3.1 Биоотын үшін биомассаны өндірудегі жетістіктер 30
2.3.1.1 Бірінші ұрпақ отынына арналған шикізат 30
2.3.1.2 Екінші ұрпақ отынына арналған биомасса 31
2.3.2 Гендік инженерия 32
2.3.3 Төртінші буын биоотыны 33
2.3.4 Экономикалық аспектілер 33

2.4 Қорытындылар 34

Әдебиеттер 36

3 Биоотынды қайта өңдеу 38

Қысқаша мазмұндама 38

3.1 Кіріспе 38
3.1.1 Бірінші буын биоотыны 38
3.1.2 Екінші буын биоотыны 38

3.2 Балдырдан жасалған биодизель 39
3.2.1 Балдырлық биомассаның өндірісі 39
3.2.1.1 Тік келетін баған 40

3.2.1.2 Тегіс пластина 41
3.2.1.3 Түтікті фотобиореактор 41
3.2.2 Майды алу 42
3.2.2.1 Механикалық әдіс 42
3.2.2.1.1 Престеу 42
3.2.2.1.2 Шар диірмені 43
3.2.2.1.3 Ультрадыбыстық экстракция / Ультрадыбыспен бұзу 43
3.2.2.1.4 Гомогенизация 43
3.2.2.2 Химиялық әдіс 43
3.2.2.2.1 Еріткіш негізіндегі экстракция 43
3.2.2.2.2 Сұйықтықтың аса сыни экстракциясы 43
3.2.2.3 Биологиялық әдіс 44
3.2.2.4 Бір сатылы экстракция әдісі 44
3.2.2.5 Балдырлар майын үздіксіз экстракциялау жүйесі 44
3.2.3 Трансэстерификация / негізгі катализ 44
3.2.4 Пиролиз 46
3.2.5 Гидропроцессинг 47

3.3 Целлюлоздық этанол 47
3.3.1 Ұсақтау 47
3.3.2 Ферментативті гидролиз 48
3.3.2.1 Алдын ала өңдеу 48
3.3.2.2 Бумен өңдеу әдісі 48
3.3.2.3 Сұйылтылған қышқыл әдісі 48
3.3.2.4 Әкпен алдын ала өңдеу әдісі 49
3.3.2.5 Целлюлозаны аммиакпен бұзу 49
3.3.2.6 Детоксикация/Бейтараптандыру 49
3.3.2.7 Ферментативті гидролиз 49
3.3.2.7.1 Целлюлозаны бұзатын ферменттер 49
3.3.2.7.2 Гемицеллюлозды ыдырататын ферметтер 49
3.3.3 Химиялық әдіс 50
3.3.3.1 Химиялық гидролиз 50
3.3.3.1.1 Концентрацияланған қышқылмен гидролиз 50
3.3.3.1.2 Қышқылмен сұйылтылған гидролиз 50
3.3.3.1.3 Детоксикация / Бейтараптандыру 50
3.3.4 Ферментация процесі 50

3.4 Синтез-газ 51

3.5 Қорытынды 52

Пайдаланылған әдебиет 53

4 Биоэтанол өндіруге арналған лигноцеллюлоза биомассасының биоконверсиясы 56

Қысқаша мазмұны 56

4.1 Кіріспе 56
4.1.1 Лигноцеллюлоза биомассасының көздері 58
4.1.2 Лигноцеллюлоза биомассасын биоэтанол өндіру үшін пайдалануға болады 59

4.2 Биоэтанол өндіру процесі 59
4.2.1 Алдын ала өңдеу 60
4.2.1.1 Физикалық алдын ала өңдеу 60
4.2.1.2 Физика-химиялық 61
4.2.1.3 Химиялық алдын ала өңдеу 62
4.2.1.4 Биологиялық алдын ала өңдеу 63
4.2.2 Гидролиз 64
4.2.2.1 Қышқыл гидролиз 67
4.2.2.2 Ферментті гидролиз 67
4.2.3 Детоксикация 68

4.2.4 Ферментация 69
4.2.4.1 Бөлек гидролиз және ферментация (РГФ) 70
4.2.4.2 Бір мезгілде қанттандыру және ферментация (ОСФ) 70
4.2.4.3 Бір мезгілде қанттану және коферментация (БМҚЖКФ) 70
4.2.4.4 Біріккен биоөңдеу (ББӨ) 71
4.2.5 Дистилляция 71

4.3 Биоотын өндірісіне арналған гендік инженерия 71

4.4 Болашақ перспективалар 72

Пайдаланылған әдебиет 74

5 Биоотын өндірісіне арналған лигноцеллюлоза қалдықтарын түрлендіру үшін микробиологиялық метаболикалық инженериядағы жақында өткен прогресс 79

Қысқаша мазмұны 79

5.1 Кіріспе 79

5.2 Биоотын өндірісіндегі генетикалық және метаоболизмдік инженерияның рөлі 80

5.3 Биоотынның әртүрлі түрлері және оларды жақсарту саласындағы мәселелер 81
5.3.1 Этанол 82
5.3.2 Бутанол 82
5.3.3 Жоғары липидтер 82
5.3.4 Терпеноидтер 83

5.4 Метаболизмдік инженерияның жалпы үдерісі 83
5.4.1 Ағза иесін таңдау 84
5.4.1.1 Ішек таяқшасы (E.coli) және ашытқылар 84
5.4.1.2 Жарықты пайдаланатын ағзалар: Фотобактериялар 84
5.4.2 Кодондарды оңтайландыру, өзгерту және іріктеу 85
5.4.2.1 Кодонды оңтайландыру 85
5.4.2.2 Трансформация 85
5.4.2.3 Іріктеу 85
5.4.3 Ферменттеу рәсімі 85
5.4.4 Ферментік орта 86
5.4.5 Ферменттеу үдерісі 86

5.5 Түрлі микроағзалардағы метаболизмдік инженерия 87
5.5.1 Ішек таяқшасы (E. Coli) 87
5.5.1.1 Биоотын өндірісіне арналған май қышқылдарының биосинтезі 87
5.5.2 Ашытқылар 88
5.5.3 Clostridium Cellulolyticum 89

5.6 Қорытынды 92
5.6.1 Биоотын өндірісін жақсарту бойынша зерттеу салалары 92

Қолданылған әдебиеттер: 93

6 Биоотынның микробиологиялық өндірісі 97

Қысқаша мазмұны 97

6.1 Кіріспе 97

6.2 Микроағзалар өндіретін биоотын түрлері 98
6.2.1 Биоэтанол 99
6.2.1.1 Биоэтанол өндірісіне қатысатын микроорганизмдер 99
6.2.1.2 Биоэтанолды өндіруге арналған субстраттар 100
6.2.2 Бутанол 100
6.2.2.1 Биобутанолды өндіруге қатысатын микроағзалар 101
6.2.2.2 Биобутанолды өндіруге арналған субстрат 101
6.2.3 Биодизель 101

6.2.3.1 Биодизель өндірісіне қатысатын микроағзалар 101
6.2.3.2 Биодизельді өндіруге арналған субстраттар 101
6.2.4 Биосутек 102
6.2.4.1 Биосутек өндірісіндегі микроағзалар 103
6.2.4.2 Биосутекті өндіруге арналған субстрат 103
6.2.5 Биогаз 103
6.2.5.1 Биогаз өндірісіндегі микроағзалар 105
6.2.5.2 Биогазды өндіруге арналған субстраттар 105

6.3 Болашақ перспективалар мен қорытынды 106

Қолданылған әдебиеттер 107

7 Биоотын өндірісіндегі микробалдырлар – ағымдағы мәртебесі мен болашағы 108

Қысқаша мазмұны 108

7.1 Кіріспе 108

7.2 Биоотын өндірісіндегі микробалдырлар 109

7.3 Биоотын өндірісіндегі цианобактерияларды микробалдырлармен салыстыру 110

7.4 Биоотын өндірісінде цианобактериялар мен микробалдырларды қолдану 111
7.4.1 Жоғары өсімдіктерден микробалдырлардың артықшылықтары 111
7.4.2 Биоотын өндірісіндегі микробалдырларды SWOT-талдау 112

7.5 Биоотын өндірісіне арналған микробалдырларды таңдау 113

7.6 Биоотын және жанама өнімдер өндірісіне арналған микробалдырларды өсіру114

7.7 Микробалдырларды жинау және кептіру 115

7.8 Микробалдырларды өңдеу, экстракциялау және айыру 116

7.9 Микробалдырлардан жасалған биоотын және жанама өнімдер 117
7.9.1 Биодизель 117
7.9.2 Биосутек 118
7.9.3 Биоэтанол 119
7.9.4 Биогаз биогенді отын ретінде 120
7.9.5 Жанама өнімдер 121
7.9.5.1 Қоректендіру және тыңайтқыштар 121
7.9.5.2 Биомолекулалар 121

7.10 Биоотын өндірісіндегі қиындықтар мен кедергілер 122
7.10.1 Биотехникалық міндеттер 122
7.10.1.1 Өсіру және ірі сериялы өндіріс мәселелері 122
7.10.1.2 Жинау, дайындау және іріктеу қиындықтары 122
7.10.1.3 Өзгертілген штаммдарды алудағы гендік инженерияның қиындықтары 123
7.10.2 Экология мәселелері 123
7.10.2.1 Көміртектің қос тотығын өңдеу 123
7.10.2.2 Биогендер мен жерге қажеттілік 124
7.10.3 Экономика мәселесі 124

7.11 Биоотын және биоэнергия өндірісіне арналған микробалдырлардың гендік және метаболизмдік инженериясы 125
7.11.1 Гендік және метаболизмдік инженерияның әлеуетті мүмкіндіктері 125
7.11.2 Көптеген елдерде қолданылатын даму және күш-жігер 127

7.12 Қорытынды және болашаққа перспективалар128

Пайдаланылған әдебиеттер 130

8 Биоэтанол өндірісінің үдерістері 133

Қысқаша мазмұны 133

8.1 Кіріспе 133

8.2 Биоэтанолдың әлемдік нарығы және болашақ перспективалары 133

8.3 Биоэтанол өндірісінің жалпы үдерісі 134

8.4 Шикізат материалынан қант өндіру 134
8.4.1 Кристалды материалдан жасалған қант шәрбаты 135
8.4.2 Крахмалдың қышқыл гидролизі 136
8.4.3 Крахмалдың ферменттік гидролизі 136

8.5 Лигноцеллюлоза материалдарының сипаттамасы 137
8.5.1 Целлюлоза 137
8.5.2 Гемицеллюлоза 138
8.5.3 Лигнин 138

8.6 Лигноцеллюлоза материалынан жасалған қант шәрбаты 139
8.6.1 Лигноцеллюлоза материалының химиялық гидролизі 139
8.6.1.1 Қышқылмен қойылтылған гидролиз 139
8.6.1.2 Қышқылмен сұйылтылған гидролиз 139
8.6.1.3 Қышқыл гидролизаттарды уытсыздандыру 140
8.6.2 Ферменттік гидролиздеу алдында лигноцеллюлоза материалын алдын ала өңдеу 140
8.6.3 Лигноцеллюлоза материалынан алынған ферменттік гидролиз 140

8.7 Ферменттеудің негізгі ұғымдары 142

8.8 Қарапайым қанттарды этанолға айналдыру 142

8.9 Этанолды гексозадан алуға арналған биохимиялық негіз 143

8.10 Пентоздардан этанол өндірудің биохимиялық негізі 144

8.11 Этанолды ферменттеуге жататын микроорганизмдер 144
8.11.1 Ашытқылар 145
8.11.2 Бактериялар 146
8.11.3 Жіпшумақты саңырауқұлақтар 147

8.12 Ферменттеу үдерістері 147
8.12.1 Мерзімді үдерістер 147
8.12.2 Мерзімді толықтыру процесі 148
8.12.3 Үздіксіз ағын үдерісі 149
8.12.4 Сериялық ұйымдастырылған үздіксіз ашыту ағыны 150
8.12.5 Жеке ферменттік гидролиз және ферменттеу 150
8.12.6 Жеке ферменттік гидролиз және ферменттеу (SHF) 151
8.12.7 Бір мезгілде қанттандыру және ферменттеу (SSF) 151
8.12.8 Лигноцеллюлоза материалдарының ферменттік және қышқылды гидролизін салыстыру 152

8.13 Этанолды қалпына келтіру 153

8.14 Дистилляция 153

8.15 Этанолды тазарту және алу үшін альтернативті процесстер 154

8.16 Этанол дегидрациясы 155
8.16.1 Молекулалық електердегі адсорбция 155
8.16.2 Мембраналық технология 155

8.17 Құрғақ түйіршікті төп 155

8.18 Биоэтанол өндірісінің тұрақтылығы 156

8.19 Қорытынды пікірлер мен келешектегі мүмкіншіліктер 156

Пайдаланылған әдебиеттер 157

9 Бутанол өндірісі: биоотын 160

Қысқаша мазмұны 160

9.1 Кіріспе 160

9.2 Бутанол және оның қасиеттері 161

9.3 Бутанол отын ретінде 161

9.4 Бутанолдың өнеркәсіпте қолданылуы және оның туындылары 163

9.5 Бутанол өндірісінің тәсілдері 163
9.5.1 Химиялық әдіс 163
9.5.1.1 Оксосинтез 163
9.5.1.2 Реппе синтезі 164
9.5.1.3 Кротонды альдегидті сутектендіру 164
9.5.2 Биологиялық әдіс 164
9.5.2.1 Микроағзалар мен и бутанол өндірісінің метаболиттік жолы 165
9.5.2.2 Ферментативті субстраттар 168
9.5.2.3 Өнеркәсіптік ферменттеу процессі мен озат технологиялар 168
9.5.2.4 Еріткіштердің улылығы 170
9.5.2.5 Метаболиттік инженерия 170

9.6 Бутанол in situ бөлу әдістері 171
9.6.1 Газбен үрлеу 171
9.6.2 Адсорбция 171
9.6.3 Сұйықтық арқылы сұйық экстракциялау (перстракция) 173
9.6.4 Первапорация 173
9.6.5 Вакуумды дистилляция 174

9.7 Келешектегі мүмкіншіліктер 175

Пайдаланылған әдебиеттер 176

10 Түрлі көздерден алынатын биодизель өндірісі 179

Қысқаша мазмұны 179

10.1 Кіріспе 179

10.2 Түрлі көздерден биодизель өндірісі 179
10.2.1 Өсімдіктерден биодизель өндіру 180
10.2.2 Бактериялардың көмегімен биодизель өндірісі 180
10.2.3 Саңырауқұлақтардан биодизель өндіру 180
10.2.4 Сарқынды сулардан биоотын өндірісі 181
10.2.5 Микробалдырлардан биоотын өндірісі 181

10.3 Биоотын өндірісінің әртүрлі үрдістері 181
10.3.1 Трансэстерификация 181
10.3.1.1 Трансэстерификацияға қатысатын катализ түрлері 182
10.3.1.2 Трансэстерификация кезінде биодизель өндірісіне әсер ететін факторлар 184
10.3.2 Микрокапсулаланған эмульсия 186
10.3.3 Термиялық крекинг (пиролиз) 186
10.3.4 Микробалдырлардан биодизель өндіру стратегиясы 187
10.3.5 Гетеротрофты өсірумен биодизель өндірісі 188

10.4 Өнімнің шығуын анықтау, үрдісті оңтайландыру және биодизельді стандарттау188

10.5 Қорытынды 189

Қолданылған әдебиет 190

11 Биосутегі өндірісі: ағымдағы сценарийлер және болашақтағы перспективалар 193

Қысқаша мазмұны 193

11.1 Кіріспе 193

11.2 Сутегін өндірудегі стандартты әдістер 193
11.2.1 Бу риформингінің процессі 194
11.2.2 Будың көміртекпен реакциясы 194
11.2.3 Электролиттік сутегі өндірісі 194
11.2.4 Сутегін алу үшін жылулық бұзылу 194
11.2.5 Судың сумен өзара химиялық әрекеттесуі 194

11.3 Қайта қалпына келтірілетін көздерден алынатына сутегі 194
11.3.1 Биомассадан сутегін алу 195
11.3.1.1 Риформинг нәтижесіндегі биомассадан алынатын отыннан пайда болатын сутегі 195
11.3.1.2 Газдандыру арқылы биомассадан алынатын сутегі 195
11.3.1.3 Сутегінің биологиялық және биомиметикалық өндірісі (биофотолиз және ферменттеу) 195
11.3.2 Биомассаны қоспағандағы қайта қалпына келтірілетін көздерден алынатын сутегі 195
11.3.2.1Электролиз арқылы қайта жаңартылатын электр энергия көздерінен алынатын сутегі (жел, күн энергиясы, геотермальды энергия, су, толқын) 195
11.3.2.2 Жоғары температуралы термохимиялық күн өндірісі - термолиз 195
11.3.2.3 Фотоэлектрхимиялық өндіріс - фотоэлектролиз 196

11.4 Биохимиялық процестерді қолдана отырып, сутегін биологиялық қолжетімділік жолымен алу тәсілдері 196
11.4.1 Биомассадан алынған отыннан сутегін алу 196
11.4.2 Газдандыру арқылы биомассадан алынатын сутегі 196
11.4.3 Биофотолиздың қолданумен сутегі өндірісі 197
11.4.4 Фотоферменттерді пайдалана отырып сутегін өндіру 197
11.4.5 Көлеңке ферменттеуден сутегін алу 198
11.4.6 Сулы газ конверсиясы биологиялық реакцияның қолданылумен сутегін алу 198

11.5 Сутегін өндірудегі соңғы жетістіктер 199
11.5.1 Биомұнайдан сутегін алу 199
11.5.2 Синтетикалық газдан сутегін алу 199
11.5.3 Фотоферменттеуден сутегін алу 201
11.5.4 Қараңғы ферменттеуден (DF) сутегін 201
11.5.5 Интеграцияланған технологияны пайдалана отырып, сутегі өндіру 203

11.6 Био-сутегі өндірісінің жағдайы 204

11.7 Қорытындылар 204

Қолданылған әдебиет 206

12 Биометан өндірісі 207

Қысқаша мазмұны 207

12.1 Кіріспе 207

12.2 Биометанның сипаттамасы 209
12.2.1 Артықшылығы 209
12.2.2 Метан алдындағы артықшылығы 210
12.2.3 Бағалау құны 210
12.2.4 Пайдалылығы 210

12.3 Биометан өндірісінің әлемдік сценарийі 210

12.4 Биометан өндірісі – қалдықтардың отынға айналу технологиясы 211
12.4.1 Биогаз қондырғысының компоненттері 211
12.4.2 Алдын ала өңдеу 212
12.4.3 Биогаз өндірісі 212

12.5 Биогазды тазалау және байыту 213
12.5.1 Гидросульфидті жою (H2S) 213
12.5.1.1 Ауаны/оттегін енгізу 214

12.5.1.1 Белсендірілген көмірді қолдану 214
12.5.1.2 Сульфидтерді тұндыру 214
12.5.1.3 Темір оксиді немесе гидроксидінің қабаты (химиялық адсорбция) 214
12.5.1.4 Темір оксиді SOXSIA® (күкірт тотығуы және силоксандардың адсорбциясы) 215
12.5.1.5 Натрий гидроксидін тазарту (химиялық адсорбция) 215
12.5.1.6 Ылғалды тазалау 215
12.5.2 Оттегіні жою 215
12.5.3 Азотты алып тастау 215
12.5.4 Аммиакты алып тастау 215
12.5.5 Силоксанды алып тастау 215
12.5.6 Галоидкөміртегін алып тастау 216
12.5.7 Микробөлшектерді алып тастау 216
12.5.8 Су буларын жою 216
12.5.9 Көміртегінің қос тотығын алып тастау 216
12.5.9.1 Ылғалды тазалау (Адсорбция) 217
12.5.9.2 Адсорбция: қысқа циклды қызусыз адсорбция (PSA) 217
12.5.9.3 Аминдермен химиялық тазалау (абсорбция) 217
12.5.9.4 Органикалық еріткіштермен физикалық абсорбция (сіңуі)
12.5.9.5 Мембраналық сепарация: газдың енуі 218
12.5.9.6 Криогендік бөлу 218

12.6 Қорытынды 219

Қолданылған әдебиет 220

Алфавиттік көрсеткіш 220

Бұл да қызығушылық тудырады 226

Алғысөз

«Кез келген түрдегі ғылыми жұмыспен шындап айналысатын кез келген адам ғылым ғибадатханасының қақпасына кірер алдында «Сізде сенім болуы тиіс» деген сөз жазылғанын түсінеді».
Макс Планк

Интеллектінің шынайы белгісі-білім емес, қиял болып табылады.
Альберт Эйнштейн

Қазіргі уақытта биоотын зерттеулер үшін жаңа сала болып табылады, өйткені қазіргі бар қазба отын түрлері бірнеше жыл ішінде қысқаруы мүмкін және көптеген үкіметтер отынның қазба түрлеріне тәуелділікті азайтқысы келеді. Сондықтан, биоотынды және баламалы энергия көздерін дамыту көптеген елдердің басымдықтарының бірі болып табылады. Қазіргі уақытта жаңа ғылыми тәсілдерді пайдалану және оларды табиғи ресурстарды тиісті пайдаланумен біріктіру қажет, сол кезде технология қарапайым адамның өміріне әсер етуі мүмкін. Жаңа технологиялық жағдай университеттер, академиялық колледждер, зерттеу институттары, үкіметтік агенттіктер, үкіметтік емес ұйымдар мен адамдар, технологияны соңғы пайдаланушылар сияқты түрлі ұйымдар арасында тиімді үйлестіруді талап етеді. Бұл кітап биоотынмен байланысты соңғы ғылыми әдістер туралы жаңа ақпаратты беруге әрекет болып табылады. Интернетте биоотынның әр түрлі түрлеріне арналған көптеген зерттеу және шолу мақалалар бар. Бұл жетістіктерді бір шолу мақаласында түсіну қиын, сондықтан соңғы жетістіктерді ескере отырып, бір кітапқа бөлінген ақпаратты жинау қажет. Бұл кітапта әрбір тарау өз саласындағы сарапшылармен ұсынылған. Бұл кітапта биодизель, биометан, биоэтанол, биобутанол және биодорек өндірісі сияқты биоотынды өндіру әдістері жинақталған. Өндіріс әдістерінен басқа, олардың жаһандық биоотын өндірісіне арналған сценарийі, соңғы жетістіктері, қайта өңдеу, микробиологиялық метаболикалық инженерия және биоотын өндірісіндегі микроорганизмдердің рөлі жете толық қорытылды.

Бірлескен авторлардың барлық күш-жігерінің арқасында бұл кітап осы салада жұмыс істейтін барлық түлектерге, аспиранттар мен зерттеушілерге өте пайдалы болады. Редакция ынтымақтастық үшін барлық бірлескен авторларға алғыс білдіреді.

Қорытындылай келе, авторлар зерттеушілерден, студенттерден және оқырмандардан осы кітапты жақсарту және кеңейту жөнінде ұсыныстар беруді сұрайды.

Викаш Бабу
Ашиш Таплиял
Гириеш Кумар Патель

Викаш Бабу
Биотехнология кафедрасы, Graphic Era University, Дехрадун-248002, Үндістан

Гириеш Кумар Патель
Биотехнология кафедрасы, Graphic Era University, Дехрадун-248002, Үндістан

Ашиш Таплиял
Биотехнология кафедрасы, Graphic Era University, Дехрадун-248002, Үндістан
М.Д. Берни
Энергетикалық жоспарлаудың пәнаралық орталығы, Кампинас мемлекеттік университеті, УНИКАМП, Бразилия.

И.Л. Дорилео
Энергетикалық жоспарлаудың пәнаралық орталығы, Мату Гросу Федералдық университеті, УМФТ, Бразилия.
Ж.М. Прадо
LASEFI/DEA/FEA (Тамақ технологиясы университеті) / УНИКАМП (Кампинас мемлекеттік университеті), Р. Монтейру Лобато, 80, Кампинас, 13083-862, СП, Бразилия

Т. Фостер-Карнейро
LASEFI/DEA/FEA (Тамақ технологиясы университеті) / УНИКАМП (Кампинас мемлекеттік университеті), Р. Монтейру Лобато, 80, Кампинас, 13083-862, СП, Бразилия

М.А.А. Мейрелес
LASEFI/DEA/ FEA (Тамақ технологиясы университеті) / УНИКАМП (Кампинас мемлекеттік университеті), Р. Монтейру Лобато, 80, Кампинас, 13083-862, СП, Бразилия

Прамод Кумар
Биотехнология факультеті, Үнді Рурки технологиялық институты, Рурки-247667 (Үндістан)

Дивья Гупта
Биотехнология факультеті, Политехникалық Г.Б. Панта, Паури Гархвал колледжі, Уттаракханд-246001, Үндістан.

Аджит Сингх
Биотехнология факультеті, Политехникалық Г.Б. Панта, Паури Гархвал колледжі, Уттаракханд-246001, Үндістан.

Ашвани Шарма
Computer-Chemie-Centrum, Эрланген-Нюрнберг Университеті, Негельсбах көшесі 25, 91052, Эрланген, Германия.

Аншул Нигам
IPLS (переименован в BUILDER), Пондичерри Университеті, Пудучерри қаласы-605014, Индия.

Вирендра Кума
Геномика және интегративті биология институты, Молл Роуд, Дели-110007, Үндістан

Пурнима Дхалл
Геномика және интегративті биология институты, Молл Роуд, Дели-110007, Үндістан

Рита Кумар
Геномика және Шубхангини Шарма РКЛ, Intas Biopharmaceutical, Ахмедабад, Гуджарат, Үндістан

Рина
Геномика және интегративті биология институты, Молл Роуд, Дели-110007, Үндістан

Анил Кумар
Ұлттық иммунология институты, Нью-Дели, Үндістан.

Паллави Миттал
ITS парамедициналық мектебі, Газиабад, УП, Үндістан

А.С Пансвар
Биотехнология факультеті, Х.Н.Б. Гарвала атындағы университеті, Шринагар (Гарвал), Уттаракханд, Үндістан

Дж. Джугран
Биотехнология факультеті, Х.Н.Б. Гарвала атындағы университеті, Шринагар (Гархвал), Уттаракханд, Үндістан

Г.К Джоши
Биотехнология факультеті, Х.Н.Б. Гарвала атындағы университеті, Шринагар (Гархвал), Уттаракханд, Үндістан

Навнит Сингх Чаудхари
Биотехнология факультеті, сэр Падампата Сингхания (УСПС) Гарвала атындағы университеті, Удайпур-313001, Раджастхан, Үндістан

Мохаммад Дж. Тахедзарех
Инженерлік факультет, Бурое Университеті, Бурое, Швеция

Патрик Р. Леннартссон
Инженерлік факультет, Бурое Университеті, Бурое, Швеция Бірлескен авторлардың тізімі

Оливер Тайхерт
Lantmännen Agroetanol AB, Норкёпинг, Швеция

Хакан Нордхольм
Lantmännen Agroetanol AB, Норкёпинг, Швеция

Сапна Джайн
Биотехнология факультеті, Биомедициналық білім беру және зерттеулер институты, Мангалаятан Университеті, Алигарх-202145, Үндістан

Мукеш Кумар Йадав
Биотехнология факультеті, Биомедициналық білім беру және зерттеулер институты, Мангалайатан Университеті, Алигарх-202145, Үндістан

Аджай Кумар
Биотехнология факультеті, Биомедициналық білім беру және зерттеулер институты, Мангалайатан Университеті, Алигарх-202145, Үндістан

Комал Саксена
Биотехнология департаменті, Биомедициналық білім беру және зерттеулер институты, Мангалайатан Университеті, Алигарх-202145, Уттар-Прадеш, Үндістан.

Авинаш Кумар Шарма
Биотехнология департаменті, Биомедициналық білім беру және зерттеулер институты, Мангалайатан Университеті, Алигарх-202145, Уттар-Прадеш, Үндістан.

Ашиш Дип Гупта
Биотехнология департаменті, Биомедициналық білім беру және зерттеулер институты, Мангалайатан Университеті, Алигарх-202145, Уттар-Прадеш, Үндістан.

Лалит Агравал
СНПИ, Ұлттық ботаникалық зерттеу институты, Рана Пратап Марг, Лакхнау, 226 001, Уттар-Прадеш, Үндістан.

Сумита Шривастав
Физика факультеті, дипломнан кейінгі білім беру мемлекеттік институты, Уттаркаши, Уттаракханд

Прашант Анвал
Биотехнология факультеті, Graphic Era University, Дехрадун, Уттаракханд

Трибхуван Чандра
Биотехнология факультеті, Graphic Era University, Дехрадун, Уттаракханд

Ручика Гойал
Биотехнология факультеті, Graphic Era University, Дехрадун-248002, Үндістан интегративті биология институты, Молл Роуд, Дели-110007, Үндістан

Кіріспе: биоотын

Прамод Кумар1 и Викаш Бабу2,*
1 Биотехнология факультеті, Үнді Рурки технологиялық институты, Рурки-247667 (Үндістан)
2 Биотехнология факультеті, Graphic Era University, Дехрадун-248002

От ашылғаннан бастап биоотын бұрыннан және кеңінен қолданылды. Көп жылдан бері қатты түрдегі ағаш биоотын үшін шикізат ретінде және негізінен тамақ дайындау және жылыту үшін пайдаланып келеді.

Кейінірек эволюцияланған биоотын түрі сұйық май пайда болды,ол күн сайын үйлер мен жолдарды жарықтандыру үшін пайдаланылды. Осы мақсатта пайдаланылған биоотынның ежелгі түрлерінің бірі-зәйтүн және кит майы; оны негізінен өсімдіктер мен жануарлардан алып, керосинді алмастырғанға дейін өте ұзақ уақыт бойы пайдаланды [1, 2]. Сонымен қатар, он сегізінші ғасырдың соңынан биоотынның басқа түрлері басым бола бастады; этанол кеңінен қолданылуына байланысты, әсіресе көлік секторында кеңінен қолданылатын биоотын түрлерінің бірі болып табылады [3]. Жүгеріден алынған этанол алғаш рет тасымалдау үшін, негізінен автомобильдер үшін қолданылған. Кейіннен биоотынды алу көздері ретінде жержаңғақ, сора, астық және картоп сияқты бірнеше басқа азықтық дақылдар қолданылды. [4]. Кейінірек жиырмасыншы ғасырда пайда болған биодизель биоотын түрін ашты[5]. Қазіргі уақытта бұл екі класс биоотынның ең ірі пайдаланылатын түрлері болып табылады. Жиырмасыншы ғасыр зерттеу кезеңі болды және пайдаланылатын ресурстар қорына байланысты алаңдаушылық маңызды мәселе болған жоқ.

Алайда, халықтың өсуі мен урбанизацияның арқасында энергетикалық шешімді іздеу аса маңызды сала болды. Энергетикаға негізгі үлес көлік, индустриялық және ауыл шаруашылығы секторларынан күтіледі

Отынның қазбалы түрлері барлық қажеттілікті қанағаттандыру үшін негізгі көздер болып табылады, бірақ үнемі өсіп келе жатқан сұраныс пен отынның осындай түрлерінің шектеулі қоры бізді жаңартылатын және тұрақты энергия өндірісі үшін баламалы тәсілдерді пайдалануға мәжбүр етеді [6]. Сондықтан, биоотын осы проблеманың тамаша шешімдерінің бірі болып саналады. Жақында табиғи өсіру орындарынан шығарылған немесе тірі организмдердің жанама өнімі болып табылатын биологиялық материалдан алынған отын жер қабатының астында миллион жыл бойы көмілген және жоғары қысым мен температураның әсерінен отын түріне айналған қазбалы отыннан алынған өнімдерге қарағанда биоотын ретінде жіктеледі. Жаңартылатын және жетілдіру мен әзірлеудің зор мүмкіндіктеріне байланысты биоотын қазбалы отынның шектеулі және локализацияланған қолжетімділігімен салыстырғанда энергияның перспективалы көзіне айналуда. Сонымен қатар, биоотын шетелдік энергия көздеріне тәуелділікті шешу, сондай-ақ экологиялық проблемаларды шешу үшін қолайлы болуы мүмкін. Биоотынның энергия көздерінде үлкен жасырын әлеует бар, әсіресе ол ауыл шаруашылығын тиімді жүргізумен және ғылыми қолданумен ұштасқан кезде, бұл адамзатты азық-түлік талшығы мен энергиясы үшін қажетті түрлі шикізатпен жабдықтауға мүмкіндік береді [7]. Әдетте биоотын деп аталатын биомассадан алуға болатын отынның бірнеше түрі бар және этанол, метанол немесе биодизель және метан және сутегі сияқты газ тәрізді отынның сұйық түрлерін қамтиды. Шикізатты қолдану мен пайдалануға байланысты биоотынды екі кезеңге бөлуге болады: бірінші буын және екінші буын биоотыны [8]. Бірінші ұрпақ биоотынының ең көп таралған түрлері-этанол, майлы қышқылдың метил эфирі (МЭЖК немесе биодизель) және таза өсімдік майы (ЧРМ). Әлемде пайдаланылатын биоотынның ең көп таралған түрі биоэтанол болып табылады, оның әлемдік өндірісінің көлемі 2000 жылы 17 мың млн. литрден 2008 жылы 68 мың млн. литрге дейін ұлғайды. [9, 10]. Этанол өндірісі үшін шикізаттың негізгі түрлері-қант қамысы, бидай, қант қызылшасы, рапс, соя және пальма майы [11]. Этанолдың әлемдік өндірісінің басым бөлігі негізгі шикізат ретінде жүгеріні немесе қант қамысын пайдаланатын Құрама Штаттар мен Бразилияға келеді, ал Еуропа оны картоп, бидай немесе қант қызылшасынан шығарады. Биодизельге келетін болсақ, негізгі өндіруші - Еуропа, онда көшбасшы Германия болып табылады, оның өндірісі елдің отынға деген қажеттілігінің 3% - ын қанағаттандырады [12]. Рапс кеңінен қолданылатын шикізат ретінде пайдаланылады, шамамен 70% еуропалық биодизель өндірісі, одан кейін соя, шамамен 17%

өндіріс.

Өнімнің аз көлемі күнбағыс және пальма майынан алынады [13]. Таза өсімдік майы биоотынның салыстырмалы жаңа ресурсы болып табылады және соңғы уақытта ол ерте шектеулі жергілікті өндіріспен байланысты үлкен маңызға ие болып жатыр. Осы түрдің негізгі сипаттамалары: бірінші экономикалық құндылығы және екінші гектар өніме байланысты жоғары өнім алу мүмкіндігі болып табылады.

Бұл қасиеттер оны дамушы елдердің нарықтарына жарамды етеді. Жақсы мысал Малайзия мен Индонезия сияқты елдер, олардың Еуропа мен Солтүстік Америка елдерімен салыстырғанда, жұмыс күші мен өндіріс құны төмен болып табылады.Соңғы уақытта осы елдерден келетін импортқа мән берілді [14]. CO2 шығарындыларын шектеуі және ішкі энергетикалық қауіпсіздікті қамтамасыз етуі бірінші буын биоотынының негізгі артықшылықтары болып табылады.

Дегенмен, шикізаттың болуы, биоәртүрлілікке қолайсыз әсер ету және ауыл шаруашылығы алқаптары үшін бәсекелестік негізгі кедергілер болып табылады. Бұдан басқа, бірінші буын биоотынына байланысты негізгі проблемалар олар өндірілетін ресурстардың тұрақтылығы, сондай-ақ олардың азық-түлік мәдениеті үшін тікелей бәсекелестігі және экожүйелерге байланысты экологиялық қатерлер болып табылады. Қазіргі уақытта биоотынға қатысты жақсы негізделген талдау бар, оған сәйкес парниктік газдар шығарындыларын азайтуы және шығарындыларының таза өмірлік циклін (ПГ) ескере отырып, олар өте тиімді болуы тиіс, олар сөзсіз, әлеуметтік және экологиялық тұрақтылық өлшемдеріне сәйкес келуі тиіс.

Қант қамысынан жасалған биоэтанолды қоспағанда, бірінші буындағы биоотынның бірде-бірі болашақ көлік отыны үшін тиімді болып табылмайды. Бұл проблемалардың барлығы екінші буын биоотын деп аталатын биоотын өндірісінің келесі сатысын тудырды [15]. Шикізатты және өсіру технологиясын таңдаудың арқасында екінші буын биоотын қалдықтарды және тасталған жерлерді пайдалану сияқты үлкен артықшылықтарға ие, сондықтан биоотынның екінші ұрпағы биоотын өндірісінде үнемділік, әлеуметтік және экологиялық критерийлерді қанағаттандыра алады және соны қолдану үшін орасан зор жол салады.

Бірақ екінші буындағы биоотынды ақталмаған пайдалану әдеттегі азық-түлік дақылдарының сұранысына және ресурстардың тұрақсыздығына әсер етуі мүмкін.

Сондықтан, оларды пайдалану үшін кейбір бақылау көрсеткіштерін белгілеу өте маңызды, мысалы, ең төменгі өмірлік цикл ішінде ПГ қысқарту, жер пайдаланудағы өзгерістер және әлеуметтік және экономикалық стандарттарды ескере отырып, қатаң шектеулер қойылуы тиіс. Күріш қауызы, жүгері ұны, ағаш өңдеу үгінділері мен қалдықтары, күнжара қант қамысы және т. б. сияқты ауыл шаруашылығының биоөнімдерінен алынуы мүмкін лигноцеллюлоза материалы бар шикізатты, тағамдық емес биомассаны пайдалануға арналған өлшемдер бірнеше стратегиялық жолды қолдану арқылы екінші ұрпақ биоотынында жақсы ескеріледі.[16]. АҚШ-тың Қоршаған ортаны қорғау жөніндегі агенттігінің (EPA) 2009 жылғы есебіне сәйкес (қоршаған ортаны қорғау жөніндегі агенттік) целлюлозды этанол Бразилияның қант қамыстарынан жасалған биоэтанолдан басқа, бірінші буындағы кез келген биоотынға қарағанда анағұрлым перспективалы болып табылады. Бұдан басқа, қалдықтар мен шламдағы органикалық заттардың жоғары құрамында көмірсулар мен белоктардың жоғары жеткілікті үлесінің болуына байланысты бастапқы шикізат ретінде пайдалану үшін жақсы әлеуетке ие.

Анаэробты тұнбаны қолдану биоэнергия өндірісі үшін өте пайдалы [17]. Қалдықтарды қайта өңдеудегі шағын модификация қосымша экономикалық артықшылықтары бар сірке қышқылы және туыстық органикалық қышқылдар сияқты басқа қосылыстарды бере алады [18]. Сірке қышқылы және органикалық қышқыл биоотын мен химиялық заттардың әртүрлі түрлерін өндіретін микробтардың бірнеше түрлерінің өсуі үшін көміртегі көздері ретінде әрекет ететін өте маңызды өнеркәсіптік аралық заттар.

Осы көздерден басқа, микробтық инженерия саласындағы соңғы прогрестің арқасында балдырлардан алынған шикізат биоотын өндірісі үшін айтарлықтай әлеуетті көрсетеді [19]. Балдырлардың өсу жағдайларының жан-жақты сипатына байланысты, ол тұзды су, сарқынды сулар, жағалаудағы теңіз суы және ұңғымасыз жерлер сияқты қоршаған ортаның кез келген қатал жағдайларында өсу арқасында ол зор әлеуетке ие [20]. Сонымен қатар, балдырлар биомассасы әсіресе биодизель өндіру үшін қажетті липидтердің жоғары шығуын алу үшін қолайлы [21]. Балдырлар шикізатының өндірісі әдеттегі азық-түлік дақылдарының сұранысына әлсіз әсер ететіндіктен, бұл оны биоотын өндірісі үшін неғұрлым жарамды етеді. Тұтастай алғанда, шикізат көздерін, жердің қол жетімділігін, жұмыс күшін, әлеуметтік-экономикалық жағдайларды және биоотынның қолайлы түрін таңдауды ескере отыратын, нақты қолдануды қамтитын жиынтық әдіс

отынға деген қажеттілікті тұрақты қанағаттандыра алатын зор мүмкіндікке ие.

1.1 Биоотын өндірісінің және экономикасының жаһандық сценарийі

Қазіргі уақытта биоотынға қатысты энергетикалық шешімдер негізінде жатқан мүмкіндіктер бүкіл әлемнің назарын тартады және экологиялық қауіпсіз тәсілді пайдалану жолымен қазбалы отынға деген тәуелділікті қысқарту бірнеше үкіметтердің саясаттында айқын нысан болды. Биоотынды жылжытумен айналысатын жетекші елдердің кейбірі-Құрама Штаттар, Бразилия, ЕО қатысушы елдері, Канада, Қытай және Үндістан. АҚШ үкіметі келесі он жыл ішінде биоэнергияны үш есе арттыруға шығатыны жайлы, биоотын бойынша ең амбициялық болжамдардың бірін жасады [22]. "Биоотын" деп аталатын екі негізгі тауарды: биоэтанол және биодизель құрайды. Биоэтанол өндірісі үшін негізінен қант, жүгері, соя, бидай және күнбағыс, ятрофа, өсімдік майы, пальма шикізаттары қолданылады, ал рапс және соя биодизель үшін шикізат болып табылады. Биоэтанол бензинді ауыстыруға қабілетті биоотынның ең перспективалы түрі болып табылады және қазіргі уақытта көптеген үкіметтердің биоотынды пайдалану жөніндегі саясатының бір бөлігі болып табылады, Бұл Бразилия сияқты кейбір ірі елдерде байқалады, міндетті түрде елде 22% биоэтанол, бірнеше АҚШ штаттарында және Қытайда 10% құрайды. Бұдан басқа, құрамында су бар биоэтанол (4% суымен 96% биоэтанол) осы елдерде кеңінен қолданылады [23]. 2007 жылғы энергетикалық тәуелсіздік пен қауіпсіздік туралы АҚШ Заңына сәйкес 2022 жылға қарай биоэтанол мен биоотынның басқа да түрлерінен жаңартылатын энергия үлесі жыл сайын 36 млрд.галлонға дейін ұлғаяды деп көзделген. Сонымен қатар, АҚШ АООС қазіргі уақытта ауа тазалығы туралы заңға түзетулерге байланысты этанолдың 10%-ын араластыруға рұқсат береді. Осы саясаттың әсері АҚШ нарығында жүгеріден этанол өндірісін ұлғайту түрінде көрінеді[24]. Этанолды өндіру және пайдалану үшін әзірленген саясаттың әсері соңғы екі онжылдықта биоотынмен байланысты салықтар, тарифтер және ауыл шаруашылығы секторының кредиттік әсерлері мониторингі нәтижесінде алынатын әлеуметтік шығындар мен пайдаға қатысты байқалатын оң нәтижелер беріп жатыр [25]. Бұл 1995-2008 жылдар аралығында алынған деректерді талдау бойынша галлон үшін 14 цент орташа бағаның төмендеуі түрінде көрінеді. [26]. Мұндай саясат ауыл шаруашылығы және энергетикалық нарықтар арасындағы байланысты көрсетеді, бұл мұнайдың жоғары бағасы мен жүгерінің жоғары түсімінен этанолдың міндетті көлемінен асып түсу түрінде көрінеді [24]. Сан-Паулудың ауыл шаруашылығы басқармасы 2012 жылы этанолдың жалпы өндірісі 25,5 млрд.литр болады деп болжады. Осыған байланысты 2011 жылы 21,1 млрд. литр өндірістің жалпы көлемі жүргізілді, бұл көптеген себептер бойынша туындаған дағдарыстық фазаға қарамастан, әлемдік биоотынның жалпы көлемінің шамамен 24,9 пайызын құрайды [27, 28]. Бразилия қант қамысын субсидиясыз шикізат ретінде пайдаланумен биоэтанолды табысты коммерциялайды және бәсекеге қабілетті нарық құрудың мысалы болып табылады

[29сонымен қатар, Бразилия биоэтанолдың ірі экспорттаушысы және АҚШ-тан кейінгі көлемі бойынша екінші өндіруші болып табылады. Еуропалық Одақ-бұл 2015 жылға қарай бес пайыз үлесімен және 2020 жылға қарай одан әрі өсуімен он пайызға дейін биоотын бойынша болжамды іске асыратын көлемі бойынша үшінші биоотын өндірушісі[30]. EU2009 директивасында биоотынды тұтыну мен өндіруді сәйкестендіру және оны тұрақты сала ету үшін тікелей байланыс бар [31]. Бұдан басқа, ЕО шикізатына баға қысымын төмендету үшін шикізаттың немесе биоотынның 30 пайызына импорттың басымдығын белгілей отырып, ЕО қауіпсіз жолды таңдады. 2012 жылы күтілетін биоотын өндірісі үшін ЕО 10,3 млн.тонна қант қызылшасы мен 9,7 млн. тонна өсімдік майы мен жануар майын талап етеді. Биоэтанол бойынша, АҚШ-пен және Бразилиямен салыстыра отырып, ЕО тек екінші дәрежелі өндіруші болып табылады және оның үлесіне автомобиль көлігі секторындағы биоотын нарығының 28 пайызы келеді [32]. Биодизель бойынша ЕО нарықтың 60 пайызымен ірі өндіруші болып табылады [33]. Еуропалық Одақта Германия биоотынның ірі өндірушісі болып табылады, ал Франция көлемі бойынша екінші өндіруші болып табылады [34]. Франция сондай-ақ 2015 жылға қарай биоотынның 10 пайызына жетуге амбициялық мақсат қойды [35]. Канада үшін жаңартылатын отынның міндетті мазмұны 2008 жылғы Федералдық заңнаманың ұсыныстарына сәйкес 2010 жылға қарай 5 пайызға дейін төмендетілді [36]. Сонымен қатар, федералдық мандат бойынша 2011 жылға қарай дизельде екі пайыздық қалпына келтірілетін ұстауды талап ететін заң енгізілді. Биоэтанол өндірісіне келер болсақ, Канада жылына 2 млрд. литрге жетті [37], Канадада биоэтанол өндірісі үшін негізгі шикізат жүгері және бидай болып табылады, биодизель көбінесе каноладан жасалады [38]. Канадада сондай-ақ биодизель импортын ұлт үшін қолайлы 6,5 пайыз және жалпы жеңілдік тарифі бойынша үш пайызға субсидиялады [36]. Биоэтанолды энергияға балама ету үшін бұрын

қабылданған саясат енді этанол өндірісінің ақылға қонымды өсуі және оның тұрақтылығы түрінде көрінеді. Бірақ қысқа мерзімді және орта мерзімді перспективада биоотын өндірісінің шектеулі болуына байланысты таяу болашақта Канада этанол өндірісіндегі негізгі ойыншысы бола алмайды. Қытай да 2020 жылға қарай этанолды 10 пайызға дейін араластыру талабын қабылдады. Екінші буын биоотын өндірісі үшін астық емес дақылдардан шикізатты пайдалану саясатымен, бес қытайлық Хэйлунцзян, Цзилин, Ляонин, Аньхой және Хэнань провинциялары осы талап бойынша жұмыс істеп жатыр [39]. Қытайда этанол өндіретін бес зауыт бар, олардың төртеуі астық шикізатын (жүгері және бидай) пайдаланады, ал екіншісі маниок түйнегін пайдаланады. Астықтан этанол өндірісі 2 103 млн. литрді құрады, ал маниокадан өндіру 152 млн.литрді құрады. Екінші жағынан, Қытайда биодизель өндірісі 3 408 млн. литрге бағаланады, онда негізгі пайдаланылатын бастапқы материалдар пайдаланылған / өңделген ас үй майы және күнжарғыш қалдықтары болып табылады [40]. Үндістан 2012 жылға арналған биоотынды отынмен араластыру туралы (шамамен 2%) талаптарға қол жеткізу үшін жеткілікті күтілетін биоэтанол мөлшерін өндіреді. Ятрофа өсімдігінен биодизель өндірісі қазіргі уақытта елеусіз. 2009 жылы Үндістан Үкіметі бекіткен биоотын саласындағы ұлттық саясатқа сәйкес 12-ші бес жылдық жоспардың (2017 жыл) соңына қарай биоотынның 20 пайызын қазбалы отынмен араластыру ұсынылды. Биоэтанолдың 5%-ын қосу туралы қолданыстағы талаптар соңғы үш жыл ішінде қанттың артық өндірісіне тікелей тәуелді болып тұр, ал биодизель өндірісі үшін қолайлы шикізаттың болмауына байланысты биодизельді 20 пайызға ауыстыруға қол жеткізу мүмкін емес. 2011-12 жылдары биодизельге 5% биоотын қосу туралы талап қажеттілігін қанағаттандыру үшін 3,42 млн. гектар жерден 3,21 млн. тонна биодизель талап етіледі [41]. Бір гектардан 2,5 тонна ятрофаның орташа өнімі 30 пайыз биодизель алу үшін коэффициенті бар неғұрлым перспективалы шикізат болып саналады. Мұндай көрсеткіштерде 2017 жылға қарай араластыру туралы талапты қолдау үшін (20 пайыз) 18,6 млн.га көлемінде ятрофаны өсіру талап етіледі. Бұдан басқа, биомассадан, әсіресе желілік сапа энергиясынан энергия өндіру 10 000 МВт артық күнжара қант, мұнай-химия, ликер-арақ зауыты, күріш зауыты, қант зауыты және тоқыма фабрикасының отын зауыттарына пайдаланған кезде 31 000 МВт болжанған деңгейде жақсы жұмыс істейді.

Үндістан биоотынның тұрақты нарығы жолында 2012 жылы этанол өндірісінің 29 пайызға болжанып отырған өсуіне және белгілі бір прогреске қанттың неғұрлым жоғары өндірісінің каскадтық нәтижесі есебінен және онымен байланысты патоктардың неғұрлым жоғары өндірісі есебінен жетеді [41].

Қолданылған әдебиет

1. A. Arsuf and V. Sussman, "The Samaritan Oil Lamps from Apolonia-Arsuf" T.A. 10, pp.71-96, 1983.
2. L.S. Russell, *A Heritage of Light: Lamps and Lighting in the Early Canadian Home,* University of Toronto Press, 2003.
3. N.A. Otto, Apparatus for heating the ignition tube of gas motor engines, US patent 388301, Assigned to N.A. Otto, August 21, 1888.
4. Ford Predicts Fuel from Vegetation, *New York Times*, Sept. 20, p. 24, 1925.
5. M. Fangrui and M.A. Hanna, *Bioresource Technology*, 70, 1-15, 1999.
6. B. Kamm, P.R. Gruber and M. Kamm, *Biorefinery industrial processes and products. Status and future direction*, vols. 1. Weinheim, Wiley-Vch Gmbh and Co KGaA; 2006.
7. C.V. Stevens and R. Verhe, *Renewable bib resources scope and modification for nonfood application,* Chichester, John Wiley and Sons Ltd, 2004.
8. S.N. Naik, V.V. Goud, P.K. Rout and A.K. Dalai, *Renewable and Sustainable Energy Reviews,* Vol. 14, p. 578-597, 2010.
9. M. Balat, *Energy Exploration and Exploitation,* Vol. 25, p. 195-218, 2007.
10. Biofuels Platform, Production of Biofuel in the EU. Biofuels Platform, Lausanne. http: / / www.biofuels-platform.ch/en/infos/eu-bioethanol.php.
2010.
11. M. Balat, and H. Balat, *Applied Energy* Vol. 86, p. 2273-2282, 2009.
12. Status Report Biodiesel, Biodiesel Production and Marketing in Germany 2005, Union for the Promotion of Oil and Protein Plant, Berlin, Germany 2005.
13. Biofuels Annual, EU Annual Biofuels Report, Global Agriculture Information Network, GAIN Report Number:NL0019, 2010.
14. S.H. Gay, M. Mueller and F. Santuccio, Analysing the implication of the EU 20-10-20 targets for world vegetable oil production, paper presented in '07th EAAE Seminar" Modelling of Agricultural and Rural Development Policies". Sevilla, Spain, January 29th -February 1st, 2008.
15. E.H.S. Ralph, W. Mabee, J.N. Saddler and M. Taylor, *Bioresource Technology,* Vol. 101, p. 1570-1580, 2010.
16. G. Chaudhary, L.K. Singh, and S. Ghosh, *Bioresource Technology.* Vol. 124,
p. 111-118, 2012.
17. Y. Chen, J.J. Cheng and K.S. Creamer, *Bioresource Technology.* Vol. 99, p. 4044-4064, 2008.
18. H. Rughoonundun, C. Granda, R. Mohee and M.T. Holtzapple, *Waste Management.* Vol. 30, p. 1614-1621, 2010.
19. P. M. Schenk, S.R. Thomas-Hall, E. Stephens, U.C. Marx, J.H. Mussgnug, C. Posten, O. Kruse and B. Hankamer, *Bioenergy Research*, Vol. 1, Issue 1, 20-43, 2008.
20. A. Singh, P.S. Nigam and J.D. Murphya, *Bioresource Technology,* Vol. 102, Issue
1, p. 10-16, 2011.
21. L. Yanqn, M. Horsman, N. Wu, C. Lan and N. D. Calero, *Biotechnology Progress* Vol. 24, p. 815-820, 2008.
22. M.F. Demirbas and M. Balat, *Energy Conversion and Management*, Vol. 47, p. 2371-2381, 2006.
23. W.D. Walls, F. Rusco and M. Kendix, *Energy Policy*, Vol. 39, p. 3999-4006, 2011.
24. W. Thompson, S. Meyer and P. Westhoff, *Energy Policy*, Vol. 37 Issue 2, p. 745-749, 2009.
25. M.S. Luchansky and J. Monks, *Energy Economics*, Vol. 31, p 403-410, 2009.
26. X. Du and D.J. Hayes, *Energy Policy*, Vol. 37, Issue 8, p. 3227-3234. 2009.
27. Renewable Fuels Association, Accelerating industry innovation: 2012, ethanol industry outlook. In: Renewable Fuels Association, http: / / ethanolrfa.3cdn. net/ d4ad995ffb7ae8 fbfe_1vm62ypzd.pdf. 2012.
28. R. Colitt and S. Nielsen (2012-03-13). "Brazil Ethanol Drive Falters on Domestic Supply Shortage". *Bloomberg Businessweek.* Retrieved 2012-03-22.
29. S. Macrelli, J Mogensen and G. Zacchi, *Biotechnology for Biofuels,* 5:22, 2012.
30. Directive 2009/28/EC of the European Parliament and of the Council of 23 April 2009 on the promotion of the use of energy from renewable sources and amending and subsequently repealing Directives 2001/77/EC and 2003/30/EC.
31. P. Genovesi, *Current Opinion in Environmental Sustainability,* Vol. 3, Issues 1-2, p. 66-70, 2011.

32. EU-27 Biofuel Annual. EU biofuel annual 2012.
33. R. Steenblik, BIOFUELS - AT WHAT COST? Government support for ethanol and biodiesel in selected OECD countries, The Global Subsidies Initiative (GSI) of the International Institute for Sustainable Development (IISD), Geneva, Switzerland, 2007.
34. R. Brand, Networks in renewable energy policies in Germany and France, Berlin conference on the human dimension of global environmental change: greening of policies—policy integration and interlinkages, Berlin, 3-4 December, 2004.
35. European Commission (EC). Green Paper, "A European strategy for sustainable, competitive and secure energy". Brussels, March 8, 2006.
36. Global Subsidies Initiative (GSI-2009), Biofuels-At What Cost? Government support for ethanol and biodiesel in Canada. Available online at: http://www. globalsubsidies.org/files/assets/oecdbiofuels.pdf, verified May 10th 2011.
37. Growing beyond oil delivering our energy future, a report card on the Canadian renewable fuels industry, Canadian renewable fuel association, November 2010.
38. GAIN (Global Agriculture Information Network) report number CA0023, Canada Biofuel Annual 7/13/2010.
39. C.A. Tisdell, Working Paper - "The Production of Biofuels: Welfare and Environmental Consequences for Asia 2009".
40. GAIN (Global Agriculture Information Network) report number 12044, China-Peoples republic of Biofuel Annual 07/09/2012.

2 Биоотын өндірісіндегі жетістіктер

1 Энергетикалық жоспарлаудың пәнаралық орталығы, Кампинас мемлекеттік университеті - УНИКАМП, Бразилия. mberni@unicamp.br
2 Энергетикалық жоспарлаудың пәнаралық орталығы, Мату-Гросу федералды университеті - УФМТ, Бразилия.
3 LASEFI/DEA/FEA (Азық-түлік инженерия мектебі) / УНИКАМП (Кампинас университеті), Р. Монтейру Лобато, 80, Кампинас, 13083–862, SP, Бразилия

Қысқаша мазмұндама

Биоотынды дамытудың негізгі қозғаушы күштері мұнайдың әлемдік бағасының тұрақсыздығы, энергиямен жабдықтау сенімділігі, жаһандық жылыну және ауыл шаруашылығы үшін жаңа мүмкіндіктер жасау болып табылады. Көлік үшін биоотынның коммерциялық өндірісіне қызығушылық 1970-ші жылдардың ортасында, қант қамысы (Бразилия) мен жүгеріден (АҚШ) көлік отыны үшін пайдаланылуы тиіс биоотынның үлесін айқындайтын отынға қосу туралы талапты ескере отырып, этанол шығара бастаған кезде қайта басталды. Қазіргі уақытта 50-ден астам ел отынға қосу туралы талаптар қабылдады. Алайда, биоотын әлі де қазба отынымен салыстырғанда аз таныстырылған. Бұл тарауда бірінші, екінші және үшінші ұрпақтың биоотын өндірісіндегі жетістіктері, негізінен қант пен крахмалдан жасалған этанол, қарапайым биодизель, биогаз және биометан, целлюлозды этанол, синтез-газ, пиролиз және гидротермалды процесс жолымен сондай-ақ сутегі жолымен биомай, биоөңдеу тұжырымдамасы талқыланады.

Биоотынға арналған биомассаны өндіру және биоотынның болашақ даму үрдістері де осы тарауда талқыланады.

***Түйін сөздер*:** Биодизель, биоотын, биогаз, биомасса, биомай, этанол, сутегі

2.1 Кіріспе

Мұнайға деген әлемдік бағаның тұрақсыздығы, энергиямен жабдықтау қауіпсіздігі, жаһандық жылыну және ауыл шаруашылығы үшін жаңа мүмкіндіктер жасауға байланысты проблемалар таза, орнықты және қазбалы отынмен бәсекеге қабілетті бола алатын энергия көздерін іздестіруді ынталандырады. Бұл тұрақты энергетикалық матрицаны қамтамасыз ету үшін энергияның ең перспективалы түрлерінің бірі болып табылатын биоотынды дамытудың негізгі қозғаушы күші [1,2]. Биоэтанол жүгеріден алынған кезде 19-ғасырдың соңында биоотынды шығара бастады, ал бірінші Rudolf Diesel қозғалтқышы жержаңғақ майда жұмыс істеді. 1940 жылға дейін биоотын өміршең көлік отыны болып саналды, бірақ қазба отынына бағаның құлдырауы олардың одан әрі дамуын тоқтатты. Көлік үшін биоотынның коммерциялық өндірісіне қызығушылық 1970-ші жылдардың ортасында, этанолды Бразилиядағы қант қамысынан, содан кейін Құрама Штаттардағы жүгеріден шығара бастаған кезде қайта өсті. Әлемнің көптеген аймақтарында биоотын өндірісінің ең жылдам өсуі соңғы 10 жылда өршіл мемлекеттік саясаттың қолдауымен болды. Энергетикалық қауіпсіздік және тұрақты ауыл шаруашылығы мәселелерінен басқа, көлік секторындағы CO_2 шығарындыларын азайту, биоотынды ары қарай дамытуға аса маңызды себеп болды.

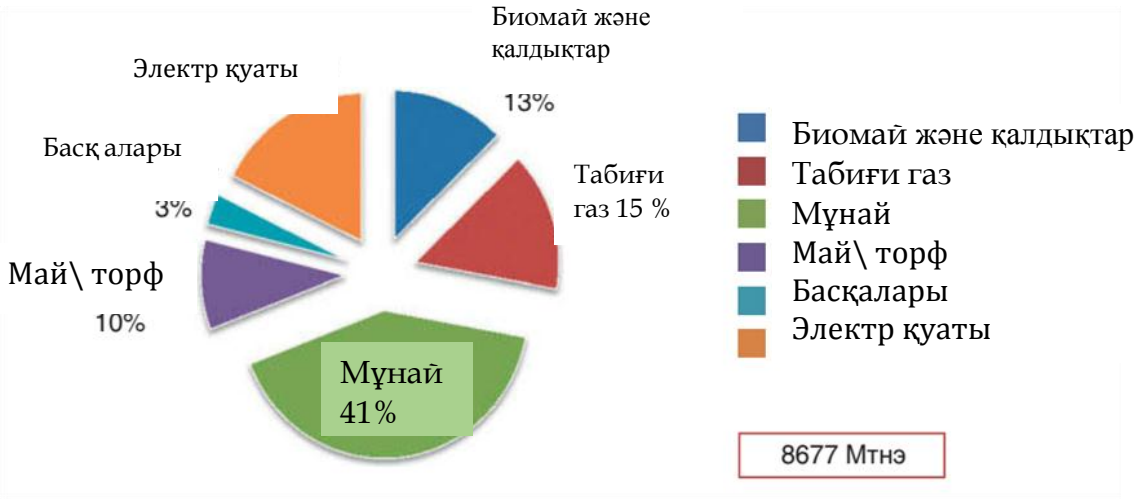
Ең көп таралған қолдау шараларының бірі автомобиль отынында пайдаланылуы тиіс биоотынның үлесін айқындайтын және салық жеңілдіктері сияқты басқа шаралармен жиі үйлесетін талап болып табылады [3]. 50 - ден астам ел қоспалар туралы қаулылар немесе талаптар қабылдады және тағы бірнеше ел болашақ жылдарға биоотынға квота жариялады [4,5]. Сондықтан биоотын қазба отынының баламалары арасында үлкен мәнге ие болуда. Дегенмен, биоотын қазбалы отынмен салыстырғанда әлі де аз ұсынылған

(сур. 2.1). Олардың ірі ауқымды өндірісі түпкі нәтижесінде түпкілікті ормандар санының қысқаруы немесе жер пайдалану нәтижесінде ауыл шаруашылығы тауарларының бағасының өсуі сияқты олармен байланысты кез келген теріс салдарларды жеңілдету үшін өнімділіктің артуына

байланысты.

Осыған орай екінші және үшінші ұрпақтың биоотынын әзірлеу бойынша дүниежүзілік технологиялық жарыс өтуде, оны қолдаудың негізгі бағдарламаларын Құрама Штаттар (АҚШ) және Еуропалық Одақ (ЕО) жүзеге асыруда.

Биоотынды жаңартылатын биомассаның көздерінен алады. Күн сәулесін химиялық энергияға түрлендіру планетада өмір сүру үшін ең маңызды процестердің бірі болып табылады. Күн энергиясын өсімдік өндіруге жауапты химиялық энергияға айналдыру процесі O_2тұтынуды және CO_2 өндірісін және өсімдік ресурстарын қамтиды. "Биомасса" термині биоэнергияны өндіру үшін пайдаланылатын өсімдік ресурстарының атауы үшін пайдаланылады.



Сурет 2.1 2010 жылғы энергия көздерінің пайызы. МЭА материалдар бойынша [6].

Биомассаның негізгі көздері орман, ауыл шаруашылығы дақылдары және агроөндіріс және мал шаруашылығы нәтижесінде алынған қалдықтар болып табылады. Биомасса заманауи немесе дәстүрлі, оның шығу тегі мен өңдеу түріне байланысты жіктеледі. Дәстүрлі биомасса тұрақсыз басқару ресурстарын және әдістерді пайдалану кезінде энергия өндірумен байланысты.Олар ластаушы заттар шығарындыларының төмен тиімділігімен және ластаушы заттар шығарындыларының жоғары деңгейімен сипатталады. Қазіргі заманғы биомасса өндіріс және конверсия процестерінің жоғары тиімділігіне кепілдік беретін және өсімдік майларынан, ағаш материалдарынан, өнеркәсіптік және коммуналдық қалдықтардан және т. б. жоғары сапалы биоотынды алуды қамтамасыз ететін технологияларды пайдалана отырып, дұрыс басқару жолымен алынады [7]. Биомасса адамзат пайдаланатын ең көне энергетикалық ресурстардың бірі болып табылады. Нақты деректер жоқ болғанымен, бағалаулар бойынша, әлем халқының үштен бірі энергияның негізгі көзі ретінде дәстүрлі биомассаға (ағаш, ауыл шаруашылығы, мал шаруашылығы және орман шаруашылығы, басқа да көздер арасында) тәуелді, сондықтан биомассаны тұтынудың 90% - ға жуығы-дәстүрлі биомасса.

Африканың, Азияның және Латын Америкасының кейбір аймақтарында отбасылар өздерінің энергетикалық қажеттіліктерін қанағаттандыру, негізінен тамақ дайындау үшін дәстүрлі биомассаны пайдаланады. Бұл жағдайларда биомассаны пайдалану әдетте тиімсіз, бұл табиғи ресурстардың құнсыздануына алып келеді және тамақ дайындауға арналған құрылғыларды пайдаланатын адамдардың денсаулығына зиян келтіреді. Осы түр ұсынатын энергия қызметтерінің сапасы әдетте төмен және отынды жинау және тасымалдау жөніндегі жұмыстар еңбекті қажетсінетін болып табылады.

Бұл жұмыстарды әдетте әйелдер мен балалар орындайды. Бұдан басқа, дәстүрлі биомассаның көздерінен отын өндіру жергілікті экожүйеге және парниктік газдардың таза шығарындыларына (ПГ) жүктемені арттыра отырып, ағашсыздандыру проблемасын қиындатуы мүмкін. Осы кемшіліктерге қарамастан, миллиардтаған адамдар әлі де өздерінің энергетикалық қажеттіліктерін қанағаттандыру үшін дәстүрлі биомассалар көздерін пайдаланады,өйткені олар қолжетімді және арзан.

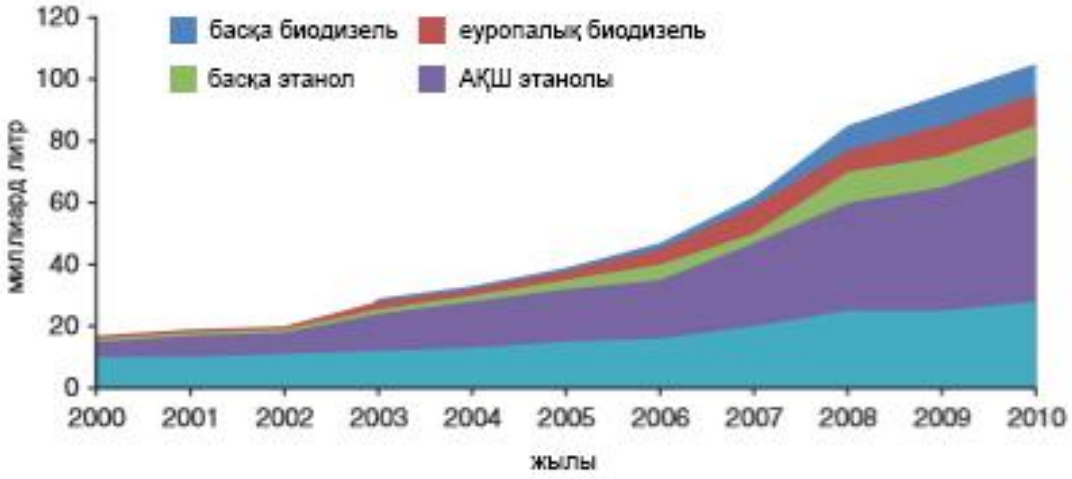
Құрғақ биомассаны алу және сақтау оңай және оны пайдалану көптеген қоғамдардың мәдени тамырында бар. Сонымен қатар, осы функция болмаған кезде көптеген елдер энергия импортын ұлғайтуға тура келеді, ал көптеген мұқтаж отбасыларға энергияның басқа түрлерін сатып алуға көбірек ақша жұмсауға тура келеді [7]. Қазіргі заманғы биомассадан өндірілген биоотын энергия тасығыш болып табылады.

Олардың өзгеруі физикалық, химиялық және/немесе биологиялық процестер арқылы жүзеге асырылады. Мұнайды ауыстыру үшін сұйық биоотын өндірісі (әсіресе дизель отыны мен бензин) ерекше қызығушылық тудырды, энергетикалық нарықта перспективалы балама болып саналады. Биоотын жөніндегі Американдық ұлттық жоспар федералды инвестициялары болуы тиіс биоотын өндірісінің тізбегінде бес стратегиялық облысты көрсетеді: шикізат өндіру; шикізатты бөлу логистикасы; ең жақсы қайта құру процесі; отынды бөлу жүйесі; және отынды тиімді пайдалануға арналған технологиялар. АҚШ Конгресі 2007 жылы энергетикалық тәуелсіздік және қауіпсіздік туралы Заң (ЭТҚЗ) шеңберінде "жаңартылатын отынға стандарт" (ЖОС) қабылдады.

Бұл заң 2017 жылға қарай бензин тұтынуды 20% - ға қысқартуға бағытталған. Бұған биоотынның ішкі өндірісін ұлғайту есебінен қол жеткізілетін болады. Бұл ұсынысты іске асыру үшін жыл сайын биоотын өндірісін 35 млрд.галлонға ұлғайту қажет. Еуропа биоотын өндірісін де ынталандырды. 2003 жылы қайта қаралған жалпы ауыл шаруашылығы саясаты рапс және қант қызылшасы сияқты энергетикалық мақсаттар үшін Еуропалық түрлерді таңдаған фермерлерді ынталандырады.

Жаңа саясат биоэнергияны өндіру үшін гектарына 45 Фунт стерлинг мөлшерінде арнайы сыйақыны көздейді және бұл аудандарда азық-түлік дақылдарын өсіруге болмайды [8]. Биоотынның әлемдік өндірісі 2010 жылы 105 млрд. литрге жетті, бұл 2009 жылы шамамен 90 млрд. литрмен салыстырғанда 17% - ға артуды білдіреді. (Сурет 2.2). Алайда, бұл сан бензинді тұтынуды қысқарту үшін ЭТҚЗ ұсынған 35 млрд. галлон артуынан едәуір артта қалып отыр. Сондықтан биоотынды мұнайды алмастыратын рентабельді отынға айналдыру үшін және мақсатқа жету үшін әлі де көп нәрсе жасау керек.

Құрама Штаттар этанол өндірісінде көш бастап келеді, сондай-ақ әлемдегі ең ірі биоотын өндірушісі (этанол + биодизель) болып табылады. Екінші жағынан, Еуропалық Одақ биодизельдің негізгі өндірушісі болып табылады, оның үлесіне әлемдік өндірісінің шамамен 60% - ы келеді.



Сурет 2.2 2000-2010 жылдар кезеңінде биоотынның әлемдік өндірісі МЭА материалдары бойынша [9].

Бразилия әлемдегі екінші этанол өндірушісі және әлемдегі екінші биоотын өндірушісі болып табылады. Алкоголь бойынша бразилиялық бағдарлама (этаналға) (ProÁlcool) елдің мұнай импортына тәуелділігін азайтуға бағытталған саясат ретінде 1975 жылы басталды. Бразилия бензинді ауыстыратын этанол (қант қамысынан) өндірісін экономиканың дамуы мен көлік үшін маңызды болғандықтан ынталандырды.

Бүгінде Бразилиялық ұшақтардың 50% - ға жуығы жанармайдың икемді таңдауы бар қозғалтқышта ұшады: бензин, этанол немесе олардың қоспалары. Бұдан басқа, қант қамысы қалдық биомассаның (күнжарғыш) көзі болып табылады. Ол жану кезінде электр энергиясын шығару ретінде қолданылады және оны өз кезегінде биоэтанол өндірісі үшін екінші буын процестерінде пайдалануға болады[10]. Бағалау бойынша, 2010 жылы бүкіл әлемде 86 млрд. литр этанол және 19

млрд. литр биодизель өндірілді. Он жыл бұрын биоотын өндірісі 20 млрд. литрден аспаған (сур. 2.2.)[9]. Алайда, биоотын ұсынатын барлық экологиялық артықшылықтарға қарамастан, олардың өндірісін кеңейту бәсекелестермен салыстырғанда олардың жоғары өзіндік құнымен шектелген: қазба отыны (дизель және бензин). Бірінші буын биоотын өндірісін қымбат ететін негізгі факторлардың бірі шикізат құны болып табылады. Биоотын өндіруге арналған шикізатта, әдетте, биодизель өндіру үшін пайдаланылатын биоэтанол мен соя өндіру үшін пайдаланылатын жүгеріде және қант қамысында жоғары қосылған құн бар.

Осылайша, өнімнің құны әдетте жоғары. Сондықтан Бразилияда қант қамыстарынан өндірілетін этанолды қоспағанда, биоотынға әлі де өндіріс үшін субсидиялар қажет [11]. 2011 жылы болжамдарға сәйкес, биоэтанол АҚШ-тағы жүгеріні ірі тұтынушы ретінде жануарларды азықтандыру саласын асып түседі, бұл өндірістің тиімділігін арттыруға және субсидияларға қажеттілікті төмендетуге көмектеседі.

АҚШ-тағы қоршаған ортаны қорғау агенттігінің (АООС) жаңартылатын отын стандарты (ЖОТ) 2012 жылы кепілдендірілген нарықты 50 млрд.литрмен қамтамасыз етті, бірақ сала осы мақсатқа 2010 жылы шамамен жетті, олар тек бір ғана талап қазіргі нарықты қолдай алмайды деп болжайды.

2015 жылы жүгеріден этанол өндіріс талабымен этанол 57 млрд литрге дейін артады. Американдық субсидиялар мен этанолға арналған тарифтер жойылса, қант қамысынан Бразилиялық этанол АҚШ-та кең таралуы мүмкін.

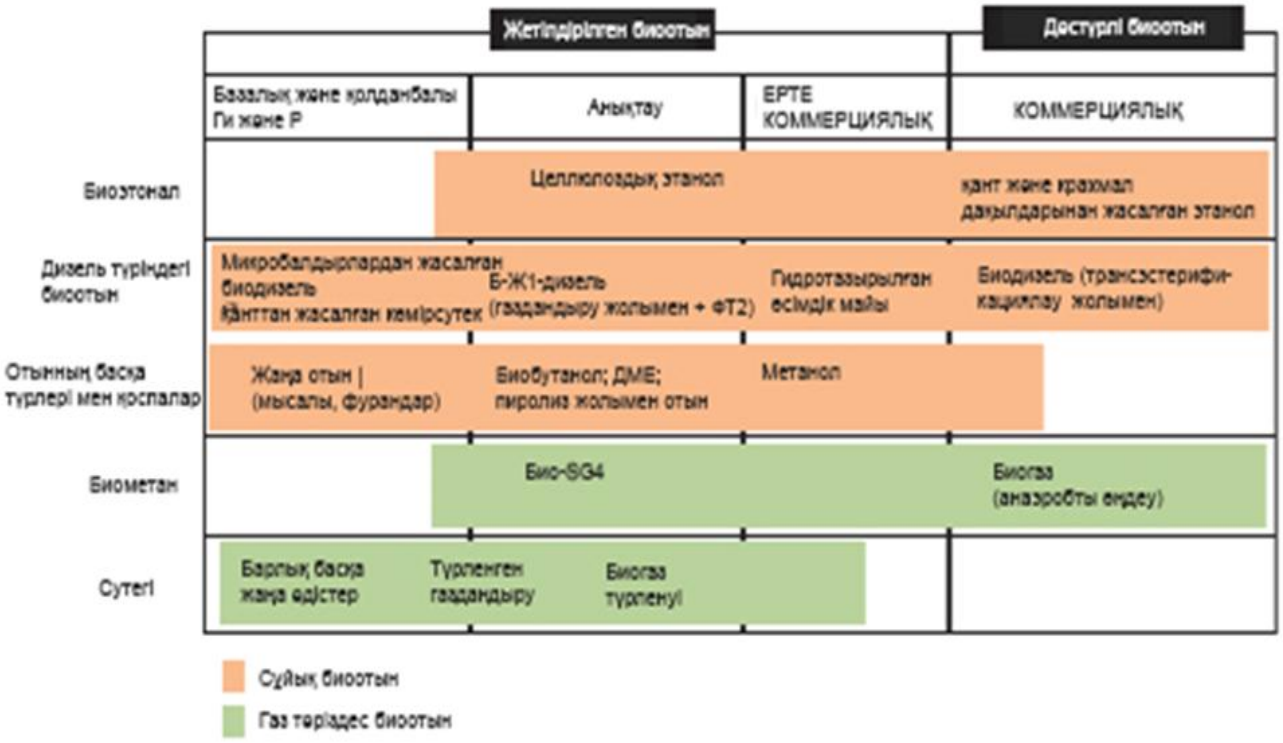
Қант қамысынан жасалған биоэтанол арзан және оны өндіру тиімдірек, бірақ оның өндірісі орман кесуге жанама әкелуі мүмкін деген қауіп бар. Бразилия 2019 жылға қарай Бразилиялық этанол өндірісі мен экспортын арттыру үшін қуатты 66% - ға арттырып, 100 жаңа қант зауытын салуды жоспарлап отыр. Осы сценарийді ескере отырып, биоотын саласында экономикалық орындылықты арттыру үшін әлі де көп нәрсе жасау қажет. Биоотын өндірісіндегі және қайта өңдеудегі технологиялық жетістіктер бәсекеге барынша қабілетті отын түрлерінің пайда болуына әкелуі мүмкін. Химия және биология ғылымдарының дамуы, энергия өндіру үшін жаңа дақылдармен, жаңа ферменттермен және биологиялық процестерді жасанды үлгілеумен (анаэробты ашыту, ферменттеу және т. б.) қатар олардың өндірісін төмендетуі мүмкін [12]. Сондықтан осы технологияларды дамытуға үлкен қаражат жұмсалады. Бұл жұмыстың мақсаты биоотын өндірісіндегі ең соңғы жетістіктерге шолу болып табылады.

2.2 Бірінші, екінші және үшінші ұрпақтағы биоотын өндірісіндегі жетістіктер

"Биоотын" термині биомассадан алынған сұйық және газ тәрізді отынға жатады. Биоотынды қалай жіктеуге болады деген кең пікірталастар жүруде [3]. Олар әдетте бірінші, екінші және үшінші ұрпақтың биоотыны болып бөлінеді, бірақ сол бір отынды технология кемелденген болып табыла ма, парниктік газдар шығарындылары теңгерімі немесе шикізат айырмашылықтарды анықтау үшін пайдаланыла ма, соған байланысты әртүрлі жіктеуге болады.Бұл жұмыста технологияның жетілуіне негізделген анықтама, сондай-ақ жіктеу үшін "дәстүрлі" және "жетілдірілген" терминдер қолданылады [9].

2.2.1 Дәстүрлі және жетілдірілген биоотын

Шағын және ірі масштабтарда қолдануға келетін биомассадан энергияны түрлендіру үшін бірқатар технологиялар бар. Халықаралық энергетикалық агенттік (ХЭА) биоотынды жіктеу үшін қабылдаған конвенцияны назарға ала отырып, 2.3-суретте оларды алу технологиялары мен процестерін бейнелейтін биоотынның дәстүрлі және жетілдірілген түрлері туралы жиынтық ақпарат ұсынылған.



Сурет 2.3 ХЭА материалдары бойынша негізгі биоотын технологияларының мәртебесі [9].

Қолдану саны бойынша сұйық отынға ерекше назар аударылды [9]. Дәстүрлі биоотын технологиялары жақсы жөнделген процестерді қамтиды, олар қазірдің өзінде өнеркәсіптік ауқымда биоотын шығарады. Бұл биоотын, әдетте, бірінші ұрпақ деп аталатын, қант пен крахмалдан жасалған этанолды, майлы дақылдардан жасалған биодизельді отынды және таза өсімдік майын, сондай-ақ анаэробты ашыту нәтижесінде алынатын биогазды қамтиды. Осы процестерде қолданылатын шикізаттың типтік түрлері қант пен қызылша, құрамында крахмал бар жүгері мен бидай, рапс, соя және майлы пальма сияқты майлы дақылдар, ал кейбір жағдайларда жануарлар майлары мен өңделген аспаздық майлар. Алдыңғы қатарлы биоотынды технологиялар-бұл қайта құру процестері, олар әлі де зерттеулер мен әзірлемелер сатысында және әдетте екінші немесе үшінші ұрпақ деп аталатын эксперименттік немесе демонстрациялық фазалар сатысында тұр

Бұл категорияға гидротазалауы (ГӨМ) бар өсімдік майы мен жануар майы сондай-ақ целлюлоза этанол, биомассадан сұйықтыққа (Б-С) дизель отыны және биосинтетикалық газ (Био-СГ). сияқты лигноцеллюлоза биомассасынан жасалған биоотын жатады.

Бұл сондай-ақ балдырлардан жасалған биоотынды және биологиялық немесе химиялық катализаторларды пайдалана отырып, қантты дизель түріне айналдыруды қамтиды [9,13]. Екінші буын биоотын өнеркәсіптік процестер, ауыл шаруашылығы немесе агроөндіріс нәтижесінде пайда болатын қалдықтардан өндірілуі мүмкін. Олар биоэнергия өндірісінің өзіндік құнын төмендету және тамақ өнімдерімен бәсекеге қабілеттілікті төмендету үшін балама болып табылады.Целлюлозды этанол өндірісі, ол "таза және арзан энергия" көп перспективалы көздерінің бірі болып табылады, негізінен құрамында целлюлоза мен гемицеллюлоза (мысалы, күнжар, тұз, қауыз және т.б.) бар кез келген шикізат ретінде пайдаланылуы мүмкін. Алайда, бұл салада айтарлықтай технологиялық жетістіктер қажет, өйткені бұл технологиялар әзірше экономикалық тұрғыда асырылмайды. Процестер күрделі және ол әлі күнге дейін бастапқы күйдегі технологияларды пайдалануды қамтиды.

Үшінші буын биоотынынан бастап, микробалдыр дақылдардан биодизель өндірісі тамақ өнімдерін өндіру үшін үлкен құндылықты білдірмейтін топырақты пайдалана отырып, қолжетімді баға бойынша биоэнергетиканың перспективалы балама түрі болып табылады. Алайда бұл технология әлі де зертханалық зерттеулер сатысында. Жақын арада бұл ірі ауқымды биоон өндірісіне ықпал ететін болады. ПГ шығарындыларының теңгерімі бастапқы шикізатқа және пайдаланылатын процестерге байланысты және биоотынның жақсартылған жұмыс сипаттамалары әдеттегі кәдімгі биоотынның осындай параметрлерінен әрдайым асып түспейтінін түсіну маңызды.

Дегенмен, экологиялық мүдделер олардың дамуын ынталандырады,сондықтан олар қазбалы отынмен, сондай-ақ кәдімгі биоотынмен бәсекелесе алады. Бұдан әрі құжатта бірінші, екінші және үшінші буын биоотын өндірісі үшін пайдаланылатын негізгі процестер егжей-тегжейлі көрсетілген.

2.2.2 Бірінші буын биоотыны

Бірінші буын биоотыны-қазіргі уақытта коммерциялық өндіріс кезеңіне жеткен отын. Жалпы, оларды азық-түлік дақылдарынан алады. Бірінші ұрпақ биоотыны үшін ауыл шаруашылығы дақылдары өз өндірісі үшін шикізат ретінде пайдаланылады, мысалы, қант қамысынан этанол және өсімдік майларынан жасалған биодизель. 2.1-кестеде бірінші буын биоотын өндірісінің технологияларына шолу көрсетілген. Бұдан әрі олардың өндірісіндегі жетістіктері көрсетілген.

2.2.2.1 Қант пен крахмалдан жасалған этанол

Қантты этанолға айналдыру процесінде сахарозаны қант қамысы, қант қызылшасы және тәтті құмай сияқты қант дақылдарынан алады және кейіннен ашытқылармен этанолға ферменттейді, сондай-ақ көміртегі диоксиді сияқты басқа да метаболикалық жанама өнімдерді түзейді. Содан кейін этанолды әртүрлі жолдармен бөледі және шоғырландырады.

2.1- Бірінші буын биоотын өндірісінің технологиясы.

Биоотын түрі	**Өз аты**	**Шикізат**	**Түрлендіру технологиялары**
Биодизель	Энергетикалық дақылдардан жасалған биодизель: май қышқылдарының метил және этил эфирлері	Майлы дақылдар (соя, рапс, пальма және т. б.))	Суық және жылы сығымдау жолмен экстракциялау, тазалау, трансэстерификация
	Қалдықтардан жасалған биодизель	Қалдықтар, қуыруға/дайындауға арналған май	Гидрогенизациялау
Биоэтанол	Кәдімгі этанол	Қант қызылшасы, қант қамысы	Шырынды тікелей ашыту
	Крахмалды этанол	Жүгері, бидай және басқа да астық	Ферментативті гидролиз, ферментация

Қант қамысынан этанол өндіру процесі келесі кезеңдерді қамтиды (сурет 2.4):

- Ұнтақтау: биомасса тазартылады және ұнтақталады;
- Суслоны дайындау: суды қант концентрациясын реттеу үшін кейін ферментация үшін; қант қамысын шырынымен және сірнемен араластырады;
- Ферментация: қоспаға ашытқы қосады, қантты этанолға және көміртегі диоксидіне айналдырады;
- Центрифугалау: сұйық және қатты фракциялар бөлінеді;
- Дистилляция: сұйық фракциядағы этанол шамамен 95,6% тазалығымен судан бөлінеді (гидратталған этанол);
- Дегидрация: гидратталған этанол қалған суды (азеотропты айдау, экстрактивті айдау немесе молекулалық елеу) арқылы алып тастау процесін өтеді және сусызданған этанолды алады
- Денатурация: отын ретінде пайдаланылатын этанол, метанол, изопропанол, ацетон, метилэтилкетон, метилизобутилкетон және т.б. сияқты аз мөлшердегі қоспалармен адам тұтынуына жарамсыз ету үшін денатураталады.



Сурет 2.4 Қант зауыттары мен айдау қондырғыларындағы өндіріс кезеңдері. Прадо және Мейрелес материалдары бойынша [14].

Жүгеріден бірінші ұрпақ биоэтанолын өндіру үшін қант қамысы үшін қолданылатын процесті бейімдеу қажет, өйткені крахмалды ферменттеу алдында қантқа гидролиздеу үшін алдын ала өңдеуге ұшырауы тиіс.

Ұсақтау кезеңінде шикізатты ұсақ бөлшектерге ұсақтайды. Бұл бөлшектер сумен және ферменттермен араласады (амилаза), және қоспа крахмалды сұйылтуға арналған жоғары температураларда (140-180°C) дайындалады. Қоспа қанттардан өтеді, онда крахмал молекулаларын ашытылатын қантқа айналдыру үшін глюкоамилаз ферменті қосылады. ферментация және дистилляция кезеңдері қант қамысын өңдеу кезінде қолданылатын кезеңдерге ұқсас. Жоғары пісіру температурасы жоғары пайдалану шығындарын білдіреді, бұл қант қамысынан этанолмен салыстырғанда крахмалдан жасалған этанолды экономикалық тұрғыдан аз тиімді етеді. Бірінші буын этанолы таза отын ретінде пайдаланылуы мүмкін немесе бензинмен және отынның басқа түрлерімен араласуы мүмкін. Бірінші буын этанол өндірісіндегі ең соңғы жетістіктерге пераксид ашытқысын (Saccharomyces cerevisiae) пайдалану арқылы этанол өндірісін жақсартудың арқасында, атап айтқанда, геномды және жаһандық шифрын шешу технологиясын өзгерту арқылы қол жеткізілді. Ферментация саласындағы аса маңызды әзірлемелердің арасында гравитацияның жоғары технологиясын енгізу, бастапқы шикізат ретінде лигноцеллюлозды гидролизаттарды пайдалану және тығыздығы жоғары жасушаларды үздіксіз процестерде қолдану.

Мұндай технологиялар әрбір процестер үшін жеке қасиеттері бар тұрақты ашытқы штаммдарын таңдаудан және құрастырудан жеңеді[15].

2.2.2.2 Дәстүрлі биодизель

Дизель отыны мен керосинге өте ұқсас қасиеттері бар отын алуға бағытталған бірнеше процестер

әзірленуде, олардың бірі биодизельді отын болып табылады. Биодизельді американдық сынақ және материалдар қоғамы (АСМҚ) "жаңартылатын шикізаттан алынған және өсімдік майларынан немесе мал майларынан алынған ұзақ ағатын май қышқылдарының алкил эфирлерінің қоспасынан тұратын синтетикалық сұйық отын"ретінде анықтайды. Ол сондай-ақ іштен жану қозғалтқыштарына немесе басқа түрдегі энергия алуға арналған қазбалы отынды алмастыра алатын жаңартылатын биомассадан туынды ретінде айқындалуы мүмкін. Дәстүрлі биодизель шикі өсімдік майларынан, басқалардың арасында, соя бұршақтарынан, рапстан, пальма майынан немесе күнбағыстан, сондай-ақ мал майларынан және өңделген өсімдік майынан алынуы мүмкін. Спирттермен трансэстерияланған өсімдік майлары биодизельдің ең көп таралған түрі болып табылады. Трансэстерификацияның мақсаты өсімдік майының молекулалық құрылымын, физикалық-химиялық сипаттамаларын минералды майға келтіру арқылы өзгерту болып табылады.

Трансэстерификация реакциясы өсімдік майын биодизельді отынды құрайтын май қышқылдарының метилдік немесе этил эфиріне айналдыру болып табылады. Реакция қышқылдық, негізгі немесе ферментативті катализатордың және қысқа тізбекті спирттің қатысуымен жүреді. Реакцияның осы түрінде ең көп пайдаланылатын спирттер уытты және қазбалы отыннан алынатын метанол және этанол, зиянсыз еріткіш болып табылады. Май қышқылы күрделі эфир (биодизель) мен су түзе отырып, қысқа тізбекті спиртпен реакцияға түседі. Сонымен қатар, глицерин жанама өнім ретінде қалыптасады, әсіресе косметикалық салада қолданылады. Трансэстерификация реакциясы бөлме температурасында жүргізген кезде баяу болуы мүмкін, бірақ ол реакцияның соңында алынуы және қайта пайдаланылуы мүмкін, әсіресе негізгі жылу немесе катализаторларды пайдалана отырып тездетілуі мүмкін. Тазартылмаған өсімдік майының әрбір 100 кг массасының типтік теңгерімінде 100-105 кг биодизель және 10 кг глицерин өндіру үшін 10-15 кг спирт талап етіледі [16]. Трансэстерифицирленген майды (биодизельді) пайдаланудың үлкен артықшылығы қозғалтқыштарды түрлендіру қажеттілігінсіз минералды дизельді ауыстыру мүмкіндігі болып табылады. Биодизель-қазбалы отынмен (мұнайдан жасалған дизель) ең үйлесімді сипаттамаларының кейбірі бар биоотын түрлерінің бірі. Мысалы, биодизельдің жоғары жылу шығару қабілеті (39-41 МДж / кг) Мұнай дизель отынымен (43 МДж / кг) салыстырылады және тұтану нүктесі, цетандық сан және кинематикалық тұтқырлығы сияқты басқа да маңызды параметрлер оның қазба баламасына ұқсас [17]. Сондықтан, бұл отын қазбалы отынмен кез келген пропорцияда араласады, сол инфрақұрылымды пайдалануға болады және отын үлкен жүк көтергіштігі көлік құралдарындағы қозғалтқыштармен толығымен үйлесімді. Майлы өнімдерден алынатын, әр түрлі шикізаттан жасалған биодизельдің ағымдағы әлемдік өндірісі жылына 6 млрд. литрге жетеді және биоотынның жалпы өндірісінің 10% - ын құрайды. Бразилияда үкімет биодизельді бензинмен араластыруға талап қойды, ол 2006 жылы шамамен 100 млн. м3-ден 2009 жылы 1,4 млрд. м3-ге дейін өндірістің ұлғаюына ықпал етті, алайда биодизель өндірісінің тұрақтылығын көрсету мәселесі әлі алда тұр. [1]. Бірінші буындағы биодизель өндірісіндегі ең соңғы жетістіктер метанолды пайдаланудан бірінші буындағы уыттылығы салдарынан этанолды пайдалануға көшуді, жаңа катализаторларды сынақтан өткізуді және әр түрлі шикізатты, әсіресе тағамдық емес шикізатты пайдалануды қамтиды. Әдетте, неғұрлым тығыздалған май биодизельдің үздік қасиеттерін қамтамасыз етеді, әсіресе цетан саны мен тұрақтылығына қатысты, олардың балқу немесе тамшылау нүктелері жоғары болса да олар неғұрлым суық климаттық жағдайларда проблема болуы мүмкін.

Сондықтан, соя мен кастор майын пайдалану аз жүзеге асырылады, ал талл және пальма майы қолайлы балама болып табылады [1]. Сондықтан да биодизель өндірісін оңтайландыруға және осылайша оның құнын төмендетуге әкелуі мүмкін бірқатар тәсілдерді зерделеу қажет.

2.2.2.3 Биогаз және биометан

Биогаз органикалық қалдықтар, қи және сарқынды сулар сияқты бастапқы шикізатты анаэробтық ашыту жолымен немесе жүгері, шөп және бидай сияқты арнайы экологиялық таза ауыл шаруашылығы дақылдарынан алынуы мүмкін. Анаэробты ашыту процесі немесе биометанизациялау биологиялық қатты заттардан әртүрлі қалдықтардың ластануын азайту үшін өңдеудің тартымды стратегиясын білдіреді және әртүрлі органикалық субстраттардан биоотынның жаңартылатын көзін қамтамасыз ете отырып, қоғамға пайда әкелуі мүмкін. Негізінен, микроорганизмдер биореакторда ацидогенді және метаногенді бактериялар арасында бөлініп сақталады. Биомассаны биометанизациялау процесі биохимиялық айналулар сериясымен жүзеге асырылады, оларды гидролиз, қышқылдану және күйік пайда болатын бірінші сатыға және ацетат, сутегі және көміртегі диоксиді метанға айналатын екінші сатыға бөлуге болады. Биометанизациялау жолымен алынған

биогаз өнімінің құрамында 60-тан 80% метан бар. Биогаз жылу мен электр қуатын өндіру үшін жиі қолданылады, бірақ оның CO_2 мен күкіртсутегін (H_2S) алып тастау арқылы және оны газ тарату желісіне айдау арқылы биометанға түрлендіруге болады.

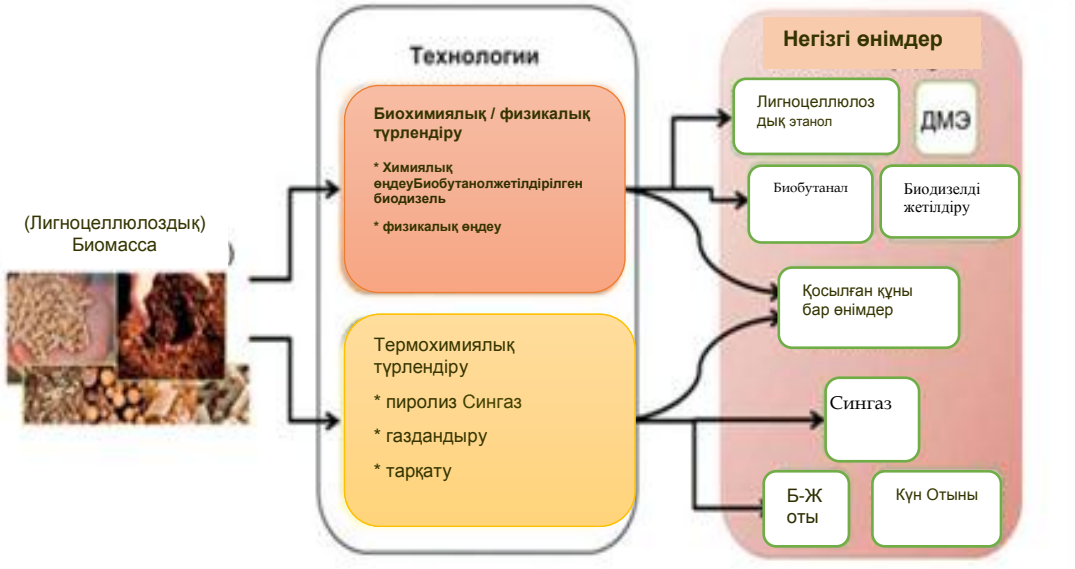
Биометанды табиғи газдағы көлік құралдары үшін отын ретінде де пайдаланылуы мүмкін. pH, температура және тежегіш параметрлер сияқты биогаз өндірісінің тиімділігіне әсер ететін көптеген факторлар бар (мысалы, жоғары органикалық жүктеме) [18]. Биогаз өндірісіндегі соңғы үрдістер шығуды арттыру және шығындарды азайту үшін осы жұмыс шарттарын оңтайландыруға бағытталған.

2.2.3 Екінші буын биоотыны

Тек жеңіл экстрагирленетін қанты, крахмалдар немесе майды, алдыңғы ұрпақ сияқты қолдану орнына , екінші буын биоотын шикізат ретінде тамақ өнімдерін пайдаланбайды.

Олар шикізаттың әр түрлі түрлері мен олардың бөліктерінде неғұрлым кең ауқымын зерттеу үшін шоғырланған. Мысалдардың бірі-биомассаның барлық бөліктерін пайдалана отырып, әртүрлі тағамдық емес өнімдерден лигноцеллюлоза биомассасынан алынған биоэтанол болып табылады. Сабан, орман шаруашылығының қалдықтары немесе биомасса дақылдары сияқты шөп (мысалы, шыбық тары) және ағаш кесудің қысқа циклі бар орман шаруашылықтарынан алынған ағаш сияқты ауыл шаруашылығы қалдықтары шикізат болуы мүмкін. Осы шикізат материалдарының барлығы осы мақсат үшін арнайы әзірленген генетикалық түрлендірілген микроорганизмдерді қоса алғанда, ферменттерді немесе микроорганизмдерді пайдалана отырып биохимиялық реакциялар жолымен биоотынға түрлендірілуі мүмкін [19]. Екінші буын биоотыны үшін биоконверсияның әртүрлі жолдары пайдаланылатындықтан, олар "отын тамаққа қарсы" дилеммасынан аулақ болуы мүмкін. Алайда олар ауыл шаруашылығы алқаптарын азық-түлік дақылдарын өсіру үшін пайдалана отырып бәсекелесе алады

[20]. Екінші буындағы биоотын өндірісінің негізгі процестері 2.5 суретте көрсетілген. Биомассаны түрлендіру екі жалпы тәсілдің көмегімен өтеді: газдандыру, биокарбонизациялау, сұйылту және термиялық ыдырау (пиролиз) процестерін қоса алғанда, термохимиялық ыдырау; микробтық ас қорыту мен ферментацияға қатысты биологиялық ыдырау. Биологиялық өңдеу әдетте өте таңдаулы және биологиялық катализаторлардың көмегімен жоғары шығатын дискретті өнімдердің аз мөлшерін береді, термиялық конверсия жиі өте қысқа реакция кезінде көптеген және күрделі өнімдерді береді, және органикалық емес катализаторлар жиі өнімнің сапасын немесе спектрін жақсарту үшін қолданылады[21]. "Екінші буын биоотыны" термині негізінен шикізат және түрлендіру технологиялары негізінде айқындалады.



Сурет 2.5 Екінші буын биоотын өндірісінің негізгі процестері. Баковски мен біріккен авторлардың материалдары бойынша. [22].

Дегенмен, нақты анықтама ол жайлы жоқ. Сондықтан, биоотынның кейбір түрлері нақты "ұрпаққа" (мысалы, биометанға) жатқызылмайды, ал басқа өнімдер үшінші ұрпаққа (CO_2 ұстайтын бактериялардан алынатын отын) үміткер.

Соңғы жылдары зерттелген екінші буын биоотынының негізгі түрлері:

Гидротазылған өсімдік майы (ГӨМ): олар қатаң екінші ұрпақ емес, өйткені шикізат (қазіргі уақытта) бірінші ұрпақ;

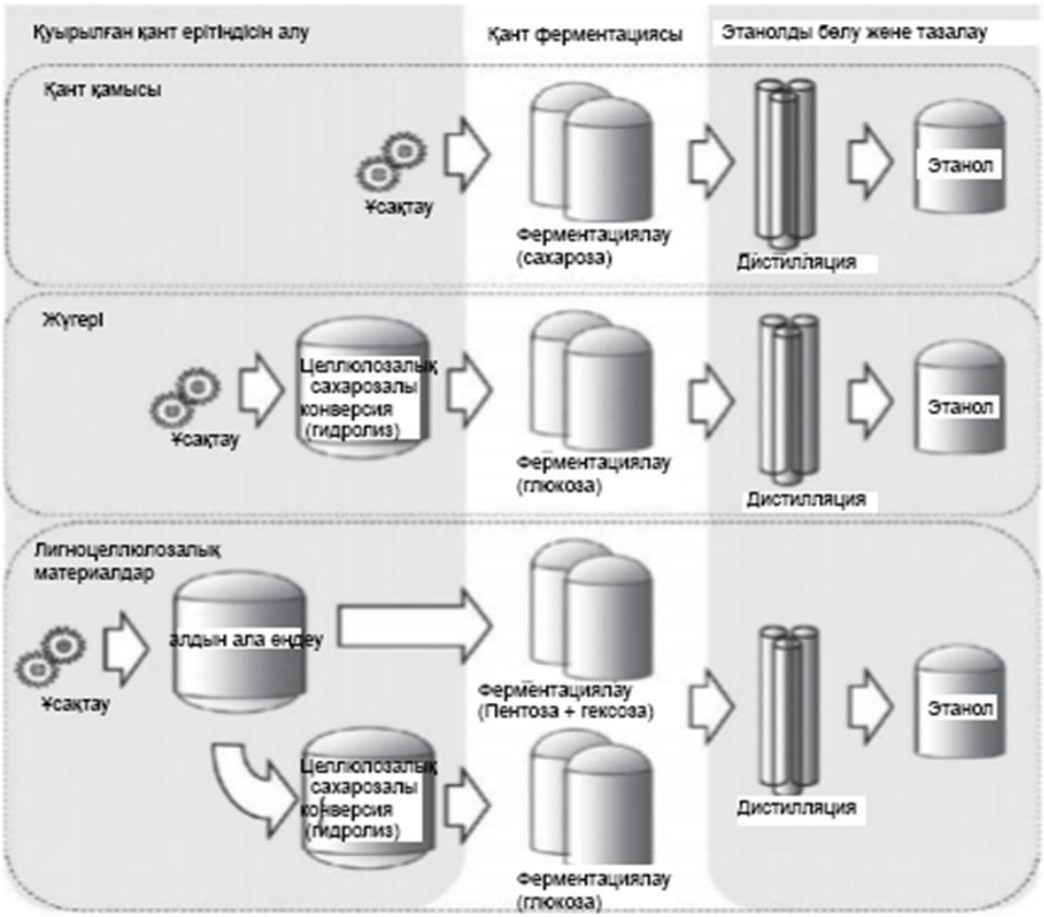
Гидротазылған күрделі эфирлерден және майлы қышқылдардан (ГКЭМҚ) жасалған отын, биоавиотын деп аталады: сондай-ақ ГӨМ-ға негізделген, олар алғаш рет авиацияда пайдалану үшін әзірленген және енді олар биоотынның әртүрлі түрлеріне қолданылады;

Целлюлозды этанол: целлюлозды этанол мен кәдімгі биоэтанол арасындағы химиялық айырмашылық жоқ; бірақ шикізат екінші буын целлюлозасынан жасалады, ал бірінші ұрпақта қарапайым қанттар тікелей биоэтанолға ферменттеледі.

Үш онжылдықта лигноцеллюлоза өнімдерінен алынған биоотын үлкен назар аударды. Әдебиеттегі ауқымды деректер базасы осы саладағы әзірлемелер коммерциялық сатыға жеткендігін растайды [23]. Бұдан әрі екінші буын биоотынының негізгі түрлері ұсынылған.

2.2.3.1 ***Целлюлозалық*** *этанол*

Лигноцеллюлоза биомассасы целлюлоза этанолын өндіру үшін маңызды тағамдық емес балама болып саналады. Бұл сондай-ақ арзан, көп және тез өседі. Лигноцеллюлоза биомассасы лигнин, целлюлоза және гемицеллюлоза комбинациясынан тұрады. Лигноцеллюлоза кешені өсімдік затының көп бөлігін құрайтын құрылымдық құрылымды қамтамасыз етеді. Отынның алуан түрлілігі целлюлоза, гемицеллюлоза және лигниннің биологиялық немесе химиялық ыдырау өнімдерінің биологиялық немесе химиялық синтезі арқылы лигноцеллюлоза материалынан алынуы мүмкін. Екінші буын биоэтанолын осы тәсілдермен алу үшін этанол өндіруге ерекше көңіл бөлінеді. Сондай-ақ, басқа химикаттар мен отын компоненттерін өндіруге қызығушылық бар. Қантты дақылдардан және крахмалды дақылдардың гидролизінен этанол ала отырып қарапайым қанттарды ферменттеу-бірінші буын биоотын өндірісінің коммерциялық және кеңінен қолданылатын процесі. Лигноцеллюлоза материалдарынан этанолды алу тәсілдері қант пен крахмалдан әлдеқайда күрделі, өйткені лигноцеллюлоза материалдарында целлюлоза және гемицеллюлоза сияқты күрделі қант полимерлері бар, оларды ыдырату қиын болып табылады[24]. Осыған байланысты биомассадан екінші буын биоэтанолын өндіру үшін өңдеудің қосымша кезеңдері талап етіледі (сур. 2.6). Целлюлоза (глюкоза сияқты гексоздың көзі), сондай-ақ гемицеллюлоза (негізінен ксилоза сияқты пентоздың көзі) этанол шығаратын дәстүрлі микроорганизмдер үшін қол жетімді емес. Сондықтан, бұл фракциялар ферментацияға дейін гидролизденуі тиіс. Гидролиздің негізгі мақсаты-құрамында лигнин жоқ целлюлоза материалы бар полимерлік құрылымды ашытылатын қант мономерлеріне ыдырату [22]. Құрамында лигнин жоқ целлюлоза материалын алу үшін алдын ала өңдеу қажетАлдын ала өңдеудің мақсаты биомассаны физикалық-химиялық немесе биохимиялық тәсілдермен целлюлоза, гемицеллюлоза және лигнин фракцияларына бөлу болып табылады. Бұл процесс кезінде кейде моносахаридтерге гемицеллюлозаны гидролиздеуге болады. Содан кейін целлюлоза ашытылатын қант пайда болатын гидролизге ұшырайды. Гемицеллюлозадан және целлюлозадан алынған қанттар, содан кейін ашытқыларды пайдалана отырып этанолға ашытылады [25]. Лигноцеллюлозды кешеннің бұзылуы, әдетте, биомассаның целлюлозды және гемицеллюлозды компоненттерінің жоғары энергия шығынды биохимиялық өзгерулері арқылы, ашытылатын қантқа жету арқылы іске асады. Целлюлоза гидролизінің сатысы қышқылдық немесе негізгі катализаторларды пайдалану арқылы немесе ферментативті катализаторларды пайдалану арқылы биологиялық тәсілдермен жүргізілуі мүмкін.



Сурет 2.6 Лигноцеллюлоза биомассасынан екінші буынды биоэтанол өндірісін өңдеу кезеңдерін бірінші буынды отын өндіру процестерімен салыстыру. Биотехнология жетістігінен қайта басылды, 28, С.И. Муссато, Г. Драгоне, П.М.Р. Гуймараеш, Дж.П.А. Сильва, Л.М. Карнейру, И.С. Роберто, А. Висенте, Л. Домингес, Я.А. Тейшейра, Технологиялық үрдістер, әлемдік нарық және биоэтанол өндірісінің мәселелері, 817–830, 2010, Elsevier рұқсатымен [15].

Қышқыл гидролизі ең танымал процесс болып табылады, бірақ қышқыл және сілтілі гидролиз глюкозаның жоғары концентрациясы алынатын салыстырмалы жылдам әдістер болып табылады, олар процестен кейін реакциялық ортаны бейтараптандыру қажеттілігі, жабдықтың жоғары коррозиясы және қатты қалдықтардың пайда болуы сияқты бірқатар кемшіліктерге ие. Қышқыл және сілтілі гидролизге байланысты экологиялық проблемаларға байланысты, ферментативті процесс қазіргі уақытта кеңінен қолданылады [26]. Ферментативті гидролиздің негізгі артықшылығы ферментацияны тудыратын микроорганизмдердің тежегіштері қалыптаспауы болып табылады. Екінші жағынан, бұл өте баяу процесс және бұл оны қымбат етеді және ферменттерді алу және қайта пайдалану қиынСонымен қатар, ферменттер лигноцеллюлоза кешенін бөле алмайды, сондықтан ферментативті гидролиз ферменттерге целлюлоза мен гемицеллюлозға қол жеткізуге мүмкіндік беретін алдын ала өңдеуді талап етеді [27–28]. Маңызды зерттеулер ферментативті гидролизді жақсарту үшін алдын ала өңдеуге бағытталған. Түрлі тәсілдер тексеріледі: қышқыл, сілті, сульфат, сұйық ыстық су, бумен өңдеу, көмірқышқыл газымен өңдеу, рециркуляцияланатын аммиакты қолдану арқылы перколяция, озонолиз, ылғалды тотығу, ион сұйықтықтары, органороль, микротолқынды сәулелену және ультрадыбыс [24, 29–31]. Ионды сұйықтықтар биоотынды өңдеу үшін еріткіштер мен реакциялық орта ретінде пайдаланылады, өйткені олардың гидрофобтылығы, аз тұтқырлығы, космотропды анион және хаотропты катион әдетте ферменттердің белсенділігі мен тұрақтылығын арттырады [32]. Лигноцеллюлозды этанолды өндірудің гидролиз кезеңі үшін жақында зерттелген басқа нұсқа автокалатикалық процесте реакциялық орта ретінде суб / өте критикалық суды пайдалану болып табылады [33–35]. Гидролиз процестері толық дамымағанымен, соңғы жылдары оларға ерекше көңіл бөлінді және қазіргі уақытта оларды техникалық және экономикалық тұрғыдан жүзеге асыру үшін гидролиз процестерінде үлкен прогреске қол жеткізілді.

Өкінішке орай, табиғатта кездесетін көптеген ашытқы мен бактериялар біреуді немесе басқаны метаболизденуге қабілеттеу фактінің болуына қарамастан, бірде-бір табиғи организм гексоздарды және пентоздарды бір мезгілде метаболиздей алмайды.

Этанол өндіру үшін өнеркәсіптік ауқымда пайдаланылатын ашытқы штаммдары үшін ксилозаны пайдалануға болмайды, мұндай қабілеті бар ашытқы штаммдары гендік инженерия арқылы әзірленген. Лигноцеллюлозды этанолды мүмкін ету үшін, барлық гексозды және пентозды қанттарды пайдаланудан басқа, микробтық штаммдар биомассаның бұзылуы кезінде пайда болатын немесе босатылатын қосылыстарға төзімді болуы тиіс [36–37]. Saccharomyces cerevisiae и Zymomonas mobilis – глюкозаны этанолға тиімді түрлендіретін этанолдың нативті продуценттері, бірақ олар үшін пентозды қантты көміртегі көзі ретінде пайдалануға болмайды. Сонымен қатар, Escherichia coli үшін лигноцеллюлозада бар көмірсулар компоненттерінің көпшілігі пайдаланылуы мүмкін, бірақ ол ферментация кезінде этанолдың аз мөлшерін ғана өндіреді, сондықтан E. coli штамдары этанол өндірісін арттыру үшін метаболикалық модификацияланған.

Этанолға гексоз және пентоз сияқты ферменттеуді қамтамасыз ету үшін екі ғылыми тәсіл: (i) мақсатты ағзаға жетіспейтін ксилоза реакцияларының каскадын генетикалық енгізу; (ii) ксилоз және глюкозаны метаболиздейтін организмдерді бірге өсіру [38–39]. Осыған байланысты, екінші буын биоэтанолының құнын азайту және шығуын арттыру үшін осы салада көп нәрсені қолдануға болады. Дегенмен, лигноцеллюлозды этанол реакцияларының каскады энергияның оң өсуін қамтамасыз етеді (қазбалармен салыстырғанда жүгеріден алынатын бензинмен және этанолмен салыстырғанда ПГ шығарындыларын азайту мүмкіндігіне ие [40]. Қазіргі уақытта Канада, Швеция, АҚШ, Дания, Испания, Италия, Франция, Жапония, Үндістан, Австралия және Норвегия әзірлеудің әртүрлі сатыларында целлюлоза шикізатынан этанол шығарады және биоэнергетика секторында биологияға негізделген экономиканы жылжыту үшін бірнеше мемлекеттік / жеке халықаралық жобалар әзірленді. [30–31, 41]. Дегенмен, орман материалдары, ауыл шаруашылығы қалдықтары және қала қалдықтары сияқты целлюлоза биомассасы ресурстарынан биоэтанол өндіруге арналған қайта құру технологиялары әлі өнеркәсіптік ауқымда көрсетілмеген [5]. Целлюлозды этанолды зерттеу мен әзірлеудегі айтарлықтай ілгерілеушілікке қарамастан, көптеген төмендегідей міндеттерді шешу керек [13, 15]:

- Гидролиз процесінің қолайлы және экономикалық тиімді сатысын әзірлеу;
- Биомассаны алдын ала өңдеудің жоғары энергия сыйымдылығы;
- Гемицеллюлозды қанттардың шығу және түрлендіру жылдамдығын жақсарту;
- Өнеркәсіптік масштабтағы процесс;
- Бумен өңдеу сияқты кейбір технологияларды коммерциялық көрсету үшін қажетті негізгі жабдық жоқ;
- Алдын ала тазалау химикаттарын және сарқынды суларды қалпына келтіру;
- Бірінші ұрпақ отыны үшін ферментация кезінде табылған қанттар қоспасынан этанол шығаратын микроорганизмдерден басқа микроорганизмдерді әзірлеу.
- Энергия тұтынуды азайту үшін процестерді біріктіру.

Осы жағдайларды ескере отырып, осы салада одан әрі зерттеулер және әзірлемелер қажет. Бразилия әлемдегі бірінші ұрпақ биоэтанолының көлемі бойынша екінші өндіруші болғандықтан,бұл ел екінші ұрпақ биоэтанолын техникалық және экономикалық тұрғыдан жүзеге асыру үшін белсенді инвестиция салуда. Басқа елдер, әсіресе АҚШ, сондай-ақ екінші буын этанолын өндіруді қамтамасыз етуге күш салып жатыр.

2.2.3.2 Синтетикалық газ

Биосинтетикалық газ (Био-СГ), сондай-ақ синтез-газ ретінде белгілі, газдандыру сияқты термохимиялық процестердің көмегімен биомассадан алынған биомассадан тұрады. Газдандыру газ тәрізді отын, көмірден және шымтезектен қалалық газ өндіру үшін 100 жыл бұрын әзірленді. Негізінде, биомассаны газдандыру-бұл CO2 мен судың орнына CO, CO2 және H2 түзілуімен оттегінің төмен мөлшері жағдайында биомассаның толық жанбауы. Процесс кептіру, пиролиз, көмірді газдандыру және тотығу сияқты қайталаушы реакциялар мен кезеңдерді қамтиды. Бұл түрлендіру әдетте жоғары температураларда (500-1400 ° C) және атмосфералық қысымнан 3 МПа дейінгі жағдайларда қысымда болады. Тотықтырғыш ретінде: ауа, таза оттегі, бу немесе осы газдардың қоспасы қолданылады. Газдандырғыштың жұмыс режимі процестің маңызды параметрі болып

табылады. Әдетте газдандырғыштар қозғалмайтын қабатпен, жалған көрінетін қабатпен немесе қалқып жүретін ағынмен жұмыс істейді. Бұл процесске катализаторларда айтарлықтай ықпал етеді; ең көп қолданылатын катализаторлар доломит, сілті (металл) және никель [37]. Синтез-газды пайдалану қазандықтарда, турбиналарда немесе электр энергиясын, жылуды немесе басқасын өндіру үшін іштен жану қозғалтқыштарында тікелей жануды қамтиды. Бұдан басқа, газдандыру өте таза синтетикалық биоотынды өндіруге мүмкіндік береді, оны биодизельді отынды қоса алғанда, сұйық отындардың кең ауқымында сұйылтуға болады [37]. Соңғы онжылдықта Бангладеш, Армения және Пәкістан сияқты елдерде табиғи газдағы көлік құралдарын пайдалану тез өсе бастады, әсіресе көлік құралдарының жалпы санының 25% - ға жуығының үлесіне жетіп [9]. Осы көлік құралдары үшін балама таза отын анаэробты ашыту (бірінші ұрпақ) немесе биомассаны газдандыру (екінші ұрпақ) нәтижесінде алынған биометан болып табылады [42]. Газдандыру көптеген жылдар бойы қолданылып келеді және демонстрациялық және коммерия алдындағы жобалардың көптеген мысалдары бар болса да, әлі де табысты пайдалану қондырғылары таңқаларлықтай емес[21]. Қатты биомассадан жасалған биометанның термохимиялық өндірісі бойынша алғашқы демонстрациялық қондырғы 2008 жылдың соңында Гюссингте, Австрияда, ал зауыт Гетеборгте, Швецияда жұмыс істей бастады.

2.2.3.3 Биомассадан жетілдірілген биодизель

Екінші буын биодизелі, сондай-ақ синтетикалық биодизель ретінде белгілі, термохимиялық процестердің көмегімен лигноцеллюлоза биомассасынан алынған сұйық биоотын болып табылады. Жетілдірілген биодизель төмендегілерді қамтиды:

Өсімдік майларын немесе жануарлар майларын гидрациялаумен алатын гидротазартылған өсімдік майы (ГӨМ);

Биомассадан сұйықтыққа (Б-Ж) Дизель, сондай-ақ ол Фишер-Тропш дизель отыны деп аталады.



Сурет 2.7 Б-Ж биодизельді алудың үлгілік процесі.

Тиісті катализаторды және тиісті пайдалану шарттарын пайдалана отырып, майларды көмірсутектерге гидроөңдеу мұнайдан жасалған дизельді фракциялармен араластыруға болатын жасыл дизель отынын алуға әкеледі. Әлдеқайда жоғары цетан санынан басқа, кәдімгі биодизельді отынмен салыстырғанда жасыл дизель отынының артықшылығы жоғары тұрақтылық [23]. Б-Ж екінші буын биодизелін өндіру үшін ең көп қолданылатын процесс болып табылады. Б-Ж биодизелін кез келген биомассадан, әсіресе құрамында ылғалдылығы төмен лигноцеллюлозадан алуға болады. 7 Б-Ж биодизельді алудың үлгілік процесі 2.7. суретте көрсетілді. Б-Ж процесі екі кезеңнен тұрады. Бірінші кезеңде газдандыру, биомасса құрамында сутегісі жоғары және көміртегі оксиді бар синтез-газға айналады. Синтез-газды үш сатылы газдандыру процесі барысында алады: і) төмен температуралы газдандыру , іі) жоғары температуралы газдандыру және ііі) қозғалатын қабатты эндотермиялық газдандыру. Бұдан әрі газ тәрізді қоспалардың (шаңның) ұсақ бөлшектері болып

табылатын алкилдеуші агенттерді жою үшін тазарту сатысы жүргізіледі. Келесі қадамда пайдаланар алдында су газын конверсиялау арқылы H_2/CO синтез-газ арақатынасын түзету қажет[23]. Тазартудан кейін, синтез-газ каталитикалық кең көмірсутекті сұйықтықтардың спектріне синтетикалық дизель мен биокеросинді қоса айналады. Синтез-газды сұйық отынға айналдыру үшін негізгі каталитикалық процесс Фишер-Тропш (ФТ) ретінде белгілі. Бұл процесс жоғары температураларда жүреді, бұл келесі теңдеумен көрінетін сутегі мен көміртек тотығы арасындағы реакцияларды қамтиды:

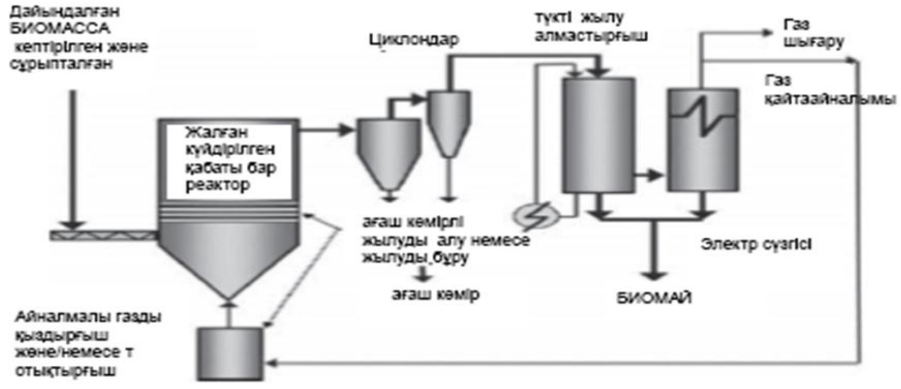
$(2n \square 1)H2 \square n(CO)$ $CnH_2n+2 \square n(H_2O)$ (2.1)

Ең жиі қолданылатын катализаторлар Mo, W, Co және Ni болып табылады және соңғы зерттеулер жаңа және неғұрлым тиімді катализаторларға бағытталған [23]. ФТ процесі Б-ж биодизелінің синтезіне әкеледі. ФТ процесі он жыл бойы коммерциялық қол жетімді екеніне қарамастан, биомассадан синтез-газ өндірумен байланысты тиімділік пен қоршаған ортаны қорғаудың кейбір мәселелері әлі де шешуді талап етеді, сондықтан соңғы негізгі күш-жігер осы проблемаларға шоғырланды. Бұдан басқа, соңғы жылдары сынаққа дейінгі және шамадан тыс су орталарындағы гидроөңдеуге, сондай-ақ шамадан тыс спирттердегі гидроөңдеуге назар аударылуда [23]. ГРМ өндіретін алғашқы ірі масштабты зауыттар Финляндия мен Сингапурда салынды, бірақ процесс әлі толық көлемде коммерцияланбаған [22]. Ферментативті гидролиз және крекинг (пиролиз) сияқты кейбір инновациялық процестер өсімдік майын отынға айналдыруда биодизель өндірісі үшін серпіліс береді деп бағаланды.

Petrobras компаниясымен патенттелген H-Bio процесі крекинг процесінің ерекше жағдайы болып табылады, ол дизельді фракциялар мен өсімдік майы қоспасының каталитикалық гидроконверсиясын желілік көмірсутекті тізбектерге қамтиды, ол әдеттегі дизельде бар, конверсияның өте жоғары шығымы бар, кем дегенде 95% қалдық өндірусіз және жанама өнім ретінде өндірілетін пропанның аз көлемін қамтиды [1].

2.2.3.4 Пиролиз арқылы биомай

Пиролиз мыңжылдықтар бойы ағаш көмірін өндіру үшін қолданылған, бірақ соңғы 30 жылда бірқалыпты температура кезінде пиролиздің жылдам болуымен және өте қысқа уақыттағы реакциясымен пиролиз өзіне айтарлықтай назар тудырды. Жылдам пиролиз - жер бетіндегі биомассаны 400 - 600° С температураға дейін тез (2-3 с) қыздырудан тұратын термиялық ыдырау процесі, кейіннен ауа болмаған жағдайда тез салқындатылады (сур. 2.8). Осы процесс барысында термиялық тұрақсыз биомассаның қосылыстары ауыр сұйық отынға айналады. Тазартылмаған пиролиз сұйықтығы немесе қара қоңыр түсті биомай және химиялық құрамы биомассаға ұқсайды. Алынған биомайдың жылу өнімділігі әдеттегі мазутқа қарағанда екі есе аз. Оның үстіне, ол денсаулыққа, қоршаған ортаға немесе қауіпсіздікке елеулі қауіп төндірмейді [21, 37]. Сұйық отынды өндіру үшін биоконверсия технологияларының әлеуетті тартымдылығы биомассаны үлкен қашықтыққа тасымалдауды талап етпейтін масштабтағы термиялық конверсия әдістеріне қарағанда, олардың күрделі шығындары неғұрлым төмен болуына байланысты.



Сурет 2.8 Жылдам пиролиз процесінің схемасы. Биомассадан және биоэнергиядан қайта басылды, 38, A.B. Бриджуотер, Биомассаның жылдам пиролизіне шолу және өнім сапасын арттыру, 68–94, 2012, Elsevier рұқсатымен [21].

Пиролиз кезінде алынған май, мысалы, сабан немесе жоңқаға қарағанда алыс қашықтыққа тасымалдау үшін қолайлы. Сонымен қатар, көмір немесе ағаш көмір осы процестің жанама өнімі ретінде өндіріледі. Оны қатты отын ретінде немесе көміртекті ұстау үшін және топырақты тыңайту ретінде пайдалануға болады.Пиролиз майы шикі мұнайға ұқсас тәсілдермен өңделуі мүмкін. Бұдан басқа, биомай және биокөмір Б-Ж өндіруге арналған шикізат ретінде қарастырылуы мүмкін [21, 36, 43]. Жылдам пиролиз үшін биомассаның кез келген түрі қарастырылуы мүмкін. Жұмыстың басым бөлігі ағашта жүргізілді және сабан, зәйтүн сүйектері және жаңғақ қабығы сияқты ауыл шаруашылығы қалдықтарынан бастап, орман қалдықтары сияқты қабықтар және канализациялық жауын-шашын және былғары қалдықтары сияқты қатты қалдықтар, мискантус және құмай сияқты энергетикалық дақылдарға дейін биомассаның 100-ден астам түрлі типтері сыналды[21]. Екінші жағынан, жануарлардың майларының, өсімдік майларының және сарқынды сулардың шөгінділерінің пиролизі туралы ақпарат әлі де шектеулі. Бұл әдетте биомассаның пиролизінде байқалатын газ бен кокстегі құнды сұйық көмірсутектердің жоғалуына байланысты болуы мүмкін. Сонымен қатар, гваяколдар мен фенолдардың жоғары болуына байланысты, пиролизден кейінгі сұйықтықтар тұрақты емес. Сондықтан, жергілікті катализаторлар пиролиз сұйықтықтарының сапасын жақсарту үшін қолданылады. Қолайлы катализаторларды пайдалану шығуды айтарлықтай арттырады, сондай-ақ алынатын өнімдердің құрамын оңтайландырады [23, 37]. Алайда, пиролиздік биомай өндірісін оңтайландыру үшін әлі де көп нәрсе істеу керек Биологиялық майлар - су, карбон қышқылдары, көмірсулар сияқты лигниннен алынған заттардан тұратын күрделі коллоидты мультидисперсті жүйелер. Нәтижесінде олар қышқылдық, термиялық тұрақсыздық, оттегінің жоғары құрамы (35-40%), төмен жылу шығару қабілеті, жоғары тұтқырлық, коррозиялық белсенділік және химиялық тұрақсыздық сияқты кейбір жағымсыз қасиеттерді көрсетеді, бұл олардың автомобиль отыны үшін қолданылуын шектейді. Сондықтан қазіргі уақытта пиролиз майын жаңа биоотынға айналдыру бойынша зерттеулерге күш-жігер жасалуда. Дизель отыны, бензин, керосин, метан және сұйытылған мұнай газ сияқты қарапайым көлік отынына дейін биомайды түрлендіру үшін толық дезоксигенация және дәстүрлі тазалау талап етіледі, оған кешенді каталитикалық пиролиз, гидротазалау, этерификация (биодизель), газдандыру (сутегі, синтез-газ), араластыру немесе басқа да процестер арқылы қол жеткізуге болады.

Сондай-ақ, дәстүрлі мұнай өңдеу зауытында ауқымнан және тәжірибесінен үнемдеу артықшылықтарын пайдалану үшін мұнай өңдеу ағындарымен үйлесімді өнімге дейін түрлендіруге қызығушылық бар [21, 44–45]. Екінші жағынан, егер биомай химиялық өнімдердің көзі болса (отынға қарағанда), бөлу технологиясы маңызды мәнге ие болады. Биомайдың фазалық бөлінуі өздігінен немесе екі түрлі фаза пайда болатын су немесе тұз қосу арқылы болуы мүмкін. Су тұз ерітінділерін қосқан кезде пиролиз биомайдың фазалары екі түрлі фаза түзіліп бөлінуі мүмкін: құрамында жоғары су мөлшері бар, сірке қышқылы және суда еритін қосылыстары бар жоғарғы қабат және құрамында лигнин пиролизінің жоғары қосылыстары және аз су мөлшері бар төменгі қабат [44–45]. Күлдің жоғары құрамы сапасы нашар биомассадан сапалы өнім өндіру үшін айтарлықтай техникалық кедергі болып табылады, мысалы, ауыл шаруашылығы қалдықтары. Қышқылмен шаю, сумен шаймалау, ыстық газбен сүзу және пиролизден кейін сүзу алынатын биомайдың сапасын жақсартуы мүмкін, бірақ осы салада қосымша зерттеулер қажет. Сонымен қатар, тез пиролизден кейін сұйықтықтың шығуын барынша арттыру үшін, биомайдың қажетті қасиеттерін назарға ала отырып, дәстүрлі мақсатты сондай-ақ ретті қайта өңдеуге қойылатын талаптарды қайта қарау қажет болуы мүмкін [45]. Канадада, Ұлыбританияда, Испанияда, Финляндияда, Нидерландыда, АҚШ-та, Германияда, Австрияда және Қытайда жедел пиролизі бар бірнеше өнеркәсіптік қондырғылар бар Бұл технология сұйық отын өндіру үшін шағын масштабта табысты көрсетілді және бірнеше демонстрациялық және коммерциялық қондырғылар пайдалануда тұр. Бұл процесс коммерциялық қолдану шегінде жатыр,бірақ ол қазбалы отынның энергиясымен салыстырғанда қымбат, осылайша энергетикалық нарықтарға енуге әрекет жасаған кезде экономикалық және басқа да техникалық емес кедергілерге тап болады. [21, 37, 45].

2.2.3.5 ***Гидротермалдық*** *процесс арқылы биомай алу*

Биомассаны 200-450 ° С температурада сұйық ортада (әдетте суда) өңдеуге болады. Жылдам пиролизге қарағанда, өңдеу уақыты 30 минутқа дейін құрайды. Реакция барысында тез пиролизден кейін майға қарағанда, құрамында су мөлшері аз және оттегінің аз мөлшері бар майлар мен қалдық қатты заттар алынады. Гидротермалдық өңдеу кезіндегі шығулар әдетте пиролизге қарағанда жоғары. Су ортасында болатын полярлық компоненттердің көпшілігі көмірсутектерге түрлендірілуі мүмкін. Содан кейін гидрофобты көмірсутекті фазаның су фазасынан бөлінуі өте қарапайым болады[23].

Гидротермалдық сұйылту процесі катализатормен немесе онсыз жүргізілуі мүмкін. Аса сыни жағдайларда немесе аса сыни жағдайларға дейін, су әдетте катализацияланатын қышқылмен немесе негізмен реакциялар үшін реагент, катализатор және еріткіш ретінде әрекет етеді.

Су крекинг үшін сутегі жеткізе алады, ол өз кезегінде триглицерид гидролизі болып табылады, кейін декарбоксилдеумен жүреді Жоғары температура мен қысымның әсерінен су газ тәрізді өнімдердің пайда болуын азайтады және бөлшектердің пайда болуын азайтады[23]. Гидротазартудағы соңғы үрдіс полярлық протонды еріткіштерді (мысалы, метанол, этанол, диэтиленгликоль және т.б.) пайдалану болып табылады, өйткені биомайдың біртектілігін осы еріткіштерде сұйылтып жақсартуға болады. Бұл қатты тұрмыстық қалдықтардан алынған биологиялық майлар үшін шешуші мәнге ие болуы мүмкін. Ортаның біртектілігі өте сыни жағдайларда жақсаруы мүмкін [23]. Бұл технология балдырлар мен қалдықтардың биомассасында қолдану үшін әзірленуде. Бұл технологияны әзірлеушілер Changing World Technologies (Уэст-Хэмпстед, Нью-Йорк, АҚШ), EnerTech Environmental Inc. (Атланта, Джорджия, АҚШ) және Biofuel B.V. (Химскерк, Нидерланды мемлекеті)[37].

2.2.3.6 Диметил эфирі

Диметил эфирін (ДМЭ) каталитикалық дегидратация арқылы метанолдан немесе синтез-газдан алуға болады. ДМЭ ең қарапайым эфир болып табылады және отын ретінде пайдаланылатын сұйытылған мұнай газындағы пропанды алмастыра алады. Бұл жоғары цетанды санның арқасында дизель қозғалтқыштары үшін перспективалы отын. Биомассаны газдандыру жолымен ДМЭ өндірісі демонстрациялық кезеңде және осы технология бойынша жұмыс істейтін бірінші қондырғыны 2010 жылдың қыркүйегінде Швецияда пайдалана бастады [9].

2.2.3.7 Биобутанол

Биобутанолды іштен жану қозғалтқыштары үшін отын ретінде пайдалануға болады. Оның жоғары энергия сыйымдылығы (29,2 МДж / л) бар және этанолға қарағанда бензинді көбірек еске түсіреді және осылайша, қазіргі бензин инфрақұрылымы арқылы таратылуы мүмкін. Биобутанолды Clostridium acetobutylicum және Eschericia coli кейбір әзірленген бактериялар арқылы ацетон-бутанол-этанол (АБЭ) процесінің көмегімен қантты ферменттеу арқылы алуға болады [38]. Үздіксіз тепе-тең булану жолымен сұйық ортадан изобутанолды алып тастаумен бірге іріктелген штаммдардың анаэробты өсуі теориялық шығудың 90% - дан астамына әкелді. Сондай-ақ, бес көміртекті қантты метаболиздеуге мүмкін ашытқы штаммдары ұсынылды [39]. Биобутанолды қарапайым этанол үшін пайдаланылатын крахмал мен қант шикізатынан алуға болады. Сонымен қатар, қантты лигноцеллюлозды биомассадан жетілдірілген этанол өндіру үшін қажетті биохимиялық конверсияның сол сатыларын пайдалана отырып алуға болады.

Бұл факт биомассаны қантқа биохимиялық түрлендіру жайлы процесін зерттеу қажеттілігін көрсетеді[9]. Тәжірибелі зауыттар Германия мен АҚШ-та биобутанол өндіреді,ал басқалары құрылыс сатысында.

2.2.4 Үшінші буын биоотыны

Үшінші буын биоотын лигноцеллюлоза биомассасынан алынатын балдырлар мен сутектен алынады. Оларды қайта өңдеу нәтижесінде алынған өнімдер үшінші ұрпақ ретінде сипатталады,өйткені олар жерді пайдалануды қажет етпейді. Олардың өндірістік технологияларында қантты, крахмалды және лигноцеллюлозаның барлық формаларын қысқа тізбекті мақсатты көміртекті қосылыстарға айналдыру үшін каталитикалық риформинг тәсілдері қолданылады. Үшінші буын биоотын өндірісінің технологиясы әлі де әзірлену сатысында және олардың ірі ауқымды өндірісі орта және ұзақ мерзімді перспективада күтіледі.

2.2.4.1 Биомассадан жасалған сутегі

Сутегі, "болашақ отыны" ұзақ уақыт оның жоғары энергия сыйымдылығы мен тұрақтылығына байланысты энергияның жақсы көзі болып саналды, ақырында, энергетикалық теңгерімнің маңызды

компоненті болуы мүмкін. Оның сұранысы энергия көзі ретінде оны пайдаланумен шектелмейді. Газ тәрізді сутегі химикаттар өндіру үшін, тамақ өнеркәсібінде майлар мен майларды гидрирлеу, маргарин өндіру, болатты өңдеу үшін, сондай-ақ мұнай өңдеу зауыттарында бензиннің құрамын тұзсыздандыру және өзгерту үшін пайдаланылады. Сутегі кемшіліктері, екінші жағынан, қарапайым және қымбат емес сақтау және газ тәрізді сутегі тарату қиындықтарын қамтиды, бұл кең таралған коммерциялық қолдануларда қажет [46–49].Түрлі фотосинтетикалық және фотосинтетикалық емес микроорганизмдер, соның ішінде бір жасушалы жасыл балдырлар, цианобактериялар, аноксигенді фотосинтетикалық бактериялар, міндетті анаэробты және азотфиксациялаушы бактериялардың H2 өндірісі үшін гендер мен ақуыздары бар, алайда олардың тиімділігі әлі де төмен [38, 48]. Биомассадан сутегі алудың түрлі технологиялық тәсілдері бар басқа да арзан сутегі отын элементтері ретінде төмендегілерді кеңінен жіктеуге болады [49]:

- Су газының конверсиясымен байланысты термохимиялық газдандыру;;
- Биомайдың көмірсулар фракцияларының риформингімен жүретін жылдам пиролиз тікелей күн газдандыру;
- газдандырудың әртүрлі жаңа процестері;
- биомассадан алынған синтез-газды түрлендіру;
- биомассаның аса сыни конверсиясы;
- биомассаның микробиологиялық конверсиясы.

Сутегі қазбалардан да, биомассадан да алынуы мүмкін. Қалпына келтірілетін биомассадан алынған сутегі тұрақты энергия көзі болып табылады және сондықтан да био сутек ретінде белгілі. Биосутегі өндіру технологиясы әлі де зерттеулер мен әзірлемелердің ең ерте сатысында. Биореакторлар конструкциясын және жарық, pH, қоректік заттар мен микробтық флора үшін пайдалану шарттарын оңтайландыру, алдын ала биологиялық, химиялық және физикалық өңдеулерді тестілеу және валидациялау, газдарды тез алып тастау және тазарту, микроорганизмдерді иммобилизациялау және сутегін өндіретін ферменттік жүйелермен бәсекелесетін ферментативтік метаболикалық тәсілдердің генетикалық модификациялары сутегі био өндіру жүйесін жақсарту үшін қызықты перспективалар ашады.[48]. Биосутегі өндірісін ұлғайту үшін нақты зерттеу салалары келесі қадамдарды қамтиды [12]:

- сутегі өндірісі бойынша жоғары өнімділікке жету үшін фотосинтетикалық микроорганизмдердің реинжинирингі;
- түзілетін сутекті тиімді бөлу және тазарту әдістерін әзірлеу;
- кейіннен техникалық бағалаумен және шығындар мен пайданы талдаумен жүретін био сутегін өндіру үшін интеграцияланған жүйелерді әзірлеу

Бүгінде биомассаны газдандыру жаңғыртылатын сутегі өндірісінің ең ескі және ең үнемді тәсілін ұсынады. Табиғи газдың бу риформингі және биомассаны газдандыру XXI ғасырдың соңына қарай басым технологиялар болады деп күтілуде [49].

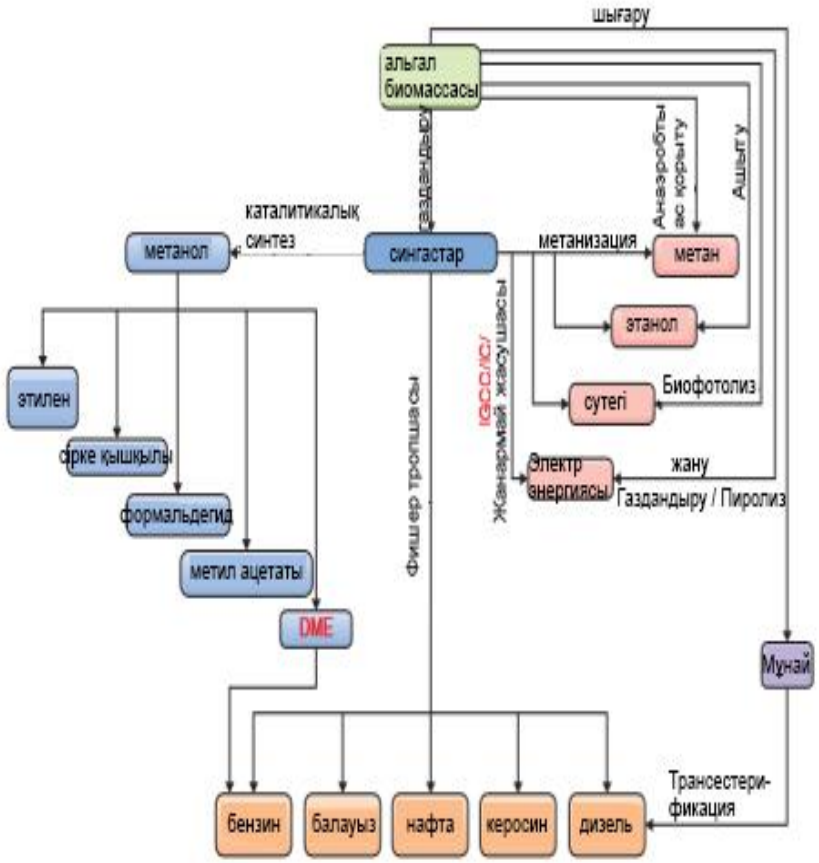
2.2.4.2 Балдырлардан жасалған отын

Балдырлар коммерциялық мақсатта 1950-ші жылдардан бастап, негізінен фармацевтік өнеркәсіп үшін өсірілді, бірақ соңғы уақытта олар биомассаның әлеуетті көздері ретінде назар аударды, өйткені олар көлік отынын қоса алғанда, әртүрлі мақсаттарда пайдаланылатын химиялық өнімдер мен заттарды шығарады. Соңғы 50 жылда балдырлардан биоотын өндірісі, атап айтқанда АҚШ пен Жапонияда қарастырылды. Алайда АҚШ пен Жапонияның бағдарламалары тоқтатылды, және зерттеушілер түпкі мақсатқа - балдырдан биоотын өндірудің экономикалық тиімді тәсілін таба алмады. Екінші жағынан, дәстүрлі қазба отын түрлері құнының өсуі, биоотын өндірісі үшін тамақ шикізатын пайдалануға қатысты алаңдаушылық және балдырларды өңдеуде анағұрлым жетілдірілген құралдарды іздеу, осы салаға қызығушылықты қайта жаңартты [25]. Бұл жағдайда фотосинтетикалық балдырлар биомассаның көзі ретінде немесе биоотын өндірісіне арналған штамм - иесі ретінде қаралды [38].Балдырларды биоотын өндірісі үшін шикізат ретінде пайдаланудың негізгі артықшылығы жер мен ресурстарды тиімді пайдалану мүмкіндігі болып табылады, өйткені олар өсірілетін тоғандар немесе реакторлар өнімсіз жерлерде орналасуы мүмкін [15, 50].Балдырлардан алынған бастапқы шикізатты келесідегідей жіктеуге болады:

- Макробалдырлар: балдырлар сияқты теңіз балдырлары, олар тек теңізде ғана өсіріледі немесе табиғи ресурстардан алынады. Олар негізінен азық-түлік және азық өндіру үшін, сондай-ақ өнеркәсіптік шикізат ретінде пайдаланылады. Макро балдырларды биогаз және биоэтанол өндіру үшін пайдалануға болады, бірақ әлі күнге дейін өнімділігі төмен болды [51];
- Микробалдырлар: олар косметикалық және медициналық салаларда кәсіби пайдалану үшін қолданылады және бүгінде олардың әлемдік өндірісі бірнеше тоннаны құрайды [52]. Олар ашық резервуарларда немесе жабық фотобиореакторларда өсіріледі және биодизель өндіру үшін пайдаланылуы мүмкін майдың белгілі бір пайызын қамтиды, ал биомассаның қалған бөлігі негізінен этанол мен биогаз өндіру үшін пайдаланылуы мүмкін. Микробалдырларды өсіру үшін циркуляция және тазалау үшін су және энергия қажет, бұл парниктік газдардың едәуір шығарындыларына әкелуі мүмкін. Генетикалық түрлендірілген штаммдарды пайдалану өте маңызды, өйткені тіпті тұйық жүйелер генетикалық түрлендірілген балдырлардың қоршаған ортаға түсуі сияқты экожүйенің ластануы жайлы проблемаларды болдырмауын іске асыра алмайды [53].

Микробалдырлар фотосинтездің неғұрлым жоғары тиімділігіне, өсу жылдамдығына және басқа биомассаның көздерімен салыстырғанда неғұрлым жоғары меншікті ауданына байланысты үшінші ұрпақтың биоотынның әлеуетті көздері ретінде орнатылды. 46 000-140 000 литр этанолды 1 га микробалдырлардан алуға болады, бұл жүгері сабанынан (1000-1400 л/га), қант қамысы (6000-7 500 л/га) және тары (10 700 л/га) этанолдан бірнеше рет жоғары. Сонымен қатар, балдырлардың кейбір түрлері тұзды және сарқынды суларда жақсы өседі, бұл тек тұщы суға тәуелді жердегі дақылдарға қарағанда оларды перспективалы шикізат етеді.

Муниципалдық, ауыл шаруашылығы және өнеркәсіп қызметінен сарқынды сулары бар әртүрлі су көздерінде (мұхиттарда, көлдерде, және т. б.) балдырлар өсе алатындықтан, қоректік заттарды жою және биоотын өндіру арқылы сарқынды суларды балдырлармен өңдеуге қосымша мүмкіндік бар.[15, 23, 50]. 2.9 суретте балдырлардан алуға болатын негізгі өнімдер мен отынның түрлері, оның ішінде оларды өндірудің технологиялық тәсілдері көрсетілген. Биохимиялық (мысалы, ферментация және анаэробты ашыту) және термохимиялық (пиролиз және сұйылту) балдырларды биоотынға айналдыру әдістері бар. Бірінші процестер этанол және биодизель түрінде бірінші буын биоотын өндірісі үшін пайдаланылуы мүмкін, ал термохимиялық процестер екінші буын биодизель және газ өндіру үшін пайдаланылуы мүмкін[23]. Ашытқы, гетеротрофты балдырлар немесе цианобактериялар сияқты микроорганизмдерді пайдалана отырып, бензиннің, дизель отынының және авиа отынының негізгі көмірсутегі болып табылатын қантты алкандарға айналдыруға болады. Процесс әртүрлі суда еритін қанттарды су фазасында риформингті пайдалана отырып, сутекті және химиялық жартылай өнімдерге, содан кейін каталитикалық процесс арқылы алкандарға түрлендіруден тұрады.



Сурет 2.9 Балдырлар биомассасын өңдеудің негізгі тәсілдеріне шолу.

Модификацияланған микроорганизмдерді пайдалану қантты синтетикалық дизель отынына гидрациялауға болатын көмірсутектерге айналдыруға мүмкіндік береді. Алайда, аталған процестердің ешқайсысы өнеркәсіптік ауқымда көрсетілмеді [9]. Балдырларды ферменттеу арқылы отындық биоэтанолды өндіру штаммды таңдаудан және оның өсуінен басталады. Екі тәсіл қолданылады: табиғи мекендеу ортасынан жиі инвазивті, макробалдырлардан шикізатты пайдалану; немесе жасанды жағдайларда тиісті түрде таңдалған микробалдырлар штаммының өсуі. Микробалдырларды өңдеу алдында ұсақтау қажет. Жер үсті шикізатынан жасалған целлюлозды этанол сияқты балдырлар, олардың қанттары ферментацияға ұшырамас бұрын, физикалық, химиялық және/немесе ферментативтік процестер барысында алдын ала өңделуі және қанттануы тиіс. Алайда балдырлар биомассасы лигниннің жетіспеушілігі бар өсімдік биомассасына қарағанда моносахаридтерге түрлендіруге аз төзімді. Целлюлоза мен гемицеллюлозадан басқа, балдырлардың көптеген түрлері крахмалдың көп мөлшерін қосалқы зат ретінде жинақтайды [15, 50]. Қазіргі уақытта биоэтанолдың жоғары шығуы макро балдырларға қарағанда микробалдырлардан алынуы мүмкін.

Негізгі себеп-ферменттеуші этанолдың барлық негізгі ағзалары крахмал, целлюлоза және гемицеллюлоза (микробалдырлар көмірсулары) гидролизі барысында босатылатын қанттарды тиімді пайдалану үшін іріктеліп алынды және әзірленді, бірақ агар немесе каррагинан сияқты макобалдырлар көмірсулары үшін емес. Микробалдырлардан жасалған көмірсулар жер бетіндегі көмірсуларды еске түсіретіндіктен, оларды өңдеу кезінде шығу көп. Микробалдырлардан этанол өндірісіндегі елеулі өзгерістер болуы ықтимал, әсіресе лигноцеллюлозды этанол өндірісіндегі инвестицияларды ескере отырып, бұл микробалдырлардың биомассасына қолайлы болады.

Сонымен қатар, лигноцеллюлозаны қанттандыру үшін жаңа ферменттерді әзірлеумен микро және микробалдырлардан бастапқы шикізатты түрлендіру тиімділігі арасындағы алшақтық артады деп күтілуде. Екінші жағынан, макробалдырлардан тұратын биомассаның қалдықтарын пайдалану ерекше назар аударуға тұрарлық.

Бұл балдырлардан биоотын өндірісін биомассаның энергиясын ескере отырып, ұзақ мерзімді тұрақты шешім болып саналатын биоөңдеу тұжырымдамасына қарай жылжытады[50]. Жоғары табысты микробалдырлар биодизель үшін шикізат ретінде пайдаланылуы мүмкін. Дұрыс

жағдайларда (температура, жарық, жеткілікті кеңістік) балдырлардан отынды зерттеуді тоқтатқан кемшіліктерді жеңу үшін әлеует бар. Жасушалық стресс жағдайында балдырлардың кейбір түрлеріне тән жоғары теориялық өнімділігі мен майдың жиналуы балдырлар майын қайта этерификациялау жолымен жасалған биодизель өндірісі балдырлардын басқа шикізат түрлерінен алынған салыстырмалы нәтижелерден кейін оны зерттеулер мен әзірлемелер үшін таңдау қылды. Қазіргі уақытқа дейін макробалдырлардан алынатын биодизельді отын туралы ақпараттың аз көлемі бар және оның өнімділігі микробалдырлардан әлдеқайда төмен [50]. Биодизель өндірісі үшін микробалдырларды өңдеу келесі кезеңдерден тұрады: микробалдырларды өсіру, жинау, құрғату және кептіру. Балдырлар майын трансформациялаудың екі әдісі қолданылады: майды экстракциялауға және майды қайта этерификациялауға бөлінген екі кезеңді әдіс және балдырлар майларын биодизельге дейін жергілікті бір сатылы қайта этерификациялау. Конверсия әдістерінің үш түрі басым: химиялық, термохимиялық және ферментативті. Бұл реакцияны орындайтын катализаторлардың төрт негізгі түрі балдырлық биодизель үшін қолданылды: сілтілік, қышқылдық, липазалық және гетерогенді катализаторлар. Бұл әдістің негізгі кемшілігі-экономикалық тиімділікке, глицериннің тұрақтылығы мен қолданылуына, өнеркәсіптің көптеген салалары үшін жанама өнімге әсер ететін реакцияны алға жылжыту үшін метанолға қойылатын талап. Гетерогенді катализді және метанолдың аса сыни конверсиясын қоса алғанда, басқа әдістер көп перспективалы көрінеді, бірақ олар конверсияның негізгі әдісі ретінде гомогенді қышқыл катализді ығыстыра алады ма туралы айтуға әлі ерте. Биологиялық катализатор липазамен биодизель синтезі туралы бірнеше есептер бар. Бұл әдіс бұрыннан биодизель өндірісіндегі әлеуетті серпіліс ретінде қарастырылады, алайда катализатордың жоғары құны әлі де өнеркәсіптік ауқымда липазамен катализацияланатын биодизель өндірісін дамытуға кедергі келтіреді [50].

Бүгінгі күні балдырлар шикізатынан биоотын өндірудің ең тиімді әдістері микробалдырларды биоэтанолға ферменттеу және микробалдырлардан тұратын биомассаны жергілікті қайта этерификациялау жолымен биодизель өндірісі болып табылады.

Алайда, балдырлар шикізатынан этанолдың ферментативті өндірісі, сондай-ақ балдырлар майларының қайта этерификациясы кейіннен кең өңдеуді талап етеді, бұл балдырлардан биоотынды коммерцияландыруға елеулі кедергі болып саналады. [54]. Осылайша, нақты серпіліс биоотынды өндіру және бөлу үшін фотосинтез жасайтын ағзалардың метаболикалық инженериясынан күтіледі, бұл келесі өңдеуді айтарлықтай жеңілдетеді [50]. Алдағы уақытта спирттерді, дизельдерді, алкандарды және сутекті өндіру қабілеті жақсартылған балдырлардың штамдары жүйелі метаболикалық инженерия тұжырымдамаларының көмегімен әзірленеді деп күтілуде. [38]. АҚШ - та, Жаңа Зеландия мен Израильде балдырлардан отынды коммерциялауға тырысатын стартап-компаниялар бар [55]. Олардың кейбіреулері балдырлық май өндіру жайлы жоғары шығуға сілтейді және алдағы айларда немесе жылдары олар балдыр отын биодизельдерінің үлкен мөлшерін өндіретін болады дегенді баспасөз мәлімдемелері жариялады.

Дегенмен, осы компаниялардың ешқайсысы да өнеркәсіптік ауқымда балдырлардан биоотынды өндірмеді және олардың бірде-бірі өз отынының ПГ шығарындыларының қарқындылығы жайлы дәлелдемелерін ұсынбады. Балдырлар майын өндіру шығындары 2,86 АҚШ долларынан бастап бағаланды. АҚШ /л 3,51 долларға дейін. [56]. Осылайша, бұл әлеуетті перспективалы технология болса да, іргелі зерттеулер тұрғысынан үдерісте ПГ шығарындыларының қарқындылығын түсіну және жақсарту үшін әлі де көп нәрсе істеу керек.

2.2.5 Күн отыны

Қазіргі уақытта жел, геотермалды, гидроэлектрлік және күн энергиясын қоса алғанда, электр энергиясын өндіру үшін көміртегінің төмен деңгейі бар өндірістің көптеген тәсілдері бар. Бұл тәсілдердің ықтимал үлесін қарастыра отырып, жер күннен адам пайдаланатын барлық энергиядан шамамен 7000 есе көп энергия алады. Күн энергиясы келесі үш жолмен пайдаланылуы мүмкін: электрге фотоэлектрлік түрлендіру арқылы, электр энергиясын өндіру үшін қозғалтқыштарды қозғалысқа әкелетін сұйықтықтарды қыздыру үшін айналарды пайдалана отырып; немесе қатты немесе сұйық отын ретінде жағуға болатын өсімдіктердің bp биомассасын жинау жолымен [36]. Биомассаны шоғырландыру күн қондырғысымен генерацияланатын жылуды пайдалана отырып синтез-газдандыруға болады, бұл конверсия тиімділігін әлеуетті арттырады және ПГ шығарындыларын төмендетеді. Процесті неғұрлым тиімді ету және оны коммерциялық ауқымда пайдалануды қамтамасыз ету үшін көп тәжірибелі қондырғылар мен одан әрі зерттеулер талап

етіледі. Сұйық көлік отынын өндіру процесі ретінде дами алатын тағы бір технология сутегі немесе көміртегі монооксиді суды ыдырату болып табылады, содан кейін каталитикалық процесс барысында сұйық отынға айналдыруға болады. Бұл процесс қазіргі уақытта зертханалық зерттеулер сатысында және ұзақ мерзімді перспективада тасымалдау үшін отын балансы құрамында күн отынын одан әрі дамытуды қолдау үшін маңызды және ауқымды зерттеу жұмыстары қажет [9]. Сонымен қатар, фотосинтездейтін организмдердің метаболикалық инженериясы күн энергиясын биоотынға айналдырудың өте перспективалы тәсілі болып табылады [50]. Оксигендік фотосинтезді жүзеге асыруға қабілетті цианобактериялар, біртекті емес топ көптеген ықтимал биотехнологиялық процестердің бөлігі ретінде ұсынылды. Цианобактериялар тартымды, өйткені олар күн энергиясын тікелей басып алуға және оны субстрат ретінде суды пайдалана отырып пайдалы химиялық энергияға айналдыруға қабілетті. Бұл мүмкіндікті биоотын өндіруде бірнеше жолмен пайдалануға болады. Олардың фотосинтез кезінде өндірілетін энергияның көмегімен көміртегі диоксидін сіңіру процесін ынталандыру қабілеті жаңадан өңделген көміртек жаңа метаболикалық жолдарды енгізу арқылы пайдалы биоотынға айналуы мүмкін деп болжауға мүмкіндік береді. Бұл процесс биофотолиз деп аталды. Бұл , суды және барлық жерде энергия көзін, күн энергиясы сияқты бай субстраттар сутекті, этанол, атап айтқанда изобутиральдегидті өндіру үшін пайдаланылатын тартымды және концептуалды қарапайым тәсіл.

Бұдан басқа, пайдалы жанама өнімдер биоотын өндірісінде пайдалану кезінде биомассадан алынуы мүмкін[57]. Осы міндет үшін қолайлы қымбат емес фотобиореакторларды (яғни мөлдір, берік, су өткізбейтін және т.б.) әзірлеу үшін материалтану саласындағы жетістіктер талап етіледі. Биологиялық тұрғыдан, жақсарту гендік инженерияны қолданудан келеді. Цианобактериялардың кейбір сұйық биоотындарға бейімделуі үшін белгілі бір күш-жігер қабылданса да, жақында метаболикалық инжиниринг арқылы цианобактериалды сутегінің өндірісін жақсартуға тырысу үшін біршама аз тырысу жасалды.

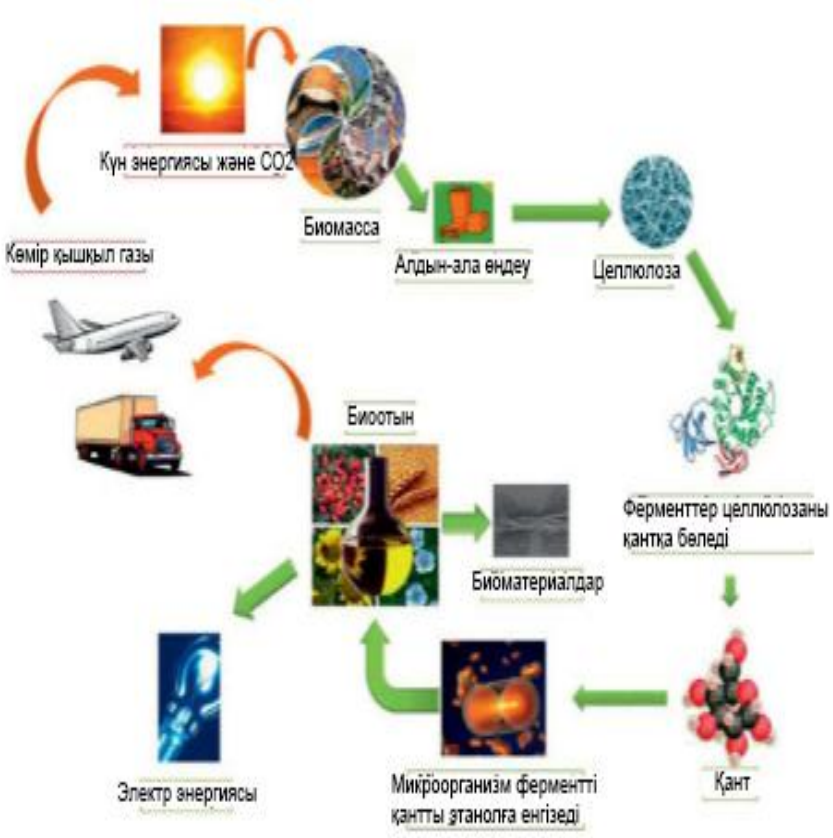
Жақын арада бір немесе бірнеше цианобактериалды жүйелерді конверсия тиімділігін кейбір нақты арттырумен келесі деңгейге жылжытудың кейбір нақты әрекеттеріне әкелуі мүмкін [57].

2.2.6 Биорафиндеу

Химиялық заттардың басым көпшілігі мұнай шикізатынан алынады. Мұнай өндірудің жалпы көлемінің аз ғана үлесі, шамамен 5% химия өндірісінде пайдаланылады, бірақ бұл химикаттардың құндылығы жоғары және отын-энергетикалық өнімдермен салыстырмалы табыс әкеледі. Химикаттар өндіру үшін биомассаны өндірудің бір бөлігін бөлу есебінен биоотын нарығында ұқсас икемділікті жасауда анық экономикалық артықшылық бар. Іс жүзінде, бұл тұжырымдама биомассаға қатысты одан да көп мағынаға ие, өйткені ол шикі мұнайға қарағанда химиялық жағынан біркелкі емес және оны отынға, атап айтқанда көмірсутектерге түрлендіру өте тиімді емес [21]. Биоөңдеу тұжырымдамасы дәстүрлі мұнай өңдеу зауыттарының базалық тұжырымдамасына, отынның әртүрлі түрлерін және белгілі бір шикізаттан жасалған басқа да өнімдерді өндіруге ұқсас. Кәсіпорынның экономикалық бәсекеге қабілеттілігі салыстырмалы құны аз жаппай биоотындарға қосымша қымбат тұратын төмен көлемді жанама өнімдерді өндіруге негізделген. Биоөңдеу тұжырымдамасының негізгі ерекшелігі-биомассаға арналған шикізаттың әртүрлі түрлерінен отынды, химиялық заттар мен энергияны бірлесіп өндіру болып табылады. Сондықтан, био өңдеу зауытын (био-зауыт) өнімділігі шығындармен, экономикамен, нарықтармен, шығыспен, қоршаған ортамен, әсермен, көміртегі теңгерімімен және әлеуметтік аспектілермен байланысты материалдар, химикаттар, отын және энергетика үшін биомассаны оңтайлы пайдалану ретінде анықтауға болады.

Басқаша айтқанда, ресурстарды пайдалануды оңтайландыру, рентабельділік пен пайданы барынша көбейту және шығындарды азайту қажет[9, 21]. Био-зауыттар әртүрлі нарықтар мен секторлар үшін әртүрлі өнімдер ұсына отырып, биомассаның ресурстарын тұрақты және тиімді пайдалануға елеулі үлес қосады [58]. Өндіріс технологияларына және био-зауыттардың өнімдеріне шолу 2.10 суретте көрсетілген. Биоотын экономикалық параметрлері тартымды болып табылатын жеке био-зауытта жүргізілуі мүмкін. Осыған байланысты, бірқатар маңызды фактілерді, атап айтқанда, биомассаның көзі мен орналасқан жерін, биомассаның түрін, көлік шығындарын, конверсия технологиясын, био-зауыттың масштабын және онымен байланысты күрделі шығындарды, жалпы шығарындылар мен т. б. назарға алу қажет. Мұнай өңдеу зауытына түсіп, биоотынды мұнай отынымен араластыруға болады.

Мұнай өңдеу зауыттарының қазіргі инфрақұрылымы мұнайдан алынған отынмен биоотынды бірлесіп өңдеу үшін де қолайлы болуы мүмкін. Шамасы, биоотынның арасында өсімдік майынан алынған заттар олардың жоғары энергия сыйымдылығына, оттегінің төмен болуына және сұйық формасына байланысты, мұнай туындыларымен бірге өңдеу үшін ең қолайлы болып көрінеді. [23]. Neste Oil Corp әзірлеген биоотын өндірісінің жалғыз коммерциялық процесі өсімдік майынан биоотынды шығару болып табылады. Лигноцеллюлозадан алынатын шикізат үшін тасымалдау алдында тұрақтандыру сатысы қажет.

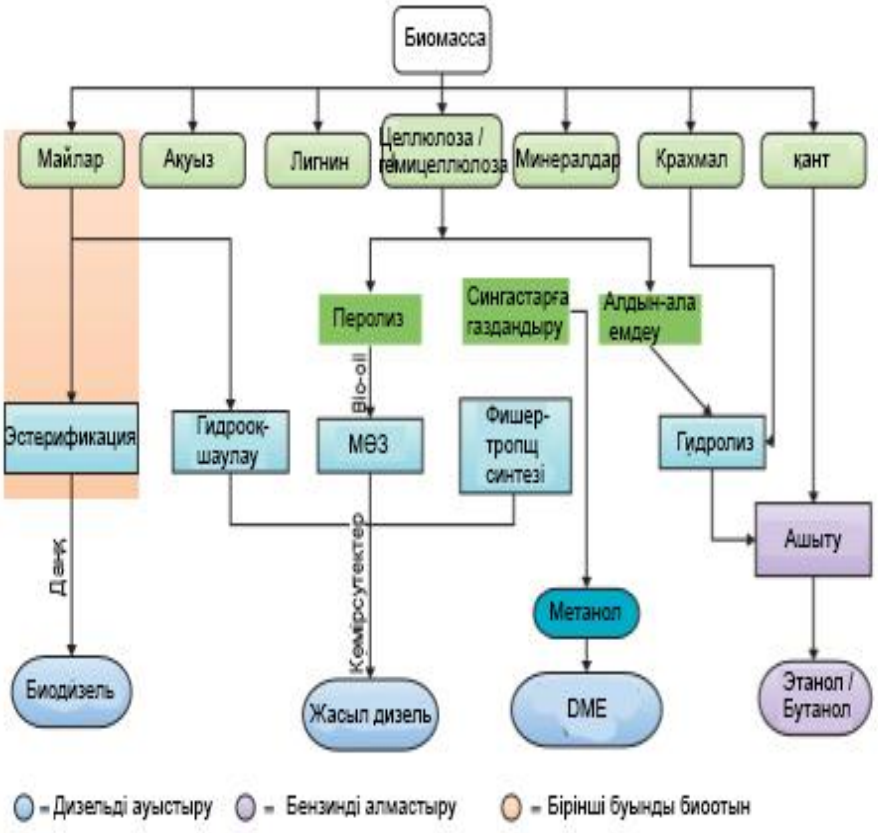


Сурет 2.10 Биорафиндеу тұжырымдамасы.

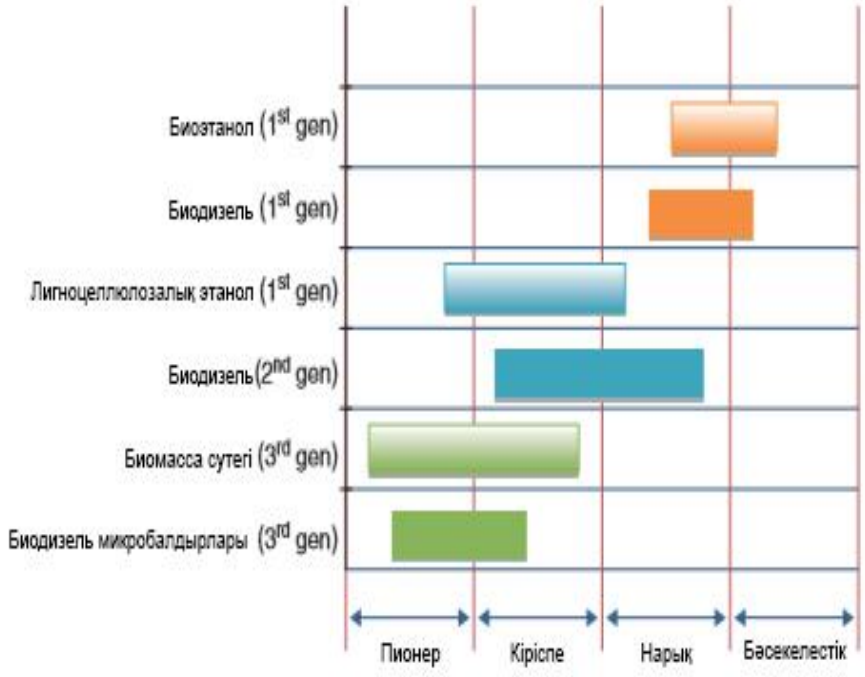
Коммерцияландыру кезеңі Honeywell's UOP компаниясы әзірлеген UOP / Eni Eco процесіне жақындап келеді.Бұл процесс жасыл дизель мен авиаотын өндіру үшін жарамды. 2012 жылы зауыт іске қосылғанда жылына 100 миллион галлонға инженерлік зерттеу жүргізілді [23].

2.3 Биоотынды дамытудың болашақ трендтері

2.11-суретте қазіргі уақытта зерттелетін биоотынның жетілдірілген түрлеріне шолу көрсетілген,ал 2.12-суретте оларды әзірлеу мәртебесі көрсетілген. Нарыққа ену дәрежесіне байланысты биоотын өндірісіне арналған әртүрлі технологиялар зерттеулер, әзірлемелер және инновациялар тізбегінің әртүрлі кезеңдерімен байланысты болуы мүмкін. Қазіргі уақытта бірінші буын биоотыны коммерциялық қолдану кезеңінде, екінші буын биоотыны нарыққа шығады, ал үшінші буын биоотыны әлі де зертханалық зерттеулер кезеңінде. Алайда, олардың барлығы кейінгі онжылдықтар ішінде өнеркәсіптік ауқымда өндірілетін болады деп күтілуде. Шынында да, қазіргі уақытта көптеген елдер биоотын жөніндегі бағдарламаларды көтермелейді немесе бағалайды, кейбір жағдайларда, егер өнімділіктің тиісті жүйесін назарға алса, шынымен жақсы болашағы бар [1].



Сурет 2.11 Жетілдірілген биоотынға шолу.



Сурет 2.12 Биоотынның даму мәртебесі.

Биоотын жөніндегі бағдарламаны іске асырудың табысы биоотынның қолда бар баламаларының сипаттамаларын ескере отырып, оларды пайдаланудан түсетін пайданы барынша арттыру мақсатында оларды өндірудегі қозғаушы күштерді дұрыс өлшеудің нәтижесі болып табылады.

Қазіргі көлік инфрақұрылымының болашағы туралы айтпағанда, қандай қазбалы отынды ауыстыруға ыңғайлы екендігі туралы шешім де маңызды мәселе болып табылады. Ақырында, ең маңыздысы, табиғи ресурстардың, негізінен жер мен судың болуы іріктеу мен жоспарлау процестеріне қосылуы тиіс. Бұл кезеңде өмір циклінің талдауын, сондай-ақ ресурстарға сұранысты, жұмыс орындарын құруды, қажетті технологиялардың, олар ауыстыра алатын қазбалы отынның болуын ескере отырып, энергетикалық теңгерім және ПГ шығарындылары сияқты талдау құралдарын пайдалана отырып, биоотын арасындағы айырмашылықтарды жақсы түсіну қажет [1]. Жетілдірілген биоотын шикізат бағасы сияқты негізгі экономикалық факторларды, сондай-ақ жалпы өнімділік пен процестің шығуын жеңе отырып, қолданыстағы өнімдермен экономикалық бәсекеге қабілетті болуы тиіс.

Коммерцияландыру үшін процестерді зертханалық зерттеу сатысынан бастап шығу және өнімділік деңгейіне дейін жылжыту талап етіледі, олар теориялық мүмкін болатын деңгейге жақындайды және оларды өнімділігін жоғалтпай кеңінен енгізуді талап етеді[39]. Бұдан әрі биоотынның экономикалық негіздемесіне ықпал ететін зерттеулердің негізгі салалары ұсынылған.

2.3.1 Биоотын үшін биомассаны өндірудегі жетістіктер

2.3.1.1 Бірінші буынды отынға арналған шикізат

Қазіргі уақытта биоотын өндірісі үшін кеңінен пайдаланылмайтын немесе өнеркәсіптік ауқымда өсірілмейтін дақылдар бар, бірақ олар бірінші ұрпақ отыны үшін тартымды шикізат болуы мүмкін. Оларға биоэтанол өндірісі үшін биодизель, маниок және құмай өндіруге арналған ятрофа жатады. Олар бірінші ұрпақ биоотыны үшін бастапқы шикізат ретінде әлеуетті қызықты, өйткені олар пайдаланылатын биоотын өндірісі кезінде парниктік газдардың қарқындылығы басқа дәстүрлі дақылдарға қарағанда төмен болады деп күтілуде. 2011 жылы 1,8 млрд. тонна қант қамысы мен 880 млн. тонна жүгерімен салыстырғанда 250 млн. тоннадан астам маниок және 55 млн. тоннаға жуық құмай өндірілді[59]. Қазіргі уақытқа дейін маниок мен құмай бірінші буын этанолын өндіру үшін негізгі шикізат ретінде пайдаланылмады, алайда кейбір елдер мен компаниялар бұл дақылдарды биоотын үшін бастапқы шикізат ретінде айтарлықтай әлеуеті бар ретінде қарастыра бастады, өйткені оларды сапасы төмен жерлерде жоғары егін ала отырып, өсіруге болады.

Маниоктың орташа өнімі 12,2 т/га құрайды, бірақ Үндістан сияқты кейбір елдерде орташа өнім 31 т/га құрайды. Тропикалық өсімдік сияқты, маниоканы жылы және ылғалды климатта өсіруге болады, әдетте жауын-шашын мөлшері салыстырмалы үлкен жерде. Нигерияда, Бразилияда, Индонезияда және Таиландта маниок едәуір көлемде өсіріледі [59]. Маниоктың тамыры крахмалға бай және оның биоотын үшін тартымды ерекшелігі-жоғары өнімділік. Қытай, Нигерия, Бразилия және Таиланд отын этанолына арналған маниок өндірісін кеңейтуге мүдделі [8, 25]. Африка үшін байырғы құмай құрғақшылық пен ыстыққа төзімді, бұл құрғақ аудандарда оны әсіресе маңызды дақыл етеді.

Оның орташа өнімділігі маниокқа қарағанда әлдеқайда төмен, 1,4 т / га. Сорго өнімі төмен болып көрінуі мүмкін себебі Үндістан мен Нигерияны қоса алғанда, ең көп мөлшерде өсірілетін елдерде ол коммерциялық қызмет үшін оңтайландырылмаған [59]. Өнімділік жақсы басқару және тыңайтқыш енгізу әдісін жетілдіру есебінен жақсартылуы мүмкін.Сонымен қатар, сорго генетикалық трансформациясына қызығушылық артуда. Бүгінгі таңда өсірілетін транс гендік дақылдар жоқ, құмайлықты генетикалық карталау толық жүріспен жүріп жатыр,бұл ғылыми қоғамдастыққа құмай өнімділігін арттыруға арналған құралдарды беруге тиіс.

Сонымен қатар, АҚШ-та кейбір зерттеушілер екінші буын биоотын өндіру үшін лигноцеллюлоза биомассасы ретінде пайдаланылуы мүмкін сабан көп мөлшерде өндіретін, тез өсетін сорго сұрыптарына, бірінші ұрпақ биоэтанолын өндіру үшін арналған астыққа қосымша мүдделі[8]. Этанол өндірісі үшін пайдаланылуы мүмкін моносахаридтердің басқа көзі сарысу болып табылады. Сарысудың үлкен көлемі ірімшік өндіру кезінде жанама өнім ретінде өндіріледі. Сүт сарысуының ақуызы ультрафильтрация жолымен сарысудан жиналғаннан кейін, қалған сүзгіні тиімді ферменттеу және лактозаның жоғары мөлшеріне жету үшін кері осмоспен шоғырландырады. Сарысу сүзуіндегі лактоза Kluyveromyces marxianus кейбір арнайы ашытқы штаммдарымен ашытылады [15]. Биодизель негізінен соядан, рапстан, пальма жемісінен немесе басқа майлы дақылдардан алынған

триацилглицериннен жасалады [36]. Майлы дақылдардың орташа өнімі негізінен түрге, климатқа және ауыл шаруашылығы басқаруына байланысты және бір гектарға жүзден мың литр өсімдік майына дейін өзгереді. Соя, кастор және пальма майы Бразилияда биодизель өндіру үшін жиі қаралатын кейбір дақылдар. Биодизель өндіру үшін өнім оның ішінде тиісінше 0,7 т/га, 0,5 т/га және 5,0 т/га жетуі мүмкін [1]. Ятрофа-улы өсімдік майын алу үшін тұқымдарын ұсақтауға болатын жеуге жарамсыз дақыл. Оны жылы және ылғалды климатта жартылай құрғақ жерлерде өсіруге болады. Бұрын бұл дақыл сабын мен шам өндіру үшін, сондай-ақ дәрі ретінде өсірілді.

Үндістан отын өндіру үшін ятрофаны өсіруге ерекше мүдделі және 11 млн.гектардан астам шөл жерлерді ятрофамен себілген алқаптарға айналдыру бойынша амбициозды жоспарлары бар, өйткені бұл елде тамақ майларын отын ретінде пайдалануға тыйым салатын ұлттық саясат әрекет етеді. Ятрофаны өсіруге болатын басқа өңірлер Оңтүстік Африка, Оңтүстік-Шығыс Азия және Латын Америкасы. Сондай-ақ, қазіргі уақытта кең өсірілмейтін, бірақ қазіргі уақытта арыш саңырауқұлағы (Camelina sativa) сияқты басқа да дақылдар шикізаттың әлеуетті жаңа түрлері ретінде зерттелуде. Арыш саңырауқұлағы Солтүстік Еуропа мен Орталық Азияның түбірлі өсімдігі болып табылады және қазіргі уақытта оның өнімділігі рапс сияқты. Дегенмен, ол кем дегенде 50 жыл бойы өнеркәсіптік ауқымда өсірілген жоқ, демек, өнімділікті арттыруға аз көңіл бөлінді, бұл зерттеу қажет ететін бағыт болып табылады.

Арыш саңырауқұлағы (Camelina sativa) өсіруде ол топырақты өңдеуді не арамшөптермен күресуді талап етпейді.

Алайда, осы уақытқа дейін коммерциялық мақсатта өсірілген жоқ, сондықтан ол биодизель өндіру үшін әлі күнге дейін сенімді шикізат емес дегенді білдіреді.

Қалыпты климатта өсетін майлы дақылдарда биоотынды өндіру жүгеріге қарағанда әлдеқайда төмен болғандықтан, экономикалық ынталандырулар жүгері өсіруге болатын барлық жерде этанол өндіруге ықпал етеді. Шикізаттың басқа нұсқалары май және қуыруға арналған май болып табылады, ол сондай-ақ бәсекеге қабілетті баға бойынша жеткілікті ұсыныс болған жағдайда биодизельді отынға өзгертілуі мүмкін. Бұл бағалар негізінен ет өнеркәсібі өндірісіне байланысты, өйткені май өндірісін арттыру мақсатында ірі қара малды өсірудегі ынталандырудың мағынасы жоқ, сондықтан бұл шикізат салыстырмалы аз мөлшерде қолжетімді [1, 36].

2.3.1.2 Екінші буынды отынға арналған биомасса

Тұрақсыз мұнай өндіруді ауыл шаруашылығы дақылдарынан алынған тұрақсыз отындық өндіріспен алмастыру көрегендік емес болар еді. Сондықтан екінші буын биоотын өндірісі үшін негізінен лигноцеллюлоза қалдықтары пайдаланылды. Конверсия технологиясына байланысты сұйық отынның 1 млрд.галлон өндірісі үшін 10-25 млн. тонна құрғақ целлюлоза биомассасы қажет болады. Қазбалы отынды қайта жаңартылатын отынмен тұтынуды ішінара ауыстыру өсірілетін де шикізаттың, сондай-ақ жиналған биомассаның ресурстарынан да алынатын шикізаттың үлкен көлемін талап етеді.

Биоөңдеуге арналған шикізаттың жыл сайынғы циклі күзде ауыл шаруашылығы қалдықтарынан, ағаш қалдықтарынан немесе қыста ауыл шаруашылығы дақылдарынан, көктемде қара бидайдан, және жазда құмай немесе тары сияқты энергетикалық дақылдардан тұрады. [37]. Әлемдік астық немесе тұқым өндірісін есепке ала отырсақ, жүгері 880 млн. тонна астық өндіретін ең өнімді дақыл болып табылады және [59] сабан деп аталатын сабандар мен собықтардың жүгері сияқты ұқсас мөлшері отын өндіру үшін қазір әлеуетті қолжетімді. АҚШ-та жүгері сабанының жартысын целлюлоза этанолына конверсиялау 13,5 млрд этанол галлон береді [36]. Бразилияда күнжара қант қамысы-бұл, негізінен, өсімдіктің үштен бір бөлігін білдіретін қолжетімді биомасса, егер оның 50% этанол өндірісі үшін пайдаланылса, онда этанолдың шығуы 6000 л/га-дан 10000 л/га-ға дейін артуы мүмкін[60]. Сұранысқа елеулі әсер ету үшін биоотынның жеткілікті мөлшерін өндіру үшін қажетті жердің көлемі осы учаскідегі шикізаттың өнімділігіне толық байланысты болады.

Өнімділік, өз кезегінде, генетикалық әртүрлілікті, агрономиялық тәжірибені және топырақ сапасы, су мен климаттың қолжетімділігі сияқты қоршаған орта факторларын қоса алғанда, физиологиялық факторлардың кең спектрімен айқындалады.

Ботаниктердің міндеті аз жемісті немесе қараусыз қалған жерлердің түрлі түрлерінде өсіруге болатын өсімдіктердің неғұрлым жоғары өнімді түрлерін анықтау, генетикалық және өндірістік әдістерді оңтайландыру және энергия өндіру үшін осындай түрлерді кеңінен пайдалануды көтермелеу нәтижесінде туындауы мүмкін кез келген экологиялық тәуекелдер мен пайданы бағалау болып табылады. Энергия өндіру үшін басқа мақсаттарға бөлінген жер көлемін барынша азайту үшін

"шығу" - аудан бірлігіне өндірілген биомассаның санын барынша көбейту маңызды. Бұған биомассаны басқару әдістерін оңтайландыру немесе генетикалық түрлендіру арқылы қол жеткізуге болады [36]. Су өсімдіктердің өнімділігін негізгі шектеу болып табылатындықтан, биоэнергетикалық дақылдарды дамытудың негізгі мақсаты су пайдаланудың тиімділігін және жауын-шашынның шамадан тыс мөлшері байқалмайтын өңірлерде құрғақшылыққа төзімділікті барынша ұлғайту болып табылады.

Жартылай құрғақ жерлер Agave spp сияқты су пайдаланудың жоғары тиімділігі мен құрғақшылыққа төзімділігі бар түрлерді өсіру үшін пайдаланылуы мүмкін. Тұзды топырақты жерлерді дала спартині және Eucalyptus spp сияқты тұзға төзімді түрлерін өсіру үшін пайдалануға болады.

Сонымен қатар, су тасқыны мен суық сияқты қоршаған ортаға барлық басқа сыртқы жүктемелер қолайлы болып табылады. Бұл тұрғыдан әсіресе маңызды тақырып инвазивті емес түрлерін анықтау немесе инвазивті таралуды алдын алатын шартты стерильдік сияқты технологияларды әзірлеу болып табылады[36]. Қант қамысы, энергетикалық қамыс, піл шөбі, шыбық тары және мискантус сияқты көпжылдық өсімдіктер жақсы жарықтандырылатын жерлерде өседі, су мен азотты тиімді пайдаланады, сондықтан бұл түрлер биоэтанол өндірісі үшін лигноцеллюлоза биомассасының әлеуетті көзі болып табылады. Сонымен қатар, ағаш биомассасын ағаш материалдары мен қағазды өндіру үшін тұрақты жинауға болады, сондықтан кейбір өңірлерде биоотынға арналған шикізатты қамтамасыз етуге болады. Бүкіл әлемде бұрын ауыл шаруашылығы үшін пайдаланылған жерлердің үлкен көлемі ормандарға айналды және электронды тасығыштарды пайдалану мен қағазды қайта өңдеу үрдісі целлюлозаға сұранысты төмендетуі мүмкін. Бұл энергия өндіру үшін ағаш биомассасын қайта бөлуге мүмкіндік береді [30, 36]. Лигноцеллюлозды биомассаның басқа маңызды көздері-агроөнеркәсіптік кешеннің күнжара қант қамысы, маниоки, жүгері сабаны, бидай және күріш сабаны және т. б. қалдықтары болып табылады. Тіпті қатты тұрмыстық қалдықтар мен қағаз өнеркәсібінің қалдықтары екінші буын биоотын өндірісі үшін пайдаланылды [30]. Екінші жағынан, биомассаның кейбір әлеуетті дақылдарында микроорганизмдер үшін уытты болып келетін қайталама метаболиттер бар.

Мұндай қосылыстарды генетикалық әдістермен сәйкестендіру және жою өсімдік шикізатын зерттеу үшін негізгі міндет болып табылады, егер бұл зиянкестер және патогендер проблемасын тудырмаса [36].

2.3.2 Гендік инженерия

Микроорганизмдердің көмегімен алынған бензиннің, дизельдің және авиаотынның баламаларын қабылдау ПГ-ның таза шығарындыларын айтарлықтай шектеуі мүмкін, ал жалпы шығуды арттыруға арналған технологияның негізгі мүмкіндігі қанттандырумен емес, ферменттеумен байланысты [61]. Биоотын жасауға талпынуда соңғы жылдары спирттен, май қышқылдарынан және изопреноидты биосинтезден алынған көлік отынын өндіру үшін микроорганизмдерді әзірлеуде үлкен табыстар жасалды. Биоотын өндірісінің үнемді және тұрақты процестерін әзірлеу үшін биоотын өндірушілерге өнімнің шығуын арттыруға, өнімнің концентрациясы мен өнімділігін арттыруға, сондай-ақ оның тұрақтылығын қамтитын жоғары өнімділікке қол жеткізу үшін метаболикалық реакциялар тәсілдерін оңтайлы өзгерту қажет. Сонымен қатар, жалпы жүйеліктің аралық және дәйекті үдерісін оңтайландыру есебінен өндірістік штаммдарға пайдаланылатын барлық процесстер пайдалануға арзан болатындай етіп жобалануы тиіс[38, 62]. Этанолды ферменттеуді тудыратын микроорганизмдердің генетикалық инженериясы гемицеллюлозды қанттар мен полисахаридтерге қатысты олардың субстраттық ерекшелігін кеңейту үшін лигноцеллюлозды биомассадан биоэтанолдың жалпы шығуын жоғарылатудың ақылға қонымды тәсілі болып табылады. Соңғы бірнеше онжылдықтар ішінде, кездейсоқ мутагенез және метаболикалық инжиниринг биоотын өндірісі үшін микробтық штаммдарды әзірлеу үшін стандартты стратегиялар ретінде қолданылды. Клеткалық сипаттамаларды одан әрі жақсарту үшін кездейсоқ мутация және селекция тәсілі кездейсоқ мутация салдары ретінде модифицирленген гендерді сәйкестендірумен байланысты күрделілікке байланысты қиындықтарға тап болады. Метаболикалық инженерия, керісінше, метаболикалық жолдарды толық зерттеу және белгілі гендермен манипуляциялау жолымен жасушалық көрсеткіштерді жақсартуға бағытталған. Бұл біріктірілген стратегия өнеркәсіптік ауқымда биоотынның түрлі түрлерін тиімді өндіруге қабілетті микроорганизмдерді әзірлеуге әкеледі деп күтілуде [38–39, 50, 62]. Жақында биоэтанол, биобутанол, алкан, биодизель және тіпті сутегі сияқты биоотынның бірнеше түрлі түрлерін өндіруге қабілетті микроорганизмдерді табысты

әзірлеуге қол жеткізілді. Цианобактериялар этанол, бутанол және изопрен өндірісі үшін әзірленген, бірақ олардың өнімділігі әлі де төмен. Штаммдарды жақсартудың дәстүрлі әдістері (мысалы, мутагенез және селекция) сондай-ақ балдырлар штаммдарынан биоотынның өнімділігін арттыруға әкелуі мүмкін және бұл әдістер жақында пайдаланылды. Дегенмен, сұйық биоотынды өндіру үшін эукариотикалық балдырлардың молекулалық инженериясында ешқандай жетістіктер жоқ. Сондықтан, кейбір жетістіктерге қарамастан, қазба отынымен салыстырғанда бәсекеге қабілетті бағамен озық биоотынды коммерцияландыруға жылжыту үшін әлі де қиындықтарды жеңу қажет. Бұдан басқа, бұл технологияның әлсіз буыны көміртегі қос тотығын ұстап қалу және сақтау болып табылады, бұл оның әлі де көмір өнеркәсібін айналып өтуіне алып келеді [38–39, 50, 57, 62].

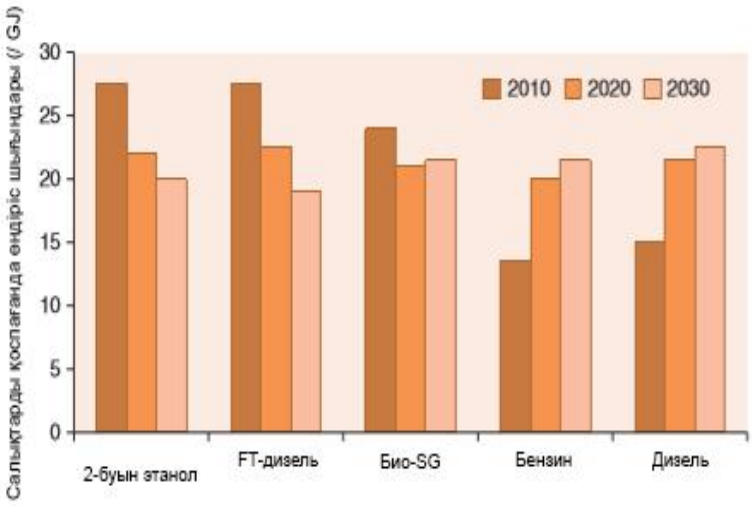
2.3.3 Төртінші буын биоотыны

Жақында "балдырлардан төртінші буындағы биоотын" немесе "фотосинтетикалық биоотын"атты тұжырымдама енгізілді. Балдырдан жасалған биоотында серпіліс биоотынды өндіру және бөлу үшін фотосинтетикалық микроорганизмдердің метаболикалық инженериясының арқасында болады деп күтілуде.

Төртінші буын технологиясы отынды тиімді өндіру үшін әзірленген геномды-синтезделген микроорганизмдермен көп мөлшерде көміртекті ұстауға арналған генетикалық оңтайландырылған шикізатты біріктіреді. Бұл процестің кілті CO_2 ұстау және сақтау болып табылады, бұл төртінші буынды биоотынды көміртегі эмиссиясының теріс деңгейі бар көз етеді [1,50,57]. Бұл тәсіл (биоотынның жоғары өнімділігін және өнімдерді бөлу әдістерін қамтамасыз ететін) дәстүрлі тәсілдердегі биомассаны бөлу және қайта өңдеу шығындарын қысқарту есебінен биоотын өндірісінің құнын едәуір азайтады.Бөлінетін ұшпа биоотын (төмен спирттер мен альдегидтер) қоректік ортадан газбен алып тасталуы және сусыздандырудың энергия сыйымды кезеңдерін болдырмай, сұйық биоотынға дейін конденсациялануы мүмкін [50, 57].

2.3.4 Экономикалық аспектілер

Германия мен АҚШ-та дизель отынының үлесі өсуді жалғастырады, бұл екінші буындағы биодизельді отынды әсіресе өзекті етеді. Бұған қарағанда, Бразилия мен АҚШ негізінен бензинді автомобиль отыны ретінде пайдаланады, сондықтан екінші буын биоэтанолы осы елдерде ерекше маңызға ие. 2.13-**сурет**те бензинмен және дизельмен салыстырғанда екінші буын биоотын әзірлеуге әлеуетті ұзақ мерзімді шығындар көрсетілген [51]. Қазба отынымен жоғары салықтар байланысты болады деп күтілуде, бұл ақыр соңында биоотынды пайдаланудың экономикалық орындылығына әкеледі. Сонымен қатар, екінші және үшінші буындағы биоотын өндірісінің технологияларын оңтайландыру нәтижесінде ол олардың өндірістік шығындарын төмендетуге алып келеді. 2.13 сурет бойынша, бүгінгі таңда негізгі проблемалардың бірі биоотынды экономикалық пайдалану болып табылады.



Сурет 2.13 2030 жылға дейін биоотынды әзірлеуге катысты шығындар осылайша болуы мүмкін. Фритш пен біріккен авторлардың материалдары бойынша [51].

Дегенмен, осы жаңа өңдеу технологияларының экономикалық көрсеткіштері туралы деректер аз, себебі талдаулар айтарлықтай дәрежеде нақты алаңға тән және ағымдағы және болашақ өңірлік экономикалық және нарықтық жағдайға байланысты айтарлықтай ерекшеленуі мүмкін [5]. Биоотын өндірісінің жалпы экономикасы үшін биомассаны өсіруді, өсуді қолдауды, өнімді жинауды, тасымалдауды және қайта өңдеу технологиясын ескеру қажет. Биоотынды өндіру және жаңғырту жөніндегі зауыттардың орналасуы да назар аударуды талап етеді. Мысалы, жаңғырту зауыттары биомассаны жинау нүктесінде автономды қондырғы ретінде немесе жеке биозавод ретінде орналастырылуы мүмкін. Сондай-ақ биоотын өндірісін мұнай өңдеумен ықпалдастыру үшін айтарлықтай әлеует бар. Қалыпты отын түрлерімен шығындарды жалпы салыстыру үшін толық циклді қамтитын түрлендірудің және онымен байланысты шығарындылардың тиімділігін ескеру қажет. Биоотын өндірісі үшін бұл мәселелерге тиісті көңіл бөлінбейді [23]. Лигноцеллюлозадан шыққан биоотын бойынша кейбір проблемаларды оның коммерциялану кезеңіне дейін шешу керек.

Лигноцеллюлозды биоэтанол өндірісінің жалпы құнына биомассаның құнының үлесі ең маңызды болып табылады [41]. Алдын ала өңдеу кезеңі энергияны тұтынудың қарқынды кезеңі болып табылады ол өз кезегінде этанол құнын арттырады [63]. Сонымен қатар, ферменттер шығындарының лигноцеллюлозды биоотын өндірісінің экономикасына қосқан үлесі пікірталастардың тақырыбы болып қала беруде.

Кейбір авторлар ферменттердің құны биоотын өндірісі үшін негізгі кедергі болып табылатындығын мәлімдесе, басқалары жанама түрде бұл олай емес деген пікірді айтады себебі олар құнын салыстырмалы түрде төмен деп бағалайды, не олар технологиялық инновациялардың немесе басқа да жетістіктердің арқасында төмендейді деп болжайды.

Басқа зерттеулер ферменттер құны туралы жалпы толық ақпарат шектеулі екенін мойындайды [61]. Бағалау деректері бойынша, лигноцеллюлоза этанолының өндірісіне ферменттердің шығындық салымдары 0,3-тен 0,11 АҚШ доллары/л-ге дейін айтарлықтай өзгереді. Жүгері сабанын конверсиялау нәтижесінде алынған этанол құнына ферменттердің үлесі 0,18 АҚШ доллары/л-ге, егер биомассада қантты максималды теориялық шығыстармен түрлендіруге болса, онда 0,39 долларда болады. Егер шығу ғылыми әдебиетте бұрын хабарланған қант пен ферментациядан кейін шығуға негізделген болса АҚШ /галлонына. Екінші жағынан, этанол өндірісінің құны тек 0,16 долларды құрауы мүмкін. Қамыс үшін 0,25 АҚШ долл/л, жүгері үшін 0,18 АҚШ долл/л, маниоки үшін АҚШ/л құрауы мүмкін. Демек, ферменттердің биоотын өндірісіне жұмсалатын шығындарға үлесін төмендету үшін әлі де елеулі күш-жігер қажет [15, 61]. Биоотынның басқа түрлері бойынша сондай проблемалар бар. Изопреноид және май қышқылдарындағы үлкен инвестицияларға қарамастан, коммерциялық табыс әлі дәлелдеуге тиіс [39, 62]. Биоотынды тұтынудың қазіргі уақытқа қарағанда ұлғаюына қарай, кейбір аспектілер шешуші мәнге ие неғұрлым тұрақты нұсқалардың пайдасына табиғи іріктеу процесі жүргізілетін болады. Жақсы энергетикалық баланс, ПГ шығарындыларын төмендетудің жоғары әлеуеті, гектардан жоғары өнімділік, жаңбырдың астында өсіру мүмкіндігі немесе су қажеттілігі төмен, өндірістік шығындар төмен және қарапайым түпкілікті пайдалану-бұл орындау қажет талаптар [1]. Мысалы, этанолды пайдалану ең алдымен оның қолданыстағы мұнай-газ көліктік инфрақұрылымымыз үшін оңтайлы болып табылатындықтан емес, микроорганизмдердің табиғи өндірісінің жоғары деңгейіне байланысты. Этанолдың бензиндік энергия сыйымдылығы 70% ғана, ауадан суды ықтималдығы жоғары сіңіру қасиеті бар, бұл қозғалтқыштар мен құбырларда коррозиялардың пайда болуына әкеп соғады. Сонымен қатар, ферментациялық сорпадан оны айдау энергияны көп қажет етеді.

Биодизельде сондай-ақ өзінің шектеулері бар: онда дизельдің энергия сыйымдылығы 91% ғана және балауыз тым төмен температурада отында пайда болуы мүмкін, оны қолданыстағы тарату инфрақұрылымы бойынша тасымалдау қиын, сондықтан оны пайдалануда географиялық шектеулер бар [39].

2.4 Қорытындылар

Биоотынды 19 ғасырдың соңында шығара бастады. Көлік үшін биоотынның коммерциялық өндірісіне қызығушылық 1970 жылдардың ортасында қайта өсті және биоотын өндірісінің ең жылдам өсуі соңғы 10 жылда өршіл мемлекеттік саясаттың қолдауымен болды. Энергетикалық қауіпсіздік және тұрақты ауыл шаруашылығы мәселелерінен басқа, CO2 шығарындыларын азайту және автомобиль көлігін аралас басқару саясаты қазбалы отынның баламалы түрлері арасында биоотынның маңыздылығына оң ықпал етеді. Биоотын экономика, экология, қоршаған орта туралы

ғылымдар, агрономия, ботаника, микробиология, биохимия, химия, генетика, химиялық инженерия, машина жасау, құқықтану және саясат сияқты аспектілерді қамтитын күрделі пән болып табылады. Қазба отынды биоотынмен толық ауыстыру қол жетімді деп есептелмейді, алайда, қазіргі заманғы биоотын парниктік газдар шығарындыларының өсуін шектеуге және мұнайға негізделген қазіргі қоғамның неғұрлым тұрақты отынға көшуіне көмектесу үшін ұзақ мерзімді перспективада шешуші рөл атқаруға тиіс. Бірінші буындағы биоотын қазіргі уақытта коммерциялық қолжетімді және қазіргі уақытта биоотын өндірісі үшін кеңінен пайдаланылмайтын немесе өнеркәсіптік ауқымда өсірілмейтін, бірақ бірінші буындағы отын үшін тартымды шикізат болуы мүмкін дақылдар бар. Екінші буын коммерциялық өндіріс кезеңіне кіруде және негізінен екінші буын биоотын өндірісі үшін лигноцеллюлоза қалдығы пайдаланылады. Үшінші буын биоотынына келер болсақ, олар әлі ерте даму сатысында тұр, ал төртінші ұрпақ әлі күнге дейін бастапқы қалыпта жатыр.

Бұл процестердің экономикалық жүзеге асырылуы таяудағы бірнеше жылда қол жеткізілетін мақсат болып табылады.

Шығуды және өнімділікті арттыру үшін коммерцияландыру зертханалық зерттеулер процестерін жетілдіруді талап етеді.

Содан кейін озық биоотын шикізат бағасына және өнімділік пен өнімділіктің жалпы процесіне әсер ететін негізгі экономикалық факторларды жеңе отырып, қолданыстағы өнімдерге қатысты экономикалық жағынан бәсекеге қабілетті болуы тиіс.

Алғыс білдіру

Авторлар Сан-Паулу Зерттеу қоры тарапынан қаржылай қолдау көрсетілгенін атап кеткісі келеді. (FAPESP, жобалар 2010 / 08684-8, 2011 / 19817-1, 2012 / 11561-0, 2012 / 11459-1).

Қолданылған әдебиеттер

1. L.A. Nogueira. Does biodiesel make sense? *Energy,* Vol 36(6), p. 3659-3666, 2011.
2. I. Council. *Lighting the way: Toward a sustainable energy future.* InterAcademy Council, FAPESP, 2007.
3. IEA, *Technology Roadmap: Biofuels for Transport.* International Energy Agency, France. p. 56, 2011.
4. Fulton, L. *Biofuels for Transport: An International Perspective.* International Energy Agency: France. 2005.
5. M. Balat and H. Balat. *Applied Energy,* Vol. 86(11), p. 2273-2282, 2009.
6. IEA, *Key world energy statistics.* International Energy Agency. p. 80, 2012.
7. J. Goldemberg. Biomass and energy. *Qumica nova,* Vol. 32(3), p. 582-587, 2009.
8. FAO, *The state of food and agriculture.* Food and Agriculture Organization of the United Nations: Rome. p. 128, 2008.
9. IEA, Technology Roadmap Biofuels for Transport. International Energy Agency: France. p. 52, 2011.
10. K. Hofsetz and M.A. Silva. *Biomass and Bioenergy,* Vol. 46, p. 564-573, 2012.
11. M.D. Berni and P.C. Manduca. Bioethanol Program in Brazil: Production and Utilization Trade-Offs for CO_2 Abatement, in *3rd International Conference on Future Environment and Energy:* Rome. 2012.
12. A. Mudhoo, TT. Forster-Carneiro and A. Sanchez.Critical *Reviews in Biotechnology,* Vol. 31(3), p. 250-263, 2011.
13. P.S. Nigam and A. Singh. *Progress in Energy and Combustion Science,* Vol. 37(1), p. 52-68, 2011.
14. J.M. Prado and M.A.A. Meireles. *Production of Valuable Compounds by Supercritical Technology Using Residues from Sugarcane Processing,* in *Biorefinery Co-Products: Phytochemicals, Primary Metabolites and Value-Added Biomass Processing,* C. Bergeron, D.J. Carrier, and S. Ramaswamy, Editors. Wiley Online Library: Malaysia. p. 133-151, 2012.
15. S.I. Mussatto, G. Dragonea, P.M.R. Guimaraesa, J.P.A. Silva, L.M. Carneiro, I.C. Roberto, A.Vicentea, L. Domingues and J.A. Teixeira. *Biotechnology Advances,* Vol. 28(6), p. 817-830, 2010.
16. J. Van Gerpen, B. Shanks, R. Pruszko, D. Clements and G. Knothe. Biodiesel production technology. Report for the National Renewable Energy Laboratory. USA: *Department of Energy,* 30: p. 42, 2004.
17. A. Demirbas. *Energy Conversion and Management,* Vol. 50(9), p. 2239-2249, 2009.
18. T. Forster-Carneiro, M. Fernandez, M. Perez Garcia, L.I. Romero Garcia, C.J. Alvarez Gallego and D. Sales. Diseno y optimization de la fase de arranque del proceso SEBAC en el tratamiento de la fraction organica de residuos solidos urbanos. *Residuos,* Vol. 74, p. 54-62, 2003.
19. T. Forster-Carneiro, V. Riau and M. Perez. *Biomass and Bioenergy,* Vol. 34(12), p. 1805-1812, 2010.
20. R.Rathmann, A. Szklo and R. Schaeffer. *Renewable Energy,*Vol. 35(1), p. 14-22, 2010.
21. A.V. Bridgwater. *Biomass and Bioenergy,* Vol. 38, p. 68-94, 2012.
22. D. Bacovsky, D. Michal, M. Wdrgetter. *Status of 2 nd Generation Biofuels Demonstration Facilities in June 2010.* Report T39-P1b, 2010.
23. E. Furimsky. Hydroprocessing challenges in biofuels production. *Catalysis Today,* 2013.
24. P. Langan, S. Gnanakaran, K.D. Rector, N. Pawley, D.T. Fox, D.W. Cho and K.E. Hammel. *Energy & Environmental Science,*Vol., 4(10), p. 3820-3833, 2011.
25. E4TECH, *Biofuels review: advanced technologies overview. Renewable Fuels Agency,* 2008.
26. P. Alvira, E. Tomas-Pejo, M. Ballesteros and M.J. Negro. *Bioresource Technology,* Vol. 101(13), p. 4851-4861, 2010.
27. M.J. Taherzadeh and K. Karimi. *International Journal of Molecular Sciences,* Vol. 9(9): p. 1621-1651, 2008.
28. T. Eggeman and R.T. Elander. *Bioresource Technology,* Vol. 96(18), p. 2019-2025, 2005.
29. H. Tadesse and R. Luque. *Energy & Environmental Science,* Vol. 4(10), p. 3913-3929, 2011.
30. C.R. Soccol, L. Vandenberghe, A. Medeiros, S. Karpa, B. Buckeridge, L.B. Ramos, A. Pitarelo, V. Leitao, L. Gottschalk, M. Ferrara, E. Bon, L. Moraesh, J. Araujo and F. Gonsalves. *Bioresource Technology,* Vol. 101(3), p. 4820-4825, 2010.
31. E. Tomas-Pejo. *Pretreatment Technologies for Lignocellulose-to-Bioethanol Conversion,* in *Biofuels: alternative feedstocks and conversion processes.* In: A. Pandey, C. Larroche, R. Steven, D. Claude-Gilles, G. Edgard. Editors. Elsevier: USA. p. 149-176, 2011.
32. M. Naushada, Z.A. ALOthmana, A.B. Khan and M. Ali. *International Journal of Biological Macromolecules,* Vol. 51(4), p. 555-560, 2012.
33. C. Schacht, C. Zetzl and G. Brunner. *The Journal of Supercritical Fluids,* Vol. 46(3), p. 299-321, 2008.
34. Y Zhao, WJ Lu, HT Wang and D Li. *Environmental science & technology,* Vol. 43(5), p. 1565-1570, 2009.
35. S.E. Jacobsen and C.E. Wyman. *Industrial & engineering chemistry research,* Vol. 41(6), p. 1454-1461, 2009.
36. H. Youngs and C. Somerville. Development of feedstocks for cellulosic biofuels. F1000 *Biology Reports,* 2012.

37. M.A. Sharara, E.C. Clausen and D.J. Carrier. *An Overview of Biorefinery Technology*, in *Biorefinery Co-Products: Phytochemicals, Primary Metabolites and Value-Added Biomass Processing*, Ramaswamy, Editors. Wiley. p. 1-18, 2012.
38. Y.S. Jang, J. Park, S. Choi, Y Choia, D. Seung, J. Cho and S. Lee. *Biotechnology advances*, Vol. 30(5), p. 989-1000, 2012.
39. P.P. Peralta-Yahya, F. Zhang, S. Cardayre and J. Keasling. *Nature*, Vol. 488(7411), p. 320-328, 2012.
40. S. Spatari, D.M. Bagley and H.L. MacLean. *Bioresource Technology*, Vol., 101(2), p. 654-667, 2010.
41. E. Gnansounou and A. Dauriat. *Technoeconomic Analysis of Lignocellulosic Ethanol*, in *Biofuels: alternative feedstocks and conversion processes*, A. Pandey, *et al.*, Editors. Elsevier: USA. p. 123-148. 2011.
42. M. Nijboer. *The Contribution of Natural Gas Vehicles to Sustainable Transport.* International Energy Agency, 2010.
43. L.A.B. Cortez. *Bioetanol de cana-de-aqdcar: P&D para produtividade e sustentabili- dade.* Editora Blucher, 2010. 992p.
44. H.W. Chen, Q.H. Song, B. Liao and Q. Guo. Further Separation, *Energy & Fuels*, Vol. 25(10), p. 4655-4661, 2011.
45. E. Butler, G. Devlin, D. Meier and K. McDonnell. *Renewable and Sustainable Energy Reviews,Vol.* 15(8), p. 4171-4186, 2011.
46. I.K. Kapdan, F. Kargi. *Enzyme and Microbial Technology, Vol.* 38(5), p. 569-582. 2006.
47. S.M. Kotay and D. Das. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 33(1), p. 258-263, 2008.
48. E. Eroglu and A. Melis. *Bioresource Technology*, Vol. 102(18), p. 8403-8413,2011.
49. E. Kirtay. *Energy Conversion and Management*, Vol. 52(4), p. 1778-1789, 2011.
50. M. Daroch, S. Geng and G. Wang. *Applied Energy*, 2012.
51. U.R. Fritsche, H. Fehrenbach and S. Koppen. *Biofuels - what role in the future energy mix?* Shell Deutschland Oil: Darmstadt, Germany. p. 42. 2012.
52. IEA, *Energy technology perspectives 2012: pathways to a clean energy system.* International Energy Agency. 2012. p. 690.
53. A.A. Snow and V.H. Smith. *BioScience*, Vol. 62(8): p. 765-768. 2012.
54. N. Uduman, Y. Qi, M. Danquah, G. Forde, A. Hoadley. *Journal of renewable and sustainable Energy*, Vol. 2: p. 012701, 2010.
55. Y. Chisti and J. Yan. *Applied Energy*, Vol. 88(10), p. 3277-3279. 2011.
56. A. Sun, R. Davis, M. Starbuck, A. Amotze, R. Patea and P. Pienkos. *Energy*, Vol. 36(8), p. 5169-5179. 2011
57. P. Hallenbeck. *Hydrogen Production by Cyanobacteria*, in *Microbial Technologies in Advanced Biofuels Production*, P.C. Hallenbeck, Editor., Springer US. p. 15-28. 2012
58. M. Berni, S. Bajay and P. Manduca. Biofuels for urban transport: Brazilian potential and implications for sustainable development, in *18th International Conference on Urban Transport and the Environment.* WIT Press: Spain. 2012.
59. FAO. *FAOSTAT*. 2013 [cited 2013 February, 2013]; Available from: http://fao-stat3.fao.org/home/index.html#VISUALIZE.
60. A. Pandey, C.R. Soccol, P. Nigam, V. Soccol. *Bioresource Technology*, Vol. 74 (1), p. 69-80, 2000.
61. D. Klein-Marcuschamer, P. Oleskowicz-Popiel, B.A. Simmons, H.W. Blanch.. *Biotechnology and Bioengineering*, 2012.
62. Y. Kung, W. Runguphan and J.D. Keasling. ACS *Synthetic Biology*, Vol. 1(11), p. 498-513, 2012.
63. K.A. Ojeda, E. Sanchez, J. Suarez, O. Avila, V. Quintero, M. El-Halwagi, V. Kafarov. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 50(5), p. 2768-2772. 2010.

3 Биоотынды қайта өңдеу

Дивья Гупта1,#, Аджит Сингх1, Ашвани Шарма2 и Аншул Нигам3,,#*
1 Биотехнология факультеті, Политехникалық колледжі Г.Б. Панта, Паури Гархвал, Уттаракханд-246001, Үндістан.
2 Computer-Chemie-Centrum, Эрланген-Нюрнберг Университеті, Негельсбах 25 көшесі , 91052 Эрланген, Германия.
3МПМБИ (ӘЗІРЛЕУШІ болып өзгертілді), Пондичерри Университеті, Пудучерри-605014, Үндістан.

Қысқаша мазмұны

Биоотынды алу үшін отынның басқа түрлері сияқты қайта өңдеу талап етіледі. Азық-түлік ресурстарына сұранысқа әсер етуі мүмкін бірінші буын биоотынының өсіп келе жатқан сынының салдарынан, екінші буын биоотынына екпін жасалады, өйткені ол тамақ өнімдерінің сұранысына әсер етпейді.

Бірінші буындағы биоотынды қайта өңдеу жақсы зерттелсе де, екінші буындағы биоотынды қайта өңдеу әлі де экономикалық тұрғыдан тиімсіз. Балдырлардан биодизельді қайта өңдеу кезіндегі негізгі кедергілер биомасса өндірісі, май алу және оны қайта өңдеу болып табылады. Бұдан басқа, целлюлоза этанолын қайта өңдеу кезінде негізгі кедергі қантқа дейінгі целлюлоза гидролизі және синтез-газ жағдайында массаны тасымалдау болып табылады. Бұл бөлімде қазіргі уақытта пайдаланылатын автомобиль қозғалтқыштарымен үйлесімді биоотынды өңдеу талқылануда.

Түйін сөздер: Биотопливо, балдырдан жасалған биодизель, целлюлозный этанол и синтез-газ.

3.1 Кіріспе

Отын өндіру үшін шикі мұнайды қайта өңдеу талап етілсе, биоотын өндіру үшінде сол талап қойылады. Биоотынды қайта өңдеумен байланысты қиындықтар ол алынған көзіне байланысты болады.

Биоотын табиғатының көзіне байланысты екі түрге бөлінеді:

3.1.1 Бірінші буын биоотыны

Бірінші ұрпақтағы биоотын жүгері, қант қамысы [1] немесе өсімдік майы сияқты азық-түлік/жемдерден алынады [2].

Бұл отын түрлерін өңдеу, атап айтқанда, биоэтанол үшін жақсы зерттелген, өйткені ол кеңінен пайдаланылатын биоотын болып табылады [3]. Отынның бұл түрлері ауыл шаруашылығы көздерінен өндірілетіндіктен, олар қатты сынға ұшырайды, бұл отын мен азық-түлікке қатысты пікірталасқа әкеледі [4, 5]. Отынның бұл түрлері бүгінгі күні нарықта қолжетімді биоотынның негізгі үлесін құрайды.

3.1.2 Екінші буын биоотыны

Екінші буын биоотыны целлюлоза, гемицеллюлоза және өсімдіктерден лигнин, балдырлар липидтерінен биодизель және биомасса сияқты тағамдық/ тағамдық емес тамақ көздерінен алынады (3.1-кесте). Оларды өндіру зертханалар/тәжірибелік масштабтар деңгейінде шектелген және экономикалық жағынан тиімсіз [6]. Көптеген үкіметтер шикізаттан бірінші буын биоотын өндірісін ынталандырмайды,өйткені ол тамақ өнімдерінің сұранысына әсер етеді. Бұл тамақ өнімдеріне деген сұранысқа әсер етпейтін екінші буын биоотын әзірлеуге әкелді [7]. Ғылыми қауымдастық осы биоотынның түрлерін, атап айтқанда, балдырлардан [11] целлюлоза спиртінен[8–10] жасалған биодизельді және биомассадан жасалған синтез-газды тағатсыздана күтеді[12–14]. Екінші буын биоотын өндірісі үшін негізгі кедергі жоғары бастапқы инвестициялар болып табылады, бұл қазба

отынымен немесе бірінші ұрпақ биоотынының басқа да түрлерімен салыстырғанда түпкілікті өнімнің неғұрлым жоғары құнына әкеп соғады.

Кесте 3.1 Биоотын, көздер және онымен байланысты процестер.

№	Биоотын көзі	Нақты биоотын	Байланысты процестер
1.	Балдырлық липидтер	Биодизель	Балдырлар биомассасы өндірісі / Мұнай өндіру / Тұтқырлықты төмендету / Переэтерификация / Пиролиз және гидроөңдеу
2.	Целлюлоза / Лигнин	Этанол	Гидролиз / Ферментация
3.	Биомасса	Синтез-газ	Газдандыру / Ферментация

Бұл бөлімнің мақсаты оқырмандарды екінші буын биоотын өндіруімен байланысты үрдістер мен ескертулермен таныстыру.

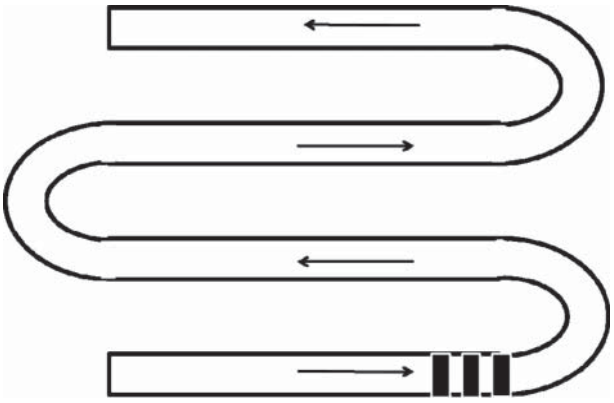
3.2 Балдырдан жасалған биодизель

Балдырдан биодизель айтарлықтай қызығушылық тудырды, себебі:
Балдырлардың өнімділігі жер үсті өсімдіктерінің өнімділігінен жоғары;
Олар триацилглицеридтердің өте көп мөлшерін жинай алады және (3)ауыл шаруашылығы жерлерін пайдалану қажет емес[15]. Төменде балдырлардан биодизель өндіру кезеңдері көрсетілген:

1. Балдырлар биомассасы өндірісі
2. Май алу
3. Трансэстерификация
4. Пиролиз және
5. Гидроөңдеу

3.2.1 Балдырлық биомассаның өндірісі

Балдырлық биомассаны өндіру фотобиореакторда жүзеге асырылады. Фотобиореактордың тиімді конструкциясы оның балдырлар жасушаларына күн сәулесінің қол жетімділігін қамтамасыз ету қабілетіне, CO2 игерілуіне, аэрацияға, су мен қоректік заттарды, температура мен pH қолдануға байланысты [16]. Фотобиореактор сондай-ақ төмен капиталдық салымдар мен пайдалану шығындары сияқты барлық ықтимал эргономикалық сипаттамаларды қосымша қамти алатындай етіп жобалануы тиіс [17]. Жарық көздерінен басқа параметрлер барлық жерде ферментацияның басқа процестерінде де таралған. Ашық реактор ең қолайлы болып көрінсе де, тұйық реакторлар да қызығушылық тудырады, өйткені оларда өсу параметрлерін бақылау оңай. Әдетте, өнеркәсіптік деңгейдегі микробалдырлар өндіру кезінде шағын резервуарлардан ашық тоған жүйелері пайдаланылады, онда су араласады/қалақты құрылғының көмегімен айналады. Олар сондай-ақ циркуляциялық реакторлар ретінде белгілі [18]. Айналмалы реактордың принципті сызбасы 3.1 суретте көрсетілген. Ашық ыдыстарда балдырларды өсірудің басқа жүйелері үлкен қаптарды, ашық және дөңгелек тоғандарды қамтиды. Бұл тоғандар араластыру үшін қалақты дөңгелектермен болуы мүмкін, мысалы, айналмалы тоғандар. Бұл реакторлардың негізгі артықшылығы, олар үнемді және қызмет көрсетуде қарапайым, бірақ жарықтандырудың төмен қарқындылығы, атмосфераға түскен кезде көміртегі диоксидінің массасын тасымалдаудың төмен жылдамдығы және тиісінше араласпауы салдарынан төмен өнімділікке ұшырайды.

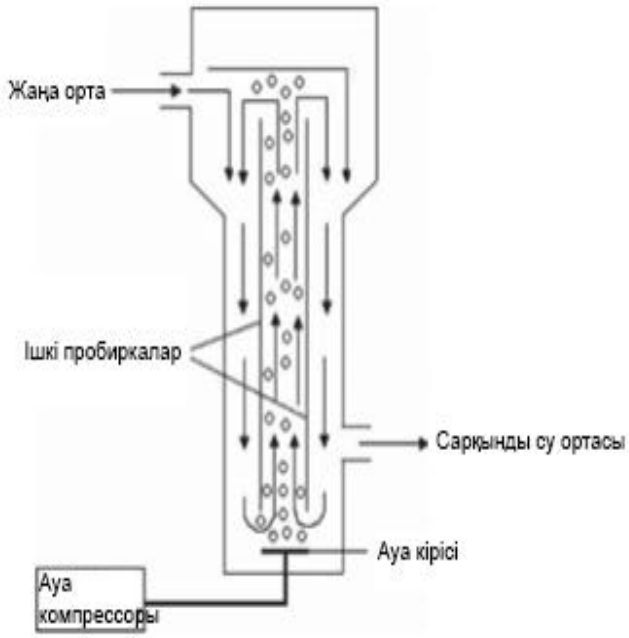


Сурет 3.1 Циркуляциялық тоғанның схемалық бейнесі. Көрсеткілер су ағыны болып табылады, ал қалақты доңғалақ араластыру үшін арналған.

Сонымен қатар, олар ластануға өте бейім, бұл ластаушы түрлері өсірілетін штамммен антагонистік қарым-қатынас болуы мүмкін тәуекелмен байланысты. Сонымен қатар, булану салдарынан судың жоғалуы тұзды арттырады [19]. Жабық фотобиореакторларда таза дақылдарды, жарықтандырудың, араластырылудың жоғары жылдамдығын, суға / минералдарға және аэрацияға қажеттіліктің төмендігін сақтау оңайырақ. Бұл реакторлардағы жарық көзі жасанды немесе табиғи болуы мүмкін. Конструкцияны ескере отырып, жабық фотобиореакторлар үш түрге жіктелді:

3.2.1.1 Тік келетін баған

Тік келетін бағандары бар фотобиореакторлардың түрлі прототиптері уақыт өткен сайын тестіленді [20–23] және өнеркәсіптік пайдалану үшін ең перспективалы болып саналады[24]. Бұл реакторлар газ тасымалының жоғары көлемді коэффициенттерімен сипатталады. Бұл газ көпіршіктері баған бойымен қозғалады, бұл сондай-ақ араластыруға көмектеседі (сур. 3.2). CO_2/ O_2 және pH градиенттері сол себепті жасалуда [25]. Бұл реакторлардың негізгі шектеуі жарықтандыру бетінің төмен ауданы және баған ұзындығын ұлғайту болып табылады, бұл көлеңкелеу әсерін тудырады [19]. Ұзын бағананың көлеңкесі жақынға түседі.



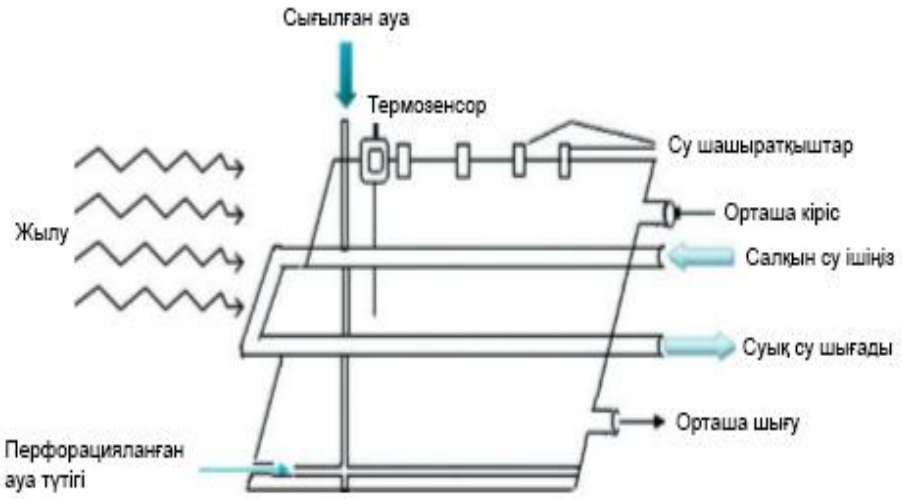
Сурет 3.2 Фотобиореактордың тік келетін бағанасының схемалық бейнесі.

3.2.1.2 Тегіс пластина

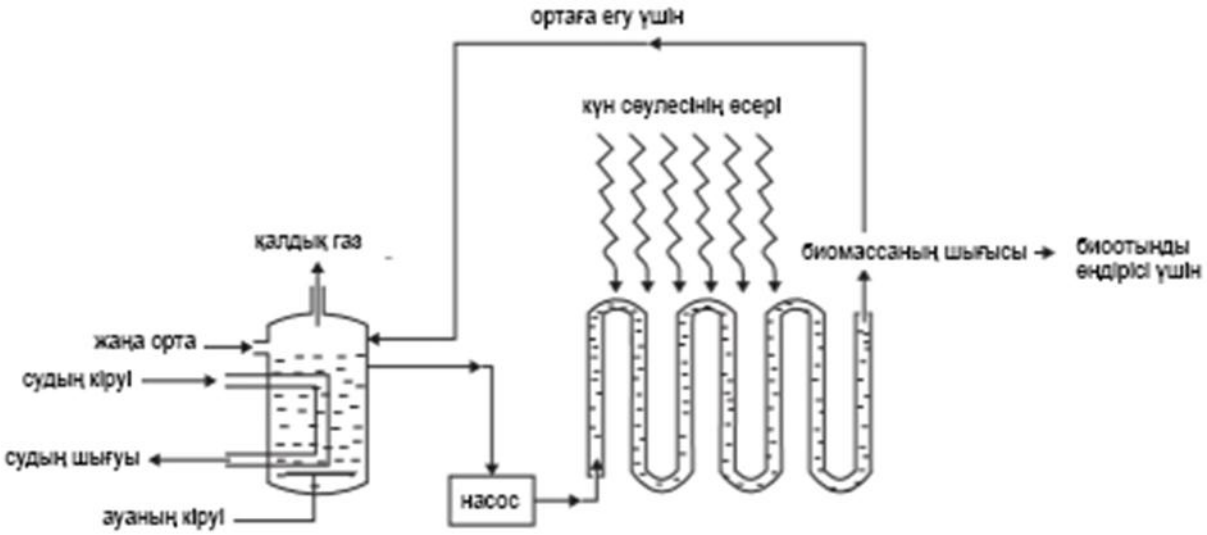
Бұл реакторлардың негізгі сипаттамасы бетінің жарықтандыру алаңына үлкен қатынасының болуы болып табылады, бұл реакторды балдырларды жаппай өсіру үшін жарамды етеді [17–19]. Бұл фотобиореактордың прототипін Милнер ұсынды [26]. PHC конструкциялары бірнеше зерттеушілермен жақсартылды [27–29]. Жарықтандырудың үлкен алаңының болуына байланысты фотосинтездің жоғары тиімділігіне қол жеткізілді [30] (сур. 3.3). Фотосинтездің тиімділігі реактор бұрышының жерге қатысты еңкеюі арқылы жақсаруы мүмкін [31]. Бұл реакторға күн сәулесінің әсер ету уақытын арттырады. Эргономикалық реакторды әзірлеу кезіндегі негізгі проблема панельдердің құны, қабырғалардағы өсуі болып табылады, бұл жарықтың шашырауын нашарлатады және сонымен қатар гидравликалық кернеу салдарынан кейбір түрлердің өсуіне кедергі келтіруі мүмкін.

3.2.1.3 Түтікті фотобиореактор

Түтікті фотобиореакторлар негізінен қуыс шыны немесе пластикалық құбырлардан жасалады (сур. 3.4). Бұл реакторларда аэрация және араластыру негізінен ауа сорғысының немесе ауа жүйесінің көмегімен жүзеге асырылады [32]. Құбырларды орнату схемасы көлденең/спиральды [33, 34], тік [35] және конустық болуы мүмкін [36, 37]. Бұл реакторлар көлденең, тік немесе көлбеу жағдайда орнатылуы мүмкін.



Сурет 3.3 Пластиналы фотобиореактордың схемалық бейнесі.



Сурет 3.4 Түтікті фотобиореактордың схемалық бейнесі.

⇩

Оттегі градиенттерінің және көмірқышқыл газының пайда болуы осы фотобиореакторлардың бірегей сипаттамасы болып табылады. Көмірқышқыл газының градиенті де оларда pH градиентін құруға әкеледі.

Түтікше диаметрінің ұлғаюы беткі қабаттың жарықтандыруға арақатынасының азаюына байланысты фотосинтез тиімділігінің төмендеуіне әкеледі. Егер түтікшелер көлденең орналасқан болса, түтікшенің ұзындығын ұлғайту фотосинтез тиімділігінің төмендеуіне әсер етпейді. Дегенмен, араластыру фотосинтез тиімділігін арттырады [38, 39]. Бұдан басқа, фотосинтездің тиімділігі осы реакторлардың бұрышын еңкейту арқылы жоғарылауы мүмкін, өйткені бұл реакторға әсер ету уақытын арттырады.

Мұнда талқыланатын биореакторлар өнеркәсіптік қолдану үшін қарастырылады. Алайда, зертханалық фотобиореакторлар жасанды жарық экранымен жабдықталған және қарқындылығын басқа параметрлермен қатар өлшеуге/реттеуге болады. Бұл реакторлар жарықты/көмірқышқыл газын балдырлар жасушаларымен ұстау тиімділігін өлшеу үшін және көміртекті байланыстыру процесін түсінуде пайдалы.

Бұл реакторларды стерильдеуге болады, сондықтан дақылдардың тазалығын оңай сақтауға болады.

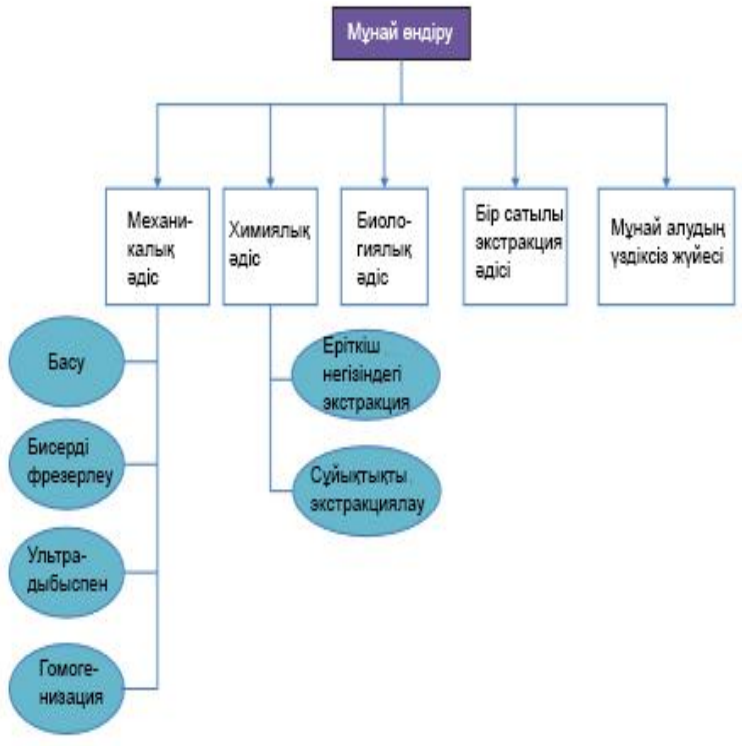
3.2.2 Майды алу

Балдырлар жасушасындағы липидтердің құрамы отындық биодизельге айналдыруға болатын жалпы массаның шамамен 40% құрайды. Алайда, балдырлардан май өндіру-балдырлар клеткасының шағын мөлшері мен оның жасушалық қабырғасының қалыңдығына байланысты өте қиын процесс. Балдырлардың жасушалық қабырғасы және жасушалық мембранасы осы майды алу үшін жойылуы тиіс [40]. Балдырлардан майды бөліп алуды жалпы келесідей бөлуге болады (сур. 3.5):

3.2.2.1 Механикалық әдіс

3.2.2.1.1 Престеу

Бұл әдіс жоғары қысымды пайдалануға негізделген, ол май алу үшін жасушалық қабырғаларды және жасушалық мембраналарды жою үшін қолданылады.



Сурет 3.5 Майды экстракциялаудың түрлі әдістері.

Балдырларды престеу кезінде кептіріледі, бұл ретте май қалады. Содан кейін майды винтті, тисктік, поршеньді және т. б. сияқты престердің түрлі түрлерін пайдалана отырып, жасушалардан алуға болады [41].

3.2.2.1.2 Шар диірмені

Шар диірменіндегі ұнтақтау шағын болат немесе шыны шариктердің көмегімен балдырлардың биомассасын жабық ыдыста араластыруды қамтиды. Жасушалар мен шариктер арасындағы қақтығыс балдырлардың жасушалық қабырғаларын жоюға көмектеседі және май алуға мүмкіндік береді сұйықтықтың жоғары жылжу градиентіне әкеледі. Осы әдістің тиімділігін арттыру үшін, қазіргі уақытта ол еріткіш негізіндегі экстракция әдісімен үйлеседі [42].

3.2.2.1.3 Ультрадыбыстық экстракция / Ультрадыбыспен бұзу

Ультрадыбысты бұзу еріткіште сұйық пішінді бу көпіршіктерін жасау үшін қолданылады, бұл кавитацияға әкеледі. Бұл көпіршіктер балдырлар жасушаларының жанында бұзылған кезде, бұл жасушалық қабырғалардың бұзылуына әкеледі [43, 44].

3.2.2.1.4 Гомогенизация

Бұл жоғары градиентті жылжыту және жасушалық қабырғаларды бұзатын тесік арқылы қысымның тез төмендеуі болып табылады.

3.2.2.2 Химиялық әдіс

Май экстракциясының химиялық әдістері майды алу үшін химиялық заттарды пайдалануға негізделген.

Бұл әдісті бұдан әрі екі бөлікке бөлуге болады:

3.2.2.2.1 Еріткіш негізіндегі экстракция

Бензол, эфир, гексан, циклогексан, ацетон және хлороформ сияқты органикалық еріткіштер оның жасушалық қабырғасына ену арқылы балдырлық биомассадан майды экстракциялау үшін пайдаланылуы мүмкін [43]. Олардың ішінде гексан әдетте май алу үшін қолданылады. Және тағы да, бұл әдіс үшін балдырлар биомассасын кептіру қажет, бұл энергияны көп қажет ететін процесс [40]. Гександы еріткіштің әдісін престеумен біріктірген кезде балдырлардан 95% - ға жуық майды алуға болады. Еріткіш негізіндегі экстракцияны бір мезгілде переэтерификациямен пайдалану оның спиртті және катализаторды қосу жолымен триацилглицеридтердің метилдік эфирлерге тікелей айналуын қоса алғанда тиімділігін арттырады[45].

3.2.2.2.2 Сұйықтықтың аса сыни экстракциясы

Аса сыни орта ретінде әрекет ететін көмірқышқыл газы балдырлық биомассамен араласқан кезде органикалық еріткіш ретінде әрекет етеді.Ол жасуша қабырғасына енеді және балдыр жасушаларынан майды әсерлі кетіреді [40]. 2010 жылы Коуто және басқалары жоғары критикалық CO_2 қолдану және кейіннен оны биодизельге айналдыру арқылы липидтердің экстракциясын сипаттады [46]. Бұл әдіс үшін қосымша органикалық еріткіш қажет емес, сондықтан жоғары тазартылған сірінділерді алуға мүмкіндік береді. Сонымен қатар, өте критикалық CO_2 реакциялық қоспадан оңай жоюға болады, өйткені ол бөлме температурасындағы газ[45–49]. Сондай-ақ, бұл әдіс балдырдың липидті сипаттамаларын майды экстракциялау кезінде ұстап тұруға көмектеседі, өйткені өте сыни CO_2-мен болатын реакциясы үшін төмен температура қажет [40]. Бұл әдістің тиімділігі шамамен 100%. Алайда, қосымша қымбат құралдарды пайдалану қажеттілігі оны пайдалануды қысқартады. Метанолмен бірге аса сыни CO_2 қолдану оның полярлығы мен тұтқырлығын өзгертеді, бұл кейіннен оның сольваттаушы қабілетін арттырады және ақыры ол экстракцияның неғұрлым тиімді тәсіліне әкеледі [48–51].

3.2.2.3 Биологиялық әдіс

Ферменттерді балдырлардың жасушалық қабырғасын бұзу үшін (толық немесе ішінара) және оның жасушаішілік құрамын ортаға босату үшін пайдалануға болады. Ферментативті экстракция қымбат әдіс болып табылады, сондай-ақ оның бөлшектелуінің селективтілігіне байланысты шаршатады. Алайда, кейбір биополимерлер үшін, атап айтқанда балдырлардың жасушалық қабырғасының үш қабатты қабығында болатын альгаенандарға механикалық бұзылу кезінде көп энергия және жабдықтарда көп өтетін жолдар қажет.

Мұндай жағдайларда балдырлардың жасушалық қабырғасын бұзу үшін ерекше ферменттерді пайдалану тиімді әдіс болып табылады [52]. 2007 жылы Брун мен Бичер балдыр майын алу үшін артемияны пайдалануды көрсетті [53].

3.2.2.4 Бір сатылы экстракция әдісі

OriginOil ТМ жақында бір сатылы экстракция процесін жасады, ол кванттық бұзылу балдырларының биомассасына, импульстік электромагниттік өріске және тұндырғышты пайдалана отырып, балдырлардың биомассасын майдан бір мезгілде бөлу кезінде жасушалық қабырғаны бұзу үшін CO_2 (pH) өзгерту үшін) әсерін қосады.

Бұл әдіс үздіксіз экстракцияны қамтамасыз етуде оңай, тиімдірек, арзан, әмбебапты болып келеді және бұл әдістің химиялық немесе ауыр құралдарды пайдалануға байланысы жоқ.[41–54].

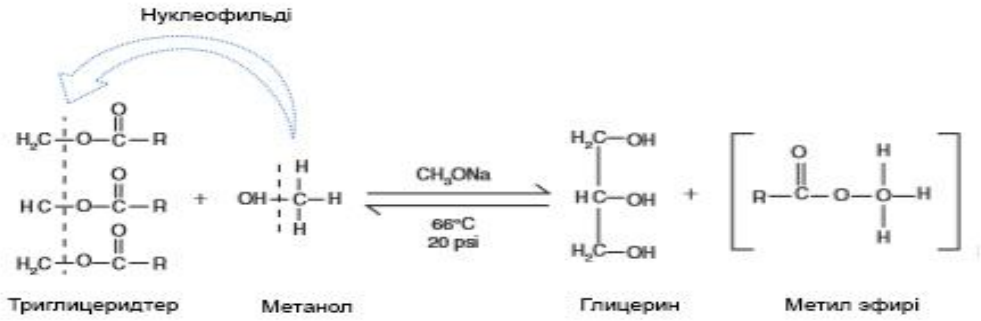
3.2.2.5 Балдырлар майын үздіксіз экстракциялау жүйесі

Жақында Cavitation Technologies, Inc. (CTi) балдыр биомассасы бар ортада кавитациялық көпіршіктерді құру үшін пайдаланылатын CTI нанореакторын шығарды. Кавитациялық көпіршіктер бұзылған кезде соққы толқындары жасушалық қабырғаларға еніп пайда болады, және ол өз кезегінде, жасушалардың құрамындағы заттардың бөлінуіне ықпал етеді [41].

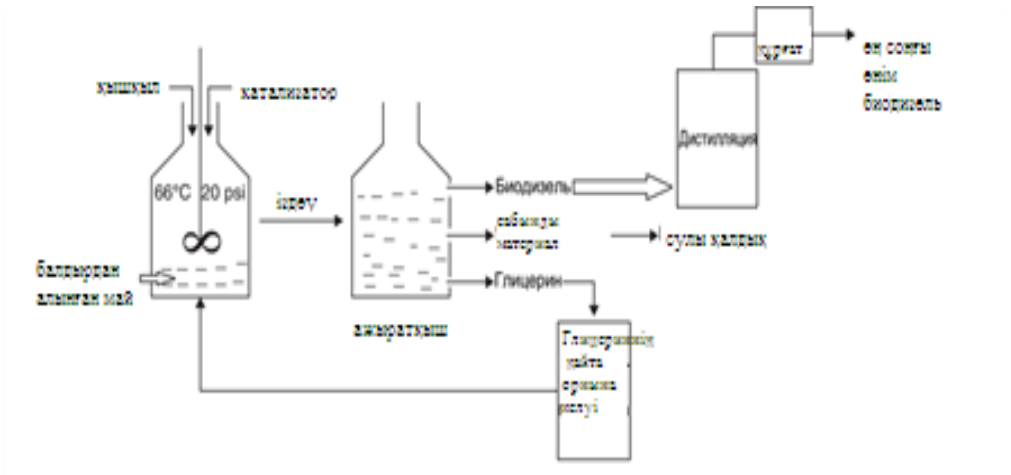
3.2.3 Трансэстерификация / негізгі катализ

Балдырлық биомассадан алынған май липидтерді биодизельге айналдырудың, атап айтқанда қайта этерификацияның кеңінен танымал әдісін пайдалана отырып, биодизель өндіру үшін пайдаланылуы мүмкін[40]. Жалпы, трансэтерификация алкоксильді топтың қайтарымды-үдемелі әсері арқылы күрделі эфирлік форманы басқасына айналдыруды қамтиды [55] (сур. 3.6). Бұл реакция негізгі катализаторды пайдалана отырып жүргізіледі, соның нәтижесінде биодизельді отын деп аталатын күрделі эфирлі өнім түзіледі және сондықтан ол негізбен катализацияланатын трансэстерификация.

[56]. Бұл процесс кейіннен спиртті (әдетте метанол) және катализаторды (әдетте натрий этанолатын) қоса отырып, майды алу үшін қолайлы температураны қамтамасыз ету арқылы басталады. Катализатор метанолды депротонациялайды және оны триглицеридке нуклеофильді әсер ету үшін жарамды етеді, ақырында жанама өнім ретінде биодизель (метил эфирі) мен глицерин түзейді [55–57]. Глицерин ауыр бола отырып, ортасында сабын материалымен қалады ал биодизель бетінде қалады [56] (сур. 3.7). Трансэстерификация әдетте 60-66° С температурада және кв 20 фунт қысымда жүргізіледі. Температураның жоғарылауы реакцияның жылдамдығына әсер етуі мүмкін, өйткені температура қайнау нүктесінен жоғары болған кезде метанол (68º С) буланып, көпіршіктердің пайда болуына әкеледі, бұл ақыр соңында реакция жылдамдығын төмендетеді [55–56].



Сурет 3.6 Триглицеридтер мен метанол арасындағы қайта этерификация реакциясының механизмі.



Сурет 3.7 Қайта этерификациялау процесін пайдалана отырып, балдырлар майынан биодизель өндірісін схемалық ұсыну.

Қайта этерификациялау процесіне енгізілуі мүмкін катализаторлардың әртүрлі түрлері бар.

Атап айтқанда, натрий гидроксиді (NaOH), калий гидроксиді (KOH), натрий метоксиді (CH_3ONa), калий метоксиді (CH3OK) олардың әрқайсысының артықшылықтары мен кемшіліктері бар ықтимал нұсқалар болып табылады. 2007 жылы Энсинар және басқалары катализатор ретінде калий гидроксидінің қатысуымен метил эфирінің неғұрлым жоғары өнімділігін (шамамен 70%) көрсетті [58]. Демирбус 2009 жылы және Гупта және басқалар 2007 жылы катализатор ретінде KOH қолдану арқылы биодизельдің ең жақсы өнімділігін көрсетті [59, 60]. Сонымен қатар, KOH және NaOH зерттеулер жүргізу кезінде арзан және қарапайым болып келеді [55]. Алайда, KOH және NaOH үшін биодизельдің сол шығуы үшін натрий метоксидімен (май салмағының 0,3% -0,5% - ға жуығы) салыстыру үшін жоғары концентрациялар (май салмағының 0,5% -1,5% - ға жуығы) талап етіледі [61]. Демек, натрий метоксиді эксперименттік масштабта қолданылады, ал NaOH немесе KOH зертханалық зерттеулерде қолданылады [62]. Метанол-бұл қайта этерификация реакциясында жиі қолданылатын спирт. Дегенмен, бұл процесте этанол немесе бутанол қолдануға болады [63, 64]. Метанол, негізінен қайта этерификация реакциясы үшін қолданылатын метанолға қарағанда қол жетімді, қымбат емес және аз кеңістіктік төзімділікке ие [65]. Бұл ретте этанол цетан санын күшейтеді, метанолмен салыстырғанда маймен оңай араласуы мүмкін және оның қалпына келетін шығу көздері бар [55]. Реакцияның бастапқы фазасы кезінде май мен метанолды бір-бірімен біркелкі

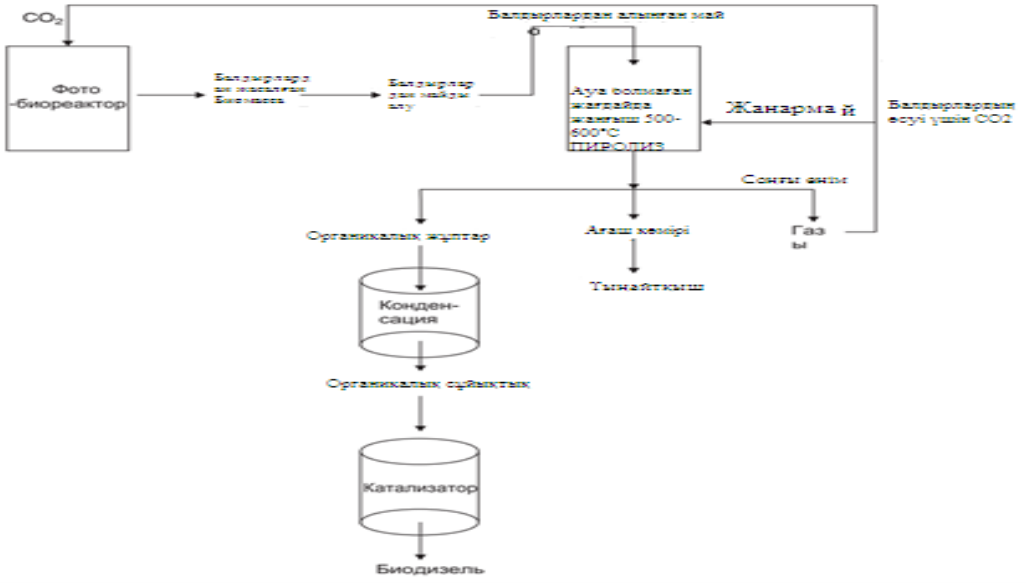
қуатты араластыру қажет себебі олар нашар араласады. Сонымен қатар, процесс өнімнің пайда болуын білдірген кезде, реакция метанол мен майдың жоғарғы қабатында жалғасуы үшін глицериннің тұндыруын жеңілдету үшін шағын араластыру қажет [61]. Процесс кезінде тағы бір кедергі - глицерин мен биодизельдің бөліну процесін күрделендіретін эмульсия өндірісі. Бұл эмульсиялар метанолға қарағанда этанолға төзімді [66]. Алкогольді пайдалану кезінде маңызды факторлардың бірі қолайлы алкогольді пайдалану болып табылады,өйткені бұл реакцияны кері қайтаруға болады. Алкогольдің көп мөлшері реакцияның тепе-теңдігін оңға жылжытып, өнімділікті төмендетуі мүмкін. 2008 жылы Менгет және басқалар, Рефаат және басқалары 6: 1 ара қатынасын өнімділікті арттыру үшін түсіндірді [67, 68]. Алынған балдырлар майы триацилглицеридтерден, еркін май қышқылдарынан, фосфолипидтерден, гликолипидтерден, сульфолипидтерден тұрады. Негізгі катализацияланатын қайта этерификациялауды жүргізу үшін еркін майлы қышқылдың құрамы 0,1% -дан кем болуы тиіс, әйтпесе бұл сабындауға әкеледі [40–61].

3.2.4 Пиролиз

Пиролиз екі сөзден тұрады, пиро – "от", ал лизис - "үзілу". Пиролиз термині химиялық байланыстарды үзу үшін жылуды пайдалану процесін анықтайды. Пиролиз, тұтқырлықты төмендетудің балама құралы, жоғары температура кезінде ауаның болмауында биодизельдің пайда болуы үшін химиялық байланыстарды үзу жолымен әрекет етеді [56]. Алынған балдырлар майы 450-600° С дейін ауаның болмауында қызады, бұл химиялық байланыстардың бұзылуына, булардың, газдардың және ағаш көмірінің пайда болуына әкеп соғады.

Бұл булар конденсация процесіне ұшырайды, катализатор арқылы өткеннен кейін биодизель ретінде пайдалануға болатын сұйықтық атап айтқанда, цеолиттер пайда болады [56, 69, 70] (сур. 3.8). Пиролиздің қайта этерификациялау алдында төмендегідей артықшылықтары бар:

- 70-75%-ға жуық қайта этерификацияға қарағанда жоғары шығу береді
- Бастапқы кезеңдерде мұнай өңдірудің қажеті жоқ.
- Сұйықтыққа бу конденсацияланғаннан кейін және оны катализатордың үстінен өткізгеннен кейін қосымша шаю, кептіру немесе айдау қажет емес.
- Көмір және газ сияқты жанама өнімдер де қайта пайдаланылуы мүмкін.Ағаш көмірді тыңайтқыш ретінде пайдалануға болады және ол жанғыш болғандықтан, қыздыру кезеңінде пайдалануға болады.
- Отынның қыздыру кезеңіндегі жануынан пайда болатын CO2-ны балдырлардың өсуін жеделдету үшін пайдалануға болады.



Сурет 3.8 Пиролиз процесін пайдалана отырып, балдырлар майынан биодизель өндірісінің схемалық бейнесі.

Алайда, бұл әдіс үшін биодизельді өңдеуге арналған жоғары температуралық және вакуумдық шарттары талап етіледі, бұл энергияны көп қажет ететін кезең болып табылады.

3.2.5 Гидропроцессинг

Гидропроцессинг пиролизден кейін майды отынға немесе сутегінің қатысуымен биодизельге қайта өңдеу әдісі болып табылады.

Бұл процестің негізгі мақсаты-су түрінде оттегіні жою. Процесс катализатордың қатысуымен жүргізіледі және май көмірсутегі жоғары отын түрінде алынады. Бұл процесс кезінде глицерин триацилглицеридтерден құралады және пропанға айналады. Осы кезеңде алынған алкандардың қоспасы фракцияланады. Алынған фракцияларға синтетикалық авиациялық керосин және гидрирлеу кезінде алынған жаңартылатын дизель (ВД) кіреді. ВД - да жоғары цетанды сан және жануар немесе өсімдік тектес кез келген басқа майды өңдеу кезінде алынуы мүмкін. Сонымен қатар, ол экологиялық таза, өйткені құрамында аз күкірт бар [40]. 2009 жылдың қаңтар айында Continental Airlines екі сағаттық ұшу барысында Continental jet 516, екі моторлы Боинг 737-800 сынағы өткізілді. Continental jet екі қозғалтқышының бірі ятрофадан және балдырлардан алынған 50% синтетикалық керосин отында жұмыс істеді, ал қалған 50% авиаотыны мұнайдан құралған [71].

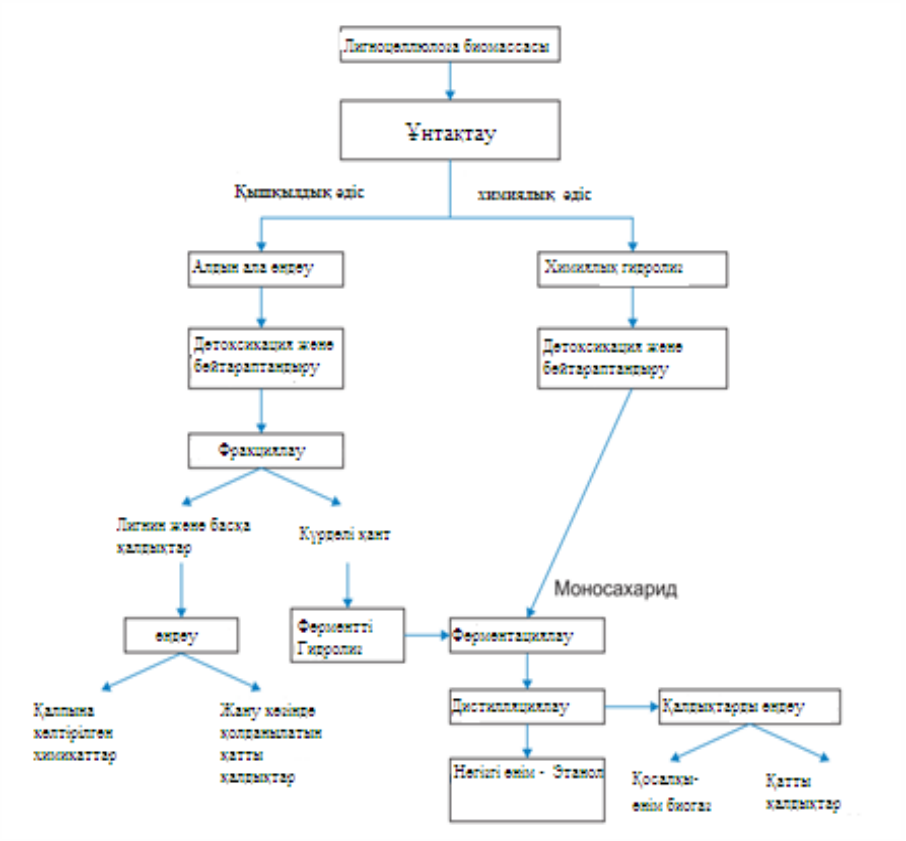
3.3 Целлюлоздық этанол

Бразилия мен АҚШ құрақ қанты мен жүгері крахмалынан 5 млрд. галлон этанол өндіреді. Әлемдік мұнайды тұтынуға әсер ету үшін өндірілетін көлем жеткіліксіз. Зерттеушілердің әр түрлі топтарының бағалауы бойынша дәстүрлі ауыл шаруашылығы өнімдерінен этанол көлік отынын пайдалануға әсер ете алмайтыны анық. Негізгі шектеуші фактор ол ауыл шаруашылығы жерлерінің өнімділігі. Бұдан басқа, этанол өндірісіне жалпы энергия шығындары өндірілетін энергияның едәуір үлесін құрайды. Көптеген сарапшылар целлюлозалық биомасса әлемдік мұнайдың тұтынумен өлшенетін ауқымды биоотын өндірісін қолдай алады деген пікірде. Ферменттеу жолымен целлюлозадан этанолды синтездеу целлюлоза мен гемицеллюлозадан қанттың бөлінуін талап етеді. Лигноцеллюлоза негізінен целлюлоза, гемицеллюлоза және лигниннен тұрады.

Целлюлоза 1,4 гликозидті байланыстардың көмегімен полимерлеудің жоғары дәрежесімен байланысты D-глюкозалы қалдықтардың сызықтық полимері болып табылады [72], ол өсімдіктен өсімдікке қарай өзгереді. Химиялық тұрақты және құрылымдалған целлюлоза микробтық әсерге қарсы тұрақтылықты және жасушалық қабырғаның созылуына жоғары беріктікті қамтамасыз етеді [73]. Гетерополисахаридті гемицеллюлоза пентоздан (ксилоза, арабиноза), гексоздан (манноза, глюкоза, галактоза) және қант қышқылдарынан тұрады [74, 75]. Гемицеллюлоза, тармақталған және аморфты сипаты бар, оның мономерлік компоненттеріне оңай гидролизденуі мүмкін [76]. Лигнин эфир байланыстарына байланысты фенилпропан қалдықтарының өте күрделі желісі [77]. Лигнин жасушалық қабырғаның механикалық беріктігінің жоғары деңгейін қамтамасыз етеді. Лигнин гидролиз кезінде қиындық тудырады, себебі клеткалық қабырғаның ісінуін болдырмайды, целлюлозды беттерді экрандайды және, демек, ферменттің целлюлозаға қол жеткізуіне әсер етеді. Лигниннің гидролизіндегі тағы бір кедергі ол сипаты бойынша көміртекті емес, негізінен әртүрлі дәрежеде метоксилденген 3 гидроксициннамил спирттерінен тұрады, атап айтқанда. р-кумарил, конифериl және синапил спирті [78–80]. Лигноцеллюлоза биомассасының ферментативті және химиялық гидролиз жолымен этанолға айналуы туралы жалпы түсінік төменде көрсетілген (сур. 3.9):

3.3.1 Ұсақтау

Целлюлоза этанолын өндірудегі ең алғашқы қадам-лигноцеллюлоза биомассасын ұнтақтау жолымен өңдеу, ол ұсақтау және т. б. сияқты физикалық әдістерді қолдану арқылы іске асырылады [71]. Осы қадамнан кейін барлық процесс екіге бөлінеді: біріншісі-ферментативті гидролиз, екіншісі-химиялық гидролиз.



Сурет 3.9 Лигноцеллюлоза биомассасының этанолға айналуы туралы негізгі түсінік.

3.3.2 Ферментативті гидролиз

Бұл әдіс күрделі қантты моносахаридтерге гидролиздеу үшін ферменттерді пайдалануға негізделген.

3.3.2.1 Алдын ала өңдеу

Ферментативті гидролиз целлюлоза мен гемицеллюлозаның тиісті мономерлік буындарына тиімді гидролизі мақсатында ұсақталған заттарды алдын ала өңдеуден басталады. Ферментативті гидролиздің алдында алдын ала өңдеу ферменттің целлюлоза немесе гемицеллюлоза қол жетімділігін жақсарту, беттің ауданын ұлғайту, лигнинді жою, целлюлоза кристалдылығының нашарлауы және целлюлоза немесе гемицеллюлоза еруі үшін қажет. Әр түрлі принципке негізделген алдын ала өңдеудің түрлі әдістері бар. Олардың кейбіреулері төменде сипатталған:

3.3.2.2 Бумен өңдеу әдісі

Бумен өңдеу әдісі ұсақталған өнімді 180–2102C температурада 1-10 мин бойы жоғары қысыммен қанықкан бумен өңдеуге негізделген. Содан кейін бұл жарылыстық түсіру үшін бу қысымының жылдам төмендеуімен үйлеседі [81]. Бұл ферментативті гидролиздің шығуын айтарлықтай арттырады. Дегенмен, бұл жағымсыз әрекет, себебі бұл қымбат, сондай-ақ энергия көп қажет етіп, жуу және тазалау сатысында еркін қантты жоғалтады [82]. Бүгінде бу өңдеу тазалықты арттыру үшін катализатор ретінде қышқылмен бірге қолданылады.

2004 жылы Варга және басқалар 2% H2SO4 бумен өңдеу комбинациясын пайдалану ферментативті гидролизді өңделмеген биомассамен салыстырғанда төрт есе күшейтетінін көрсетті [83].

3.3.2.3 Сұйылтылған қышқыл әдісі

Қышқылмен сұйылтылған алдын ала өңдеу әдісі сұйылтылған қышқылды (әдетте 0,2–3,0% H2SO4) және булау жолымен тиісті температураны (> 160 ° C) қамтамасыз еткеннен кейін суспензияның пайда болуы үшін ұсақталған өнімге суды қосады. Осы әдіс пен бумен өңдеу әдісі

арасындағы екі негізгі айырмашылық сұйылтылған қышқыл әдісінде бөлшектің аз мөлшерін және басқа да бастапқы материалды пайдалану пайдалану болып табылады (бумен өңдеу әдісі кезінде ылғалды бастапқы материал қолданылады, ал сұйылтылған қышқыл әдісі үшін құрғақ заттың аз мөлшері бар суспензия талап етіледі, яғни <5%) [84].

3.3.2.4 Әкпен алдын ала өңдеу әдісі

Бұл әдіс пайдаланылатын бастапқы материалға байланысты кальций карбонатын немесе натрий гидроксиді 1 сағат ішінде 85-150 ° С ұнтақталған өніммен араластыруды қамтиды. Дегенмен, бұл әдіс тек лигнинді жоюға көмектеседі [85, 86].

3.3.2.5 Целлюлозаны аммиакпен бұзу

Атауынан көрсетілгендей, ол 90-100° С температурада және 5-10 мин бойы 17-20 бар қысымда сұйық аммиакты пайдалануға негізделген. Бұл 60% құрғақ зат материалдарды қант жоғалтпай өңдеуге қабілетті жылдам әдіс [87].

3.3.2.6 Детоксикация/Бейтараптандыру

Алдын ала өңдеу әдісі қант пен лигниннің ыдырауы нәтижесінде фенолдық қосылыстар, фуран туындылары және алифатикалық қышқылдар сияқты кейбір уытты компоненттерді бір мезгілде өндіруге әкеледі. Реакциялық қоспада осындай уытты компоненттерді детоксикациялау үшін ион алмастырғыш шайырлар, әк өңдеу, сульфитпен өңдеу және т. б. сияқты детоксикация және бейтараптандырудың кейбір әдістері қолданылады[88].

3.3.2.7 Ферментативті гидролиз

Алдын ала өңдеу әдістерінен өткеннен кейін реакциялық қоспада негізінен лигнин мөлшері шектеулі целлюлоза және гемицеллюлоза бар. Ферменттердің тиімді жұмыс істеуі үшін қоршаған ортаның қолайлы жағдайлары қажет

3.3.2.7.1 Целлюлозаны бұзатын ферменттер

1. Эндо-1,4-□-глюканаза (EC3.2.1.4): ішкі □-1,4-D-глюкозид байланысты еркін гидролиздейді
2. Экзо-1,4-□-D-глюконаза/целлобиогидролазы (EC3.2.1.91): целлобиозды буындарды ұштарынан гидролиздейді
3. □-глюкозидаза (EC3.2.1.21): целлобиозды буындарды ыдыратады және глюкоза өндіріледі.

Trichoderma reesei, Humicola, Acremonium – саңырауқұлақ тектес целлюлаздың бірнеше мысалы. Clostridium thermocellum-бактериялық целлюлазаның мысалы.

3.3.2.7.2 Гемицеллюлозды ыдырататын ферметтер

Ксиланды тізбекті бұзатын ферменттер:

1. Эндо-1, 4-□-D-ксиланаза (EC 3.2.1.8), негізді бұзады
2. 1, 4- □-D-ксилосидаза (EC 3.2.1.37), ксилоздағы ксилоолигосахаридтер гидролизденеді.

Манназаны бұзатын ферменттер:

1. Эндо-1, 4-□-D-маннаназасы (EC 3.2.1.78), ішкі байланыстарды еркін гидролиздейді
2. 1, 4- □-D-маннозидасы (EC 3.2.1.25), манноздағы манноолигосахаридтер гидролизденеді

Бүйір топтарын алып тастайтын ферменттер:

1. □-D-галактозидалар (EC 3.2.1.22)
2. □-L-арабинофуранозидалар (EC 3.2.1.55)
3. □-глюкуронидазалар (EC3.2.1.139)
4. ацетилксиланэстердар (EC 3.1.1.72)

5. эстеразаның ферулоилдық және *p*-кумар қышқылдары(EC 3.1.1.73) [89–90]

Лигнинді түрлендіретін ферменттер:

1. Лакказа (EC 1.10.3.2): лигниннің қирауына қатысатын коэнзим ретінде мыспен
2. Пергидаза лигнина (EC 1.11.1.14): лигниннің тотығу ыдырауына қатысатын коэнзим ретінде геммен

3.3.3 Химиялық әдіс

Бұл әдіс күрделі қантты қарапайым қантқа гидролиздеуге арналған химиялық заттарды қолдануға негізделген.

3.3.3.1 Химиялық гидролиз

Ұсақталған өнім белгілі бір уақыт кезеңі ішінде қолайлы температурада химиялық өңделеді, бұл целлюлоза мен гемицеллюлозаны олардың тиісті мономерлік буындарына гидролиздеуіне әкеледі. HCl және H2SO4 химиялық гидролиз үшін пайдалануға болады, бірақ H2SO4 негізгі химиялық зат болып табылады [72].

- Химиялық гидролизді жүргізудің екі жолы бар:
- Концентрацияланған қышқылмен гидролиз
- Қышқылмен сұйылтылған гидролиз

3.3.3.1.1 Концентрацияланған қышқылмен гидролиз

Қанттың жоғары шығуын қамтамасыз ету үшін төмен температура (40 ° C) талап етілетін концентрацияланған қышқылдың гидролизі салыстырмалы түрде ескірген процедура. Алайда, бұл процесте қышқылдың үлкен шығынын пайдалану жабдықтың тотығуына әкеледі. Сонымен қатар, бұл энергияны көп қажет ететін және ұзақ процесс [72].

3.3.3.1.2 Қышқылмен сұйылтылған гидролиз

Сұйылтылған қышқылдың гидролизі кеңінен қолданылатын процесс болып табылады. Бұл пентозды және гексозды қарапайым қантқа гидролиздеуімен салыстырғанда қышқылдың төмен тұтынуын және аз уақытты талап етеді. Дегенмен, бұл кейбір жағымсыз жанама өнімдердің пайда болуына әкеледі жоғары температураны пайдалануға негізделгендіктен.

Идеалды ығыстыру, перколяциялау, токқа қарсы және шөгінді қабат реакторлары сұйылтылған қышқылдық гексозды және пентозды гидролиз үшін мерзімді режимде пайдаланылады [72].

3.3.3.1.3 Детоксикация / Бейтараптандыру

Химиялық гидролиз процесі аяқталғаннан кейін қышқылды бөлу үшін немесе кейбір компоненттерді детоксикациялау үшін реакциялық қоспа детоксикация немесе бейтараптандыру сатысынан өтуі тиіс. Қышқыл компонентін анион мембранасы арқылы немесе оны H2S айналдыру арқылы қалпына келтіруге болады.

Қышқылмен сұйылтылған гидролиз кейде 5-гидроксиметилфурфурол (HMF), сірке қышқылын, урандық қышқылын, 4-гидроксибензой қышқылын, фенолдық, формальдегидтік сияқты т. б. кейбір улы өнімдердің (реакциялық қоспаны ион алмастырғыш шайыр арқылы жіберіп немесе оны әкпен немесе сульфитпен өңдеп шығаруға болады) пайда болуына әкеледі.

3.3.4 Ферментация процесі

Детоксикация, бейтараптандыру немесе фракциялау сатыларынан өткеннен кейін алынған гидролизат әлі де кейбір тежегіш қосылыстарды қоса алғанда, көптеген қосылыстардың қоспасы болып табылады. Осы тежегіш қосылыстардың типі, құрамы және концентрациясы қолданылатын лигноцеллюлоза материалының типіне, гидролиз әдісіне (ферментативті немесе химиялық, сондай-ақ алдын ала өңдеу әдісіне байланысты) [72]. Сонымен қатар, целлюлоза гидролизі глюкозаның пайда болуына әкеледі, ал гемицеллюлоза гидролизі кейбір пентозаның пайда болуына әкеледі, негізінен ксилозаның пайда болуына, кейбір арабинозаның, галактозаның, маннозаның және бастапқы материал негізіндегі фукозаның мөлшеріне әкеледі [91]. Табиғатта кездесетін Saccharomyces

cerevisiae және Zymomonas mobilis сияқты ферменттеуші микроорганизмдер глюкозаны оңай және тиімді ферменттей алады, бірақ ксилоза немесе арабиноза сияқты басқа да қанттарды олар ферменттей алмайды

[92]. Қант қамысы шырынын немесе дәндерін ферменттеумен салыстырғанда осылар гидролизаттардың ферменттеуін қиындатады.

Төменде ксилозды этанолға ашытуы мүмкін микроорганизмдердің кейбір мысалдары келтірілген.

Ашытқы түрлері: Candida, Kluveromyces, Pichia, Schizosaccharomyces

Саңырауқұлақ түрлері:Fusarium, Rhizopus, Monilia, Mucor

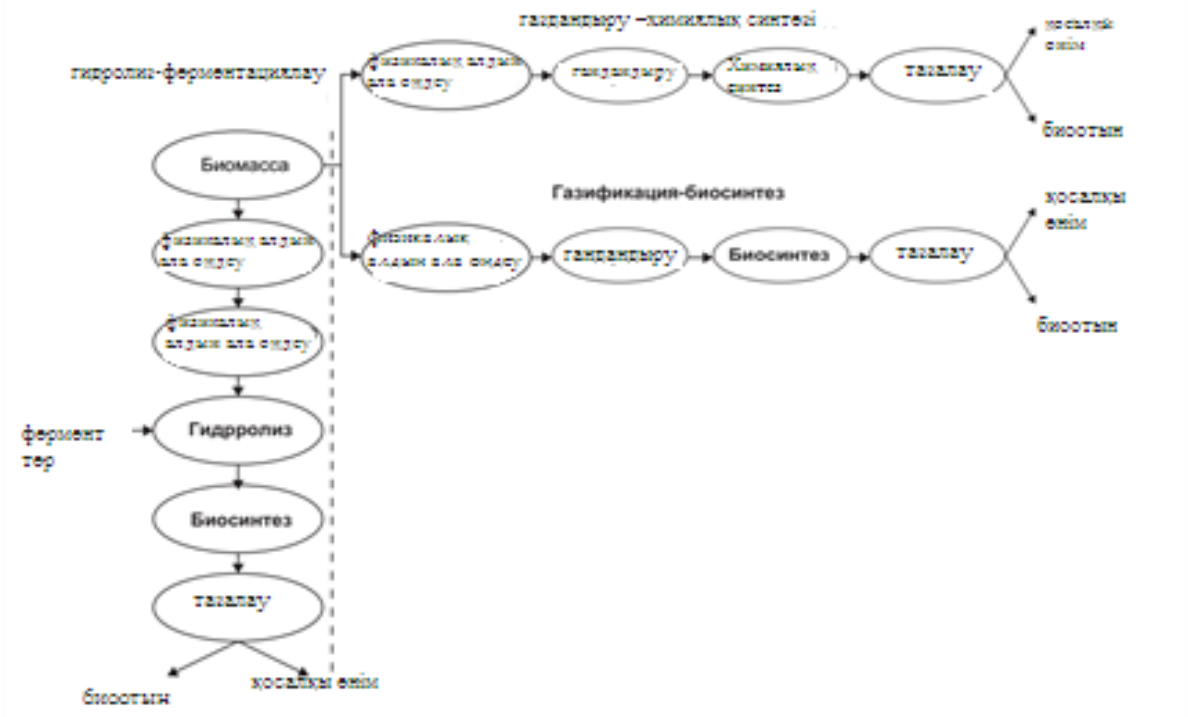
Бактериялардың түрлері: Clostridium, Eruinia, Bacillus, Thermoanaerobacter [93–96]

Қазіргі уақытта глюкоза мен ксилозаны ашытуға қабілетті кейбір генетикалық модификацияланған ағзаларды пайдалану басталды.

Алайда, бұл тек зертханалық зерттеулерде қолданылатындықтан, оны тәжірибелік ауқымға ауыстыру қажет. 1996 жылы Padukone және бірлескен авторлар глюкоза мен ксилозаны этанолға ферменттеу үшін E. Coli ATCC 11303 (pLOI 297) рекомбинанттын 84 % жуық теориялық шығумен пайдалануды көрсетті [97]. 1999 жылы Инграм мен бірлескен авторлар целлобиоз бен целлотриозаны тікелей ашыту үшін Klebsiella oxyticato рекомбинантты штаммының қолданылуын сипаттады [98]. 2004 жылы Аббас пен бірлескен авторлар ферменттелген ортада 58 г/л этанол шығуымен жүгері талшықтарының гидролизатын ферменттеуге арналған Saccharomyces cerevisiae r424A генетикалық түрлендірілген штаммын пайдаланды [99]. Осы ферменттеу процесі аяқталған соң, ферменттелген орта этанолды бөлу үшін дистилляция процесіне ұшырайды. Лигнинді қалдық өңдеу, реакцияға жауап берілмеген целлюлоза мен гемицеллюлозаны, микробиомассаны, химиялық заттар мен ферменттерін және қатты қалдықтардың шығындыларын биогаздың жанама өнімі ретінде өндірілуіне әкелуі мүмкін [100, 101].

3.4 Синтез-газ

Синтетикалық газды немесе синтез-газды биомассадан оны газификаторда ішінара тотықтыру немесе ферментациялау жолымен алады (сур. 3.10). Синтез-газ негізінен көміртек тотығынан (CO), көміртек қос тотығынан (CO_2) және сутегіден (H2) тұратын қоспа [102].



Сурет 3.10 Гидролиз және газдандыру әдістерімен биомассадан синтез-газ өндірісінің схемалық бейнесі.

Мұнда биомассалар ферментация жолымен газдандырылады, соның нәтижесінде CO, CO_2 және H_2

және шайыр, көмірсутек, азот оксиді (NO) және аммиак сияқты басқа да жанама өнімдер түзіледі. Мұны ашыту арқылы сұйық биоотынға айналдыруға болады. Бұны түрлендіру үшін Clostridium ljungdahlii [103], Clostridium autoethanogenum [104] және Butyribacterium methylotrophicum [105] сияқты микробтар қолданылады. Бұл ағзалар энергия және өсу үшін Вуда/Льюнгдаль жолы ретінде белгілі ацетил КоА жолын пайдаланады [106]. Ацетогендер ацетил-КоА-ға қатысты электрондардың соңғы акцепторы ретінде көмірқышқыл газын төмендету арқылы энергия алады [103]. Синтез-газдан биоотын өндіру жолындағы негізгі кедергі CO, CO_2 және H_2 газ-сұйықтығының масса алмасуының төмен жылдамдығымен байланысты.Ағымдағы зерттеулер осы проблеманы жақсартуға бағытталған. Әдетте, бұл газдардың массалық алмасуы сұйықтық көлемінің бірлігіне газ ағынының жылдамдығын арттыру есебінен күшейтіледі [107] немесе газ-сұйықтық бөлімінің үстіңгі бетінің ауданын ұлғайтатын микрокөпіршіктерді алу үшін микрошашыратуларды пайдалану есебінен [108]. Ұяшықтардың жоғары тығыздығын ұстап тұру газдардың массалық алмасу жылдамдығын жақсартады, бұл олардың отындық тиімді конверсиясына әкеледі [109]. Бұл реакторға түсетін газдың дереу жұмсалуына байланысты болуы мүмкін.

3.5 Қорытынды

Екінші буын биоотындарын әзірлеу қажет, өйткені отын үшін тамақ ресурстарын қауіпке төндіре алмаймыз. Көптеген елдерде тамақ өнімдерінің қауіпсіздігін қамтамасыз ету үшін биоотын өндірісі қараусыз қалған учаскелерде өсіруге немесе қалдықтардан алуға болатын өсімдік өнімдерімен шектеледі. Екінші буындағы биоотынды өнеркәсіптік өндіруге байланысты көптеген проблемалар бірінші буындағы отын проблемаларымен ортақ болып табылатындықтан, өткеннен алынған сабақтарды келешекте пайдалануға болады. Балдырлардың липидтерін биоотынға тазарту процесі өсімдік майына ұқсас кезеңдерді қамтиды. Екінші буындағы биоотынның болашағы биотехнологияға ғана емес, сонымен қатар өндіріс әдістерін жетілдіруге немесе екеуін біріктіруге байланысты деп айтуға болады.

Ескертпе: Мұнда биосутегінің қайта өңдеуі қарастырылмайды,өйткені ол қазіргі заманғы автомобиль қозғалтқыштарын көлік отыны ретінде қозғалысқа әкеле алмайды. Біздің мақсатымыз - оқырмандарды екінші буындағы биоотынды қайта өңдеу технологияларымен таныстыру. Целлюлоза (қантқа дейін гидролизден кейін), сондай-ақ синтез-газ да биокатализаторды өзгерту жолымен бутанол синтезіне бағытталатынын атап өткен жөн.

Пайдаланылған әдебиеттер

1. C. Schubert, *Natural Biotechnology,* Vol. 24, pp. 777-784, 2006.
2. A. Demirbas, *Progress in Energy and Combustion Science,* Vol. 33, pp. 1-18, 2007.
3. S.N. Naik, V.V. Goud, *et al., Renewable and Sustainable Energy Reviews,* Vol. 14, pp. 578-597, 2010.
4. J. Hill, E. Nelson *et al., Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America,* Vol. 103, pp. 11206-11210, 2006.
5. M.J. Taherzadeh and K. K, *BioResources,* Vol. 2, pp. 707-738, 2007.
6. A. Eisentraut, Sustainable Production of Second - Generation Bio-fuels: Potential and perspectives in major economies and developing countries, Paris, France, International Energy Agency, 2010.
7. D. Kumar and G.S. Murthy, *Biotechnology for Bio-fuels,* Vol. 4, pp. 1-19, 2011.
8. Y. Sun and C. J, *Bioresource technology,* Vol. 83, pp. 1-11, 2002.
9. F. Teymouri, L. Laureano-Perez, *et al., Applied Biochemistry and Biotechnology,* Vol. 115, pp. 951-963, 2004.
10. P. Bansal, M. Hall, *et al., Biotechnology Advances,* Vol. 27, pp. 833-848, 2009.
11. M. Hannon, J. Gimpel, *et al., Bio-fuels,* Vol. 1, pp. 763-784, 2010.
12. J.R. Rostrup-Nielsen, *Science,* Vol. 308, pp. 1421-1422, 2005.
13. P.C. Munasinghe and S. K. Khanal, *Bioresource Technology,* Vol. 101, pp. 5013- 5022, 2010.
14. M. Mohammadi, G.D. Najafpour, *et al., Renewable and Sustainable Energy Reviews,* Vol. 15, pp. 4255-4273, 2011.
15. S.A. Scott, M.P. Davey, *et al., Current Opinion in Biotechnology,* Vol. 21, pp. 277- 286, 2010.
16. A.M. Kunjapur and R.B. Eldridge, *Industrial and Engineering Chemistery Research,* Vol. 49, pp. 3516-3526, 2010.
17. B. Wang, C.Q. Lan, *et al., Biotechnology Advances,* Vol. 30, pp. 904-912, 2012.
18. M.A. Borowitzka, *Journal of Biotechnology,* Vol. 70, pp. 313-321, 1999.
19. C.U. Ugwu, H. Aoyagi, *et al., Bioresource Technology,* Vol. 99, pp. 4021-4028, 2008.
20. F.G. Camacho, A.C. Gomez, *et al., Enzyme and Microbial Technology,* Vol. 24, pp. 164-172, 1999.
21. S. L. Choi, I. S. Suh, *et al, Enzyme and Microbial Technology,* Vol. 33, pp. 403-409, 2003.
22. J. Vega-Estrada, M.C. Montes-Horcasitas , *et al., Applied Microbiology and Biotechnology,* Vol. 68, pp. 31-35, 2005.
23. S.Y. Chiu, M.T. Tsai, *et al., Engineering in Life Sciences,* Vol. 9, pp. 254-260, 2009.
24. C.U. Ugwu, H. Aoyagi, *et al., Bioresource Technology,* Vol. 99, pp. 4021-4028, 2008.
25. L. Xu, P.J. Weathers, *et al., Engineering in Life Sciences,* Vol. 9, pp. 178-189, 2009.
26. Burlew, J. S., Ed. (1953). Milner Rocking tray Algal Culture from Laboratory to Pilot Plant. Washington, Carnegie Institution.
27. R.D. Ortega and J.C. Roux, *Biomass,* Vol. 10, pp. 141-156, 1986.
28. M.R. Tredici and R. Materassi, *Journal of Applied Phycol*ogy, Vol. 4, pp. 221-231, 1992.
29. Q. Hu, H. Guterman, *et al., Biotechnology and Bioengineering,* Vol. 51, pp. 51-60, 1996.
30. A. Richmond, *Journal of Applied Phycology,* Vol. 12, pp. 441-451, 2000.
31. Q. Hu, D. Faiman, *et al., Journal of Fermentation and Bioengineering,* Vol. 85, pp. 230-236, 1998.
32. L. Travieso, D. O. Hall, *et al., International Biodeterioration and Biodegradation,* Vol. 47, pp. 151-155, 2001.
33. D. Chaumont, C. Thepenier, *et al.,* "Scaling up a tubular photoreactor for continuous culture of Porphyridium cruentum - From laboratory to pilot plant," in T. Stadler, J. Morillon, M.C. Verdus, W. Karamanos, H. Morvan, D. Christiaen, eds., *Algal Biotechnology,* Elsevier Applied Science, London, pp. 199-208, 1988.
34. E. Molina, J. Fernandez, *et al., Journal of Biotechnology,* Vol. 92, pp. 113-131, 2001.
35. A.A. Henrard, M. G. de Morais, *et al., Bioresource technology,* Vol. 102(7), pp. 4897-4900, 2011.
36. M. Morita, Y. Watanabe, *et al., Biotechnology and Bioengineering,* Vol. 74(2), pp. 136-144, 2001.
37. M. Morita, Y. Watanabe, *et al., Biotechnology and Bioengineering,* Vol. 77(2), pp. 155-162, 2002.
38. C.U. Ugwu, J. C. Ogbonna, *et al., Journal of Applied Phycology,* Vol. 15, pp. 217- 223, 2003.
39. C.U. Ugwu, H. Aoyagi, *et al., Bioresource Technology,* Vol. 99, pp. 4021-4028, 2008.
40. Current Status and Potential for Algal BiofuelsProduction, A report to IEA bioenergy task 39, National renewable energy laboratory, Report T39-T2 6, 2010
41. Oilgae, Extraction of algal oil by mechanical methods, http://www.oilgae.

com/algae/oil/extract/mec/mec.html, 2013.
42. P. Mercer and R.E. Armenta, *European Journal of Lipid Science and Technology*, Vol. 113(5), pp. 539-547, 2011.
43. R. Harun, M. Singh, G.M. Forde, M.K. Danquah, *Renewable and Sustainable Energy Reviwes*, Vol. 14, pp. 1037-1047, 2010.
44. F. Wei, G.Z. Gao, X.F. Wang, X.Y. Dong, *et al., Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 15, pp. 938-942, 2008.
45. R.L. Mendes, B.P. Nobre, M.T. Cardoso, A.P. Pereira, A.F. Palavra, *Inorganica Chimica Acta*, Vol. 356 (3), pp. 328-334, 2003.
46. R.M. Couto, PC. Simoes, A. Reis, T.L. Da Silva, V.H. Martins, Y. Sanchez- Vicente, *Engineering in Life Science*, Vol. 10, pp. 158-164, 2010.
47. F. Sahena, I.S.M. Zaidul, S. Jinap, A.A. Karim, *et al., Journal of Food Engineering*, Vol. 95, pp. 240-253, 2009.
48. J.A. Mendiola, L. Jaime, S. Santoyo, G. Reglero, *et al., Food Chemistry*, Vol. 102, pp. 1357-1367, 2007.
49. R.L. Mendes, A.D. Reis, A.F. Palavra, *Food Chemistry*, Vol. 99, pp. 57-63, 2006.
50. R.L. Mendes, A.D. Reis, A.P. Pereira, M.T. Cardoso, *et al., Chemical Engineering Journal*, Vol. 105, pp. 147-151, 2005.
51. M. Herrero, A. Cifuentes, E. Iban' ez, *Food Chemistry*, Vol. 98, pp. 136-148, 2006.
52. K. Sander, G.S. Murthy, Enzymatic Degradation of Microalgal Cell Walls, An ASABE Meeting Presentation, Paper Number: 1035636, 2009.
53. D.E. Brune, L.E. Beecher, Proceedings of the 29th Annual Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals, www.simhq.org/meetings/29symp/ index.html, 2007.
54. Origin oil, http://www.originoil.com/technology/overview.html.
55. A.A. Refaat, *International Journal of Environment Science and Technology*, Vol. 7(1), pp. 183-213, 2010.
56. White Paper, Foxboro, Invensys, Instrumentation for Biodiesel fuel Production, 2012.
57. P.E. Wiley, K.J. Brenneman, *Water Environment Research*, Vol. 81(7), pp. 702- 708, 2009.
58. J.M. Encinar, F. Juan, J.F. Gonzalez, A. Rodriguez-Reinares, *Fuel Processing Technology*, Vol. 88 (5), pp. 513-522, 2007.
59. A. Demirbas, *Energy Conversion and Management*, Vol. 50 (4), pp. 923- 927, 2009.
60. A. Gupta, S.K. Sharma, A. Pal Toor, *Journal of Petrotech Society*, Vol. IV (1), pp. 40-45, 2007.
61. Biodiesel Production Techniques, Food technology fact sheet, 405-744-6071, www. fapc.biz.
62. A. Singh, B. He, J. Thompson, J. van Gerpen, *Applied Engineering in Agriculture*, Vol. 22(4), pp. 597-600, 2006.
63. X. Yuan, J. Liu, G. Zeng, J. Shi, J. Tong, G. Huang, *Renewable Energy*, Vol. 33 (7), pp. 1678-1684, 2008.
64. P. Felizardo, M.J. Correia, I. Raposo, J.F. Mendes, R. Berkemeier, J.M. Bordado, *Waste Management*, Vol. 26 (5), pp. 487-494, 2006.
65. A.C. Pinto, L.N. Guarieiro, M.J. Rezende, N.M. Ribeiro, N. M., E.A. Torres, W.A. Lopes, P.A. Pereira, J.B. Andrade, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, Vol. 16(6B), pp.1313-1330, 2005.
66. W. Zhou, D.G.B. Boocock, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Vol. 83(12), pp. 1041-1045, 2006.
67. X. Meng, G. Chen, Y. Wang, *Fuel Processing Technology*, Vol. 89(9), pp. 851-857, 2008.
68. A.A. Refaat, S.T. El Sheltawy, K.U. Sadek, *International Journal of Environment Science and Technology*, Vol. 5(3), pp. 315-322, 2008b.
69. T.A. Milne, R.J. Evans, and N. Nagle, *Biomass*, Vol. 21(3), pp. 219-232, 1990.
70. M. Ringer, V. Putsche, and J. Scahill, Large-Scale Pyrolysis Oil Production: A Technology Assessment and Economic Analysis, *Technical Report* NREL/ TP-510-37779, 2006.
71. Scientific American, http://www.scientificamerican.com/article.cfm?id=air- algae-us-bio-fuel-flight-on-weeds-and-pond-scum, 2009.
72. M.J. Taherzadeh, K. Karimi, *Bioresources*, Vol. 2(3), 472-499, 2007.
73. J.B. Kristensen, Enzymatic hydrolysis of lignocellulose. Substrate interactions and high solids loadings, Forest & Landscape Research No. 42-2008, Forest & Landscape Denmark, Frederiksberg, 130 pp., 2008.
74. E. Sjdstrdm, Wood chemistry: fundamentals and applications, Academic Press, New York, 1981.
75. C.E. Wyman, B.E. Dale, R.T. Elander, M. Holtzapple, M.R. Ladisch, and Y.Y. Lee, *Bioresource Technology*, Vol. 96, pp. 1959-1966, 2005.
76. C.N. Hamelinck, G. Van Hooijdonk, and A.P.C. Faaij, *Biomass Bioenergy*, Vol. 28, pp. 384-410, 2005.

77. B.C. Saha, and R.J. Bothast, ACS *Symposium Series,* Vol. 666, pp. 46-56, 1997.
78. D.E. Akin, *Applied Biochemistry and Biotechnology,* Vol. 137, pp. 3-15, 2007.
79. D.E. Akin, *Bio-fuels, Bioproducts and Biorefining,* Vol. 2, pp. 228-303, 2008.
80. C.A. Mooney, S.D. Mansfield, M.G. Touhy, J.N. Saddler, *Bioresource Technology,* Vol. 64, pp. 113-119, 1998.
81. M.J. Taherzadeh, and C. Niklasson, ACS *Symposium Series,* Vol. 889, pp. 49-68, 2004.
82. B.S. Dien, N. Nagle, K.B. Hicks, V. Singh, R.A. Moreau, M.P. Tucker, N.N. Nichols, D.B. Johnston, M.A. Cotta, Q. Nguyen, and R.J. Bothast, *Applied Biochemistry and Biotechnology,* Vol. 113-116, pp. 937-949, 2004.
83. E. Varga, K. Reczey, and G. Zacchi, *Applied Biochemistry and Biotechnology,* Vol. 113-116, pp. 509-523, 2004.
84. H. Jorgensen, J.B. Kristensen and C. Felby, *Bio-fuels, Bioproducts and Biorefining,* Vol. 1, pp. 119-134, 2007.
85. C.E. Wyman, B.E. Dale, R.T. Elander, M. Holtzapple, M.R. Ladisch and Y.Y. Lee, *Bioresource Technology,* Vol. 96, pp. 1959-1966, 2005.
86. N. Mosier, C. Wyman, B. Dale, R. Elander, Y.Y. Lee, M. Holtzapple *et al*., *Bioresource Technology,* Vol. 96, pp. 673-686, 2005.
87. F. Tymouri, L. Laureano-Perez, H. Alizadeh and B.E. Dale, *Bioresource Technology,* Vol. 96, pp. 2014-2018, 2005.
88. B.C. Saha, *ACS Symposium Series,* Vol. 889, pp. 2-34, 2004.
89. Q.K. Beg, M. Kapoor, L. Mahajan and G.S. Hoondal, *Applied Microbiology and Biotechnology,* Vol. 56, pp. 326-338, 2001.
90. D. Shallom and Y. Shoham, *Current Opinion in Microbiology,* Vol. 6, pp. 219- 228, 2003.
91. N.N. Nichols, B.S. Dien, and R.J. Bothast, *Applied Microbiology and Biotechnology,* Vol. 56, pp. 120-125, 2001.
92. B.C. Saha, *ACS Symposium Series,* Vol. 889, pp. 2-34, 2004.
93. C.L. Flores, C. Rodriguez, T. Petit and C. Gancedo, *FEMS Microbiology Reviews,* Vol. 24(4), pp. 507-529, 2000.
94. J. Zaldivar, J. Nielsen and L. Olsson, *Applied Microbiology and Biotechnology,* Vol. 56 (1-2), pp. 17-34, 2001.
95. H.K. Sreenaath and T.W. Jeffries, *Bioresource Technology,* Vol. 72 (3), pp. 253-260, 2000.
96. R. Millati, L. Edebo, M.J. Taherzadeh, *Enzyme and Microbial Technology,* Vol. 36 (2-3), pp. 294-300, 2005.
97. N. Padukone, "Advanced process options for bioethanol production", in C.E. Wyman, eds., Handbook on Bioethanol: Production and Utilization, Taylor, Francis, 1996.
98. L.O. Ingram, H.C. Aldrich, A.C.C. Borges, T.B. Causey, A. Martinez, F. Morales, A. Saleh, S.A. Underwood. L.P. Yomano, S.W. York, J. Zaldivar and S.D. Zhou, *Biotechnology Progress,* Vol. 15(5), pp. 855-866, 1999.
99. C. Abbas, K. Beery, E. Dennison, and P. Corrington, A*CS Symposium Series,* Vol. 889, pp. 84-97, 2004.
100. N. Mosier, C. Wyman, B. Dale, R. Elander, Y.Y. Lee, M. Holtzapple and M. Ladisch, *Bioresource Technology,* Vol. 96, pp. 673-686, 2005.
101. Y. Lin, and S. Tanaka, *Applied Microbiology and Biotechnology,* Vol. 69, pp. 627-642, 2006.
102. J.R. Rostrup-Nielsen, *Science,* Vol. 308, pp. 1421-1422, 2005.
103. J. Phillips, E. Clausen, *et al., Applied Biochemistry and Biotechnology,* Vol. 45-46, pp. 145-157, 1994.
104. J. Abrini, H. Naveau, *et al., Archives of Microbiology,* Vol. 161, pp. 345-351, 1994.
105. M.D. Bredwell, P. Srivastava, *et al., Biotechnology Progress,* Vol. 15, pp. 834-844, 1999.
106. H.G. Wood, *FASEB Journal,* Vol. 5, pp. 156-163, 1991.
107. A.J. Ungerman, and T. J. Heindel, *Biotechnology Progress,* Vol. 23, pp. 613-620, 2007.
108. D. Birch, and N. Ahmed, *Powder Technology,* Vol. 88, pp. 33-38, 1996.
109. D.K. Kundiyana, R.L. Huhnke *et al., Journal of Bioscience and Bioengineering,* Vol. 109, pp. 492-498, 2010

4 Биоэтанол өндіруге арналған лигноцеллюлоза биомассасының биоконверсиясы

Вирендра Кумар1, Пурнима Дхалл1, Рита Кумар1, и Анил Кумар2*
1Геномика және интегративті биология институты, Молл Роуд,
Дели-110007, Үндістан
2 Асиф Әли Марг ұлттық иммунология институты,
Нью-Дели-110067, Үндістан

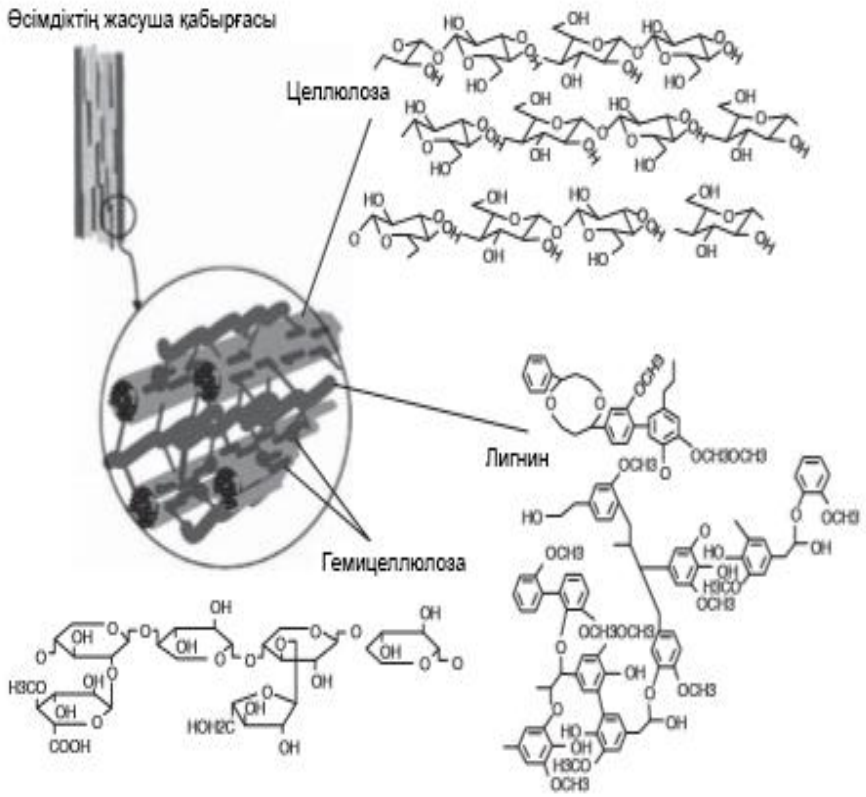
Қысқаша мазмұны

Лигноцеллюлоза жер бетіндегі көмірсулар мен фенол полимерлердің ең көп тараған көзі болып табылады. Бұл целлюлозадан, гемицеллюлозадан және лигниннен тұратын өсімдіктердің құрғақ биомассасына жатады. Қазіргі уақытта лигноцеллюлоза қағаз және орман өнеркәсібінде пайдаланылатын ағаштардан алынады, ал лигноцеллюлоза ауыл шаруашылық қалдықтарынан мал азығы және қи ретінде пайдаланылады. Өнеркәсіптік және муниципалдық қатты қалдықтардан алынған лигноцеллюлоза қоршаған ортаны ластаудың негізгі көзі болып табылады. Лигноцеллюлоза биомассасын биоотын өндірісі үшін пайдалану қазіргі уақытта үлкен қызығушылық тудырады, өйткені әдеттегі отынмен салыстырғанда оның бірқатар артықшылықтары бар. Лигноцеллюлоза биомассасынан биоэтанол өндірісі қуат көзіне қатысты сұранысты қанағаттандыра алады, сондай-ақ парниктік газдар қалдықтарын азаюына және ауыл шаруашылығының экономикасының дамуына себеп бола алады. Бұл биоэтанол өндірісі бес негізгі кезеңді қамтиды: алдын ала өңдеу, гидролиз, детоксикация, ферментация және Дистилляция. Алдын ала өңдеу гемицеллюлозаны ерітуді және гидролиз үшін ферментке ең жақсы қол жеткізуді қамтамасыз ету үшін лигнин құрылымын өзгертуді қамтиды. Гидролиз, целлюлоза және гемицеллюлоза кезінде ферментативті немесе қышқылды өңдеу жолымен қарапайым қантқа бөлінеді. Бірнеше физикалық, химиялық және биологиялық балама әдістерді гидролиз процесінде пайда болатын ингибиторлардың жағымсыз әсерлерін азайту немесе детоксикациялау үшін қолдануға болады. Лигноцеллюлоза биомассасының гидролизінде пайда болатын гексоз және пентоза қанты бактериялар мен ашытқылардың түрлі түрлерін пайдалану кезінде этанолға айналады. Saccharomyces cerevisiae-глюкозаны ферменттейтін ең жиі қолданылатын микроорганизм, бірақ ол пентозалық қантты ферменттей алмайды. Сондықтан, соңғы уақытта зерттеушілер этанол өндіру үшін лигноцеллюлоза биомассасын толық пайдалану үшін гендік-инженерлік микроорганизмдерді зерттеулерге бағытталған.

Түйін сөздер: биоотын, целлюлоза, гемицеллюлоза, лигнин, лигноцеллюлоза

4.1 Кіріспе

Әдетте лигноцеллюлоза-бұл жеуге жарамсыз өсімдік материалы және ағаш пен шөптердің арнайы дақылдарын, сондай-ақ агроормандық қалдықтарын қоса алғанда ең көп таралған жаңартылатын биомасса. Ол целлюлоза, гемицеллюлоза және лигниннен тұрады (сур. 4.1). Сонымен қатар, белоктардың, минералдардың және басқа да компоненттердің аздаған мөлшерін лигноцеллюлоза құрамында табуға болады [1]. Үш негізгі компоненттердің арақатынасы әртүрлі өсімдіктер арасында өзгереді. Құрғақ ағаш әдетте 40-50% целлюлозадан, 15-20% гемицеллюлозадан және 20-30% лигниннен тұрады. Лигноцеллюлозаның басқа құрамдастары экстрактивті заттар болып табылады, олар әдетте 10% - дан кем және құрамында әдетте 1% - дан кем күл болады.



Сурет 4.1 Лигноцеллюлозаның құрылымы.

Целлюлоза лигноцеллюлоза кешенінің ішінде талшықтардың кристалды құрылымын сақтайды және кешеннің ядросы болып табылады. Гемицеллюлоза микро және целлюлоза макрофибриллалары арасында орналасқан. Лигнин целлюлоза мен гемицеллюлоза салынған матрицаның құрылымдық рөлін қамтамасыз етеді [2]. Целлюлоза-бұл моносахар ішіндегі D-глюкозаның қайталанатын буындарынан тұратын ұзын тізбекті полимер. Бұл өсімдік жасушалары қабырғасының негізгі компоненті. Целлюлоза тізбегінде глюкозалы буындар пиранозалар деп аталатын 6 мүшелік сақиналарда орналасқан. Олар С-1 -дің пиранозды сақинасы және С-4-тің сақинасы арасындағы оттегінің жалғыз атомдары (ацеталды байланыстармен) арқылы қосылған. Су молекуласы спирт пен жартылай ацеталь ацеталь түзілуімен әсер еткен кезде жоғалады, онда целлюлоза полимеріндегі глюкоза қалдықтары ангидроглюкозды буын деп аталады. Целлюлозды тізбекте орташа полимерлеу дәрежесі 9000-нан 10000-ға дейін. Жасушаның қабырғасында целлюлозаның бірнеше түрі бар. Целлюлозаның шамамен 65 пайызы жоғары бағытталған, кристалды және суға немесе басқа еріткіштерге қолжетімсіз [3]. Төмен бағытталған тізбектерден тұратын қалған целлюлоза гемицеллюлозамен және лигнинмен байланысты болғандықтан су және басқа еріткіштерге ғана ішінара қолжетімді. Гемицеллюлоза-лигноцеллюлозаның таралуы бойынша екінші компоненті. Бұл гетерополимер пентоз (ксилоза және гексоз (глюкоза, галактоза, манноза) және қант қышқылдары (сірке қышқылы). Қант байланысты-1,4 -кейде 1,3-1,3-гликозидті байланыстармен. Гемицеллюлоза полисахарид болып табылады және 500-3000 қант бірлігінен тұратын қысқа тізбектен тұрады. Қылқан жапырақты тұқымдардың гемицеллюлозасы негізінен құрамында негізгі компонент ретінде манноза бар, ал жапырақты тұқымдылар негізінен ксиландардан тұрады [4].Лигнин үш негізгі фенолдық компоненттерден тұрады, атап айтқанда р-кумарил спирті (H), конифериль спирті (G) және синапил спирті (S). Лигнин осы компоненттерді полимерлеу арқылы синтезделеді. Полимер үш фенилпропионды спирттің жанама пероксидазамен дегидрлеу нәтижесінде босатылатын еркін радикалдардың түзілуі жолымен синтезденеді. Конфигурилді спирт қылқан жапырақты тұқымдардағы лигниннің негізгі компоненті болып табылады, ал гваяцил және сирингил спирті жапырақты тұқымдардағы лигниннің негізгі компоненті болып табылады. Целлюлозадан кейін осы жердегі ең көп таралған жаңартылатын көміртегі көзі болып табылады. Лигнин көптеген микроорганизмдердің агрессивті әсеріне қарсы тұрады, ал анаэробты процестер, әдетте, хош иісті сақиналарды шабуылдамайды. Лигнин бір мезгілде икемділік беру кезінде целлюлоза беріктігін

пайдалану үшін гемицеллюлозамен қатар табиғи цемент болып табылады [5].

4.1.1 Лигноцеллюлоза биомассасының көздері

Лигноцеллюлоза-бұл өсімдік заттарына арналған жалпы термин, ал "қалдықтар немесе биомасса" орман және ауыл шаруашылығында, өнеркәсіптің әртүрлі салаларында және муниципалитеттерде пайда болады. [6-8]. Лигноцеллюлоза қосылыстарының негізгі көздері:

1. Ауыл шаруашылығы қалдықтары: жүгері, бидай және күріш сабаны, қант қамысы күнжарасы, күріш қауызы, арпа қалдықтары, зәйтүн жұмсағы және басқа да ауыл шаруашылығы қалдықтары (сабанды, жемді, қабықты, собықты, сабақтарды, жаңғақ қабығын және азық-түлік емес тұқымдарды қоса алғанда).
2. Орман шаруашылығының қалдықтары: бөлінген энергетикалық дақылдар, жинау жұмыстарынан кейінгі қалдықтар, , ағаш діңдерін кескеннен кейін орманда қалған қалдықтар (бұтақтар, жапырақтар, тамырлар және т.б.).
3. Өнеркәсіптік қалдықтар: целлюлоза-қағаз өнеркәсібінің ағаш қалдықтары (ағаш үгіндісі мен қағаз фабрикасының қалдықтарын қоса алғанда) және тамақ өнеркәсібінің қалдықтары.
4. Биологиялық қалдықтар: қатты тұрмыстық қалдықтар (негізінен ас үй, бақша, және лигноцеллюлоза қалдықтары, сарқынды сулар), ағаш ыдыстың қалдықтары, тұрмыстық, нарықтық, тамақ өнеркәсібі және целлюлоза (газет қағазы ,макулатура, өңделген қағаз)

Лигноцеллюлозаның құрамы оның көзіне байланысты. Лигноцеллюлоза және (геми) целлюлоза құрамында қатты тұқымдылардың, қылқан жапырақты тұқымдардың немесе шөптердің ағашына байланысты айтарлықтай айырмашылық бар. Лигноцеллюлоза биомассасының көзіне байланысты целлюлоза, гемицеллюлоза және лигниннің пайыздық мөлшері өзгереді. 4.1-кестеде қолжетімді көзге байланысты целлюлоза, гемицеллюлоза және лигниннің құрамы келтірілген [9]. Лигноцеллюлозды биомасса, ол жерде әлеуетті ашытылатын көмірсулардың ең ірі жаңғыртылатын резервуар болып табылады [10], негізінен ауыл шаруашылығы өндірісіндегі астық жинауға дейін және одан кейін, сондай-ақ тамақ өнеркәсібінің қалдықтары түрінде босқа жұмсалады. Ол қағаз өнеркәсібінде целлюлоза ретінде пайдаланылады және отын ретінде жағылады, мал азығы және қидың пайда болуы үшін пайдаланылады.

Кесте 4.1 Бірнеше көздерден алынған лигноцеллюлоза құрамы құрғақ түрінде [9].

Лигноцеллюлоза материалдары	Целлюлоза (%)	Гемицеллюлоза (%)	Лигнин (%)
Жапырақты тұқымдас сүрек	40–55	24–40	18–25
Қылқан жапырақты тұқымдас сүрек	45–50	25–35	25–35
Жаңғақ қабығы	25–30	25–30	30–40
Жүгері собықтары	45	35	15
Шөптер	25–40	35–50	10–30
Қағаз	85–99	0	0–15
Бидай сабаны	30	50	15
Жапырақтары	15–20	80–85	0
Мақта тұқым талшығы	80–95	5–20	0
Газет	40–55	25–40	18–30

Макулатура	60–70	10–20	5–10
Ағынды сулардағы бастапқы қатты заттар	8–15	деректер жоқ	24–29
ІҚМ қиы	1.6–4.7	1.4–3.3	2.7–5.7
Тары	45	31.4	12.0

4.1.2 Лигноцеллюлоза биомассасын биоэтанол өндіру үшін пайдалануға болады

Лигноцеллюлоза-бұл жаңартылатын және кең қолжетімді биомасса, оны энергетика мен химия өнеркәсібінің тұрақтылығы, дамуы үшін стратегиялық маңызы бар отын мен полимерлік прекурсорларды қоса алғанда, құнды химиялық заттар болып түрлендіруге болады [11-21]. Лигноцеллюлоза биомассасынан алынған биоотын қазбалы отынды айтарлықтай ығыстырып қана қоймай, ауыл шаруашылығының жанама өнімдерінің, орман шаруашылығы қалдықтарының немесе муниципалдық қалдықтардың құндылығын да арттыра алады. Лигноцеллюлозды биомасса-ауыл шаруашылығы қалдықтары түрінде көп мөлшерде қолжетімді немесе гектарына жоғары өнімділікпен және энергияның төмен шығындарымен өсірілетін артықшылығы бар аз шығынды шикізат.Сондықтан ол жаңартылатын отын үшін болжамды, жүзеге асырылатын және тұрақты ресурс болып саналады.Өсімдік қалдықтары, орман және тамақ өнеркәсібінің қалдықтары сияқты ауыл шаруашылығы қалдықтары лигноцеллюлозаның әлеуетті көзі болып табылады. Биомассаның жылдық өндірісі бүкіл әлемде 191010 метрикалық тоннаға бағаланады [22]. Шынында да, лигноцеллюлозды биомассадан шыққан отын ерекше қызығушылық тудырады, өйткені биомассаны пайдалану нәтижесінде алынатын көміртегінің қос тотығы фотосинтез процесінде сіңетін мөлшерге тең. Бұдан басқа, биоотын өндірісі үшін лигноцеллюлоза биомассасының биоконверсиясы экологиялық қызығушылық тудырады, өйткені бұл қалдықтарды басқару проблемасының тағы бір шешімі болып табылады. Бұдан басқа, дизельге немесе бензинге арналған телім ретінде пайдалануға болатын биоотын энергетикалық тәуелділіктің төмендеуіне ықпал етеді. Целлюлоза биомассасынан жасалған биоотын болашақ балама отын ресурсына айналуы үшін айтарлықтай мүмкіндіктер бар. Лигноцеллюлоза биомассасынан биоэтанол өндірісін қолдауға бірнеше оң мысалдар целлюлоза биомассасы әдетте биоотын өндірісі үшін пайдаланылатын басқа азық-түлік дақылдарына қарағанда кең тараған және қымбат емес болып табылады. Құрғақ тоннаға қайта есептегенде целлюлоза биомассасының көптеген формаларының қант көлемі жүгеріден немесе қант қамыстарынан әдеттегі өңдеу арқылы алынатын қантқа тең немесе одан асады. Целлюлоза биомассасынан этанолдағы парник газдарының шығарындылары жүгері этанолына қарағанда әлдеқайда аз.

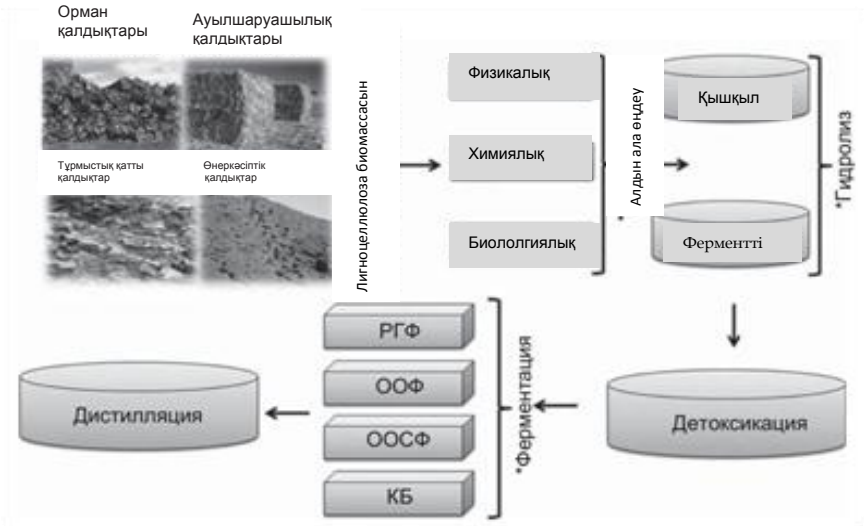
4.2 Биоэтанол өндіру процесі

Лигноцеллюлоза биомасса құрамында целлюлоза, гемицеллюлоза және лигнин ретінде белгілі өсімдік жасушаларының қабырғаларындағы көмірсу полимерлерінің күрделі қоспасы бар. Бұл биоэтанол өндірісі үшін ең перспективалы жаңартылатын ресурс. Лигноцеллюлоза биомассасының биоэтанолға биоконверсиясы өте күрделі процесс болып табылады. Отын этанолының жалпы өндірісі бес негізгі кезеңді қамтиды: биомассаны алдын ала өңдеу, целлюлоза гидролизі, қант ферментациясы және дистилляция. Бұдан басқа, алдын ала өңдеу және гидролиз кезеңінде бөлінетін уытты қосылыстардың детоксикациясын жүргізуге болады. (Сурет 4.2).

4.2.1 Алдын ала өңдеу

Лигноцеллюлоза биомассасын алдын ала өңдеу гидролиз процесінде ашытылатын қантты алу үшін өте маңызды кезең болып табылады.Алдын ала өңдеу целлюлозаның кристалдылығын төмендетуге, биомассаның бетінің көлемін арттыруға, гемицеллюлозаны жоюға, лигнин кедергісін бұзуға және лигноцеллюлоза материалының кеуектілігін арттыруға бағытталған.

* Физикалық / химиялық / биологиялық әдіс арқылы алдын ала өңдеу
* Қышқылдық немесе ферменттік әдіс арқылы гидролиз
* * БГФ/ ББӨ /БҚФ / БҚКФ жолымен ферментация



Сурет 4.2 Әртүрлі лигноцеллюлоза биомассасын пайдалана отырып биоэтанолды өндіру схемасы.

Бұл целлюлозаны гидролитикалық ферменттер үшін қолжетімді етеді, целлюлоза көмірсу полимерлерінің ыдырайтын қантқа тез айналуына қосымша ұлғаюымен ықпал етеді. Өйткені көптеген лигноцеллюлозаның физикалық-химиялық сипаттамалары әртүрлі болғандықтан, олардың қасиеттерін ескере отырып, алдын ала өңдеудің қолайлы технологиясын пайдалану қажет. Алдын ала өңдеу мынадай талаптарға жауап беруі тиіс: қанттың түзілуін немесе кейіннен гидролиз арқылы қанттың түзілу қабілетін жақсарту, көмірсулардың ыдырауын немесе жоғалуын болдырмау, кейіннен гидролиз және ферментация процестеріне кедергі келтіретін жанама өнімдердің түзілуінен аулақ болу және экономикалық мақсатқа сай болу. Алдын ала өңдеуге физикалық, физика-химиялық, химиялық және биологиялық әдістер мен олардың комбинациялары кіреді.

4.2.1.1 Физикалық алдын ала өңдеу

Ұсақтау, ұнтақтау, жоғары температура, мұздату / еріту және сәулелендіру циклдары сияқты физикалық өңдеу ұсақтауға және механикалық декристалдауға бағытталған. Бұл бөлшектер мен кристалдылықты азайтады және беттің ауданы мен көлемді тығыздығын арттырады. Төменде физикалық алдын ала өңдеудің әдістері келтірілген.

1. *Ұсақтау*

Целлюлоза кристалдылығын азайту үшін ұсақтау және ұнтақтауды қолдануға болады.

Материалдардың өлшемдері әдетте ұсақтаудан кейін 10-30 мм, ұнтақтаудан кейін 0,2–2 мм құрайды. Өлшемі азайған кезде ең жақсы нәтижелер алуға болады [23, 24], бірақ бөлшектердің өте ұсақ мөлшері алдын ала өңдеу және ферментативті гидролиз сияқты кейінгі өңдеуге теріс әсер етуі мүмкін. Сұйықтық негізінде келесі кезеңдерде кесектердің пайда болуына және канализацияға әкелуі мүмкін. Бұл энергияны өте көп қажет ететін процесс және көп жағдайларда энергияны тұтыну биомассадағы қолжетімді энергияның теориялық мазмұнына қарағанда жоғары болады.

2. *Пиролиз*

Пиролиз-аз энергия қажет ететін эндотермиялық процесс. Пиролиз, сондай-ақ, лигноцеллюлоза материалдарын алдын ала өңдеу үшін қолданылады, өйткені биомасса целлюлоза мен гемицеллюлозаны жақсы шығуы бар ашытылатын қантқа термиялық айналдыру мақсатында тез пиролиз үшін субстрат ретінде пайдаланылуы мүмкін[25].Бұл процесте материалдар 300° С жоғары температурада өңделеді, нәтижесінде целлюлоза H2, CO және қалдық ағаш көмір сияқты газ тәрізді

өнімдердің пайда болуымен тез ыдырайды [26, 27].Оттегінің қатысуымен пиролиз деполимеризацияға, тотығуға және дегидратацияға әкеледі.

3.*Сәулелену*

Бар деректер бойынша сәулелендіру беттің ауданын ұлғаюын тудырады, ал оның целлюлоза кристалдылығына әсері даулы мәселе болып табылады. Сәулеленген үлгілердегі фенолдық қосылыстардың жоғары болуы, сәулемен өңдеу лигнин-целлюлоза кешенін бұзу үшін тиімді екенін көрсетеді.

Целлюлозаны у сәулемен сәулелендіру 1,4-гликозидті байланыстардың ыдырауына және бетінің үлкен ауданы болуына әкеледі, сондай-ақ төмен кристалдылықты береді [28]. Алайда, толық масштабты процесте бұл әдісті пайдалану өте қымбат болып табылады.

4.2.1.2 Физикалық тиімді -химиялық алдын-ала өңдеу

Лигноцеллюлоза биомассасын бумен өңдеу ең кеңінен қолданылатын физика-химиялық өңдеу болып табылады. Бұдан басқа, сұйық ыстық су мен аммиак талшықтарының жарылыстары линоцеллюлоза биомассасы үшін жақсы физикалық-химиялық алдын ала өңдеулер болып саналады.Төменде алдын ала өңдеудің түрлі физика-химиялық әдістері келтірілген.

1.Бумен өңдеу (БӨ)

Бумен өңдеу целлюлазға әсер ету үшін биомассаны неғұрлым қолжетімді ететін алдын ала өңдеудің перспективалық әдісі болып табылады [29]. Бұл әдіс бойынша биомассаны бірнеше минут бойы жоғары қысымды бумен жылытады, содан кейін реакцияны атмосфералық қысым кезінде кенеттен декомпрессиямен тоқтатады [29, 30]. Бу лигноцеллюлоза матрицасында кеңейген кезде, ол жеке талшықтарды бөледі [31]. Процесс гемицеллюлозаның бұзылуын және жоғары температура әсерінен лигниннің өзгеруін тудырады, осылайша целлюлоза гидролизінің ықтималдығын арттырады. Гемицеллюлоза сірке суымен және бумен алдын ала өңдеу кезінде бөлінетін басқа қышқылдармен гидролизденеді деп саналады. Лигнин алдын ала өңдеу кезінде тек шектеулі дәрежеде жойылады, бірақ балқыту, деполимерлеу және реполимерлеу реакциялары нәтижесінде талшықтардың бетіне қайта бөлінеді [32].

Бумен алдын ала өңдеудің артықшылықтары механикалық ұсақтаумен салыстыруға энергияның төмен қажеттілігін және қайта өңдеуге жұмсалатын шығындардың немесе экологиялық шығындардың болмауын қамтиды. Қалыпты механикалық әдістердің көмегімен осы мөлшерді ұқсас азайтуға қол жеткізу үшін бумен өңдеуге қарағанда 70% көп энергия қажет [33].

Бумен өңдеу жапырақты тұқымдылар мен ауыл шаруашылығы қалдықтарын алдын ала өңдеудің неғұрлым экономикалық орынды процестерінің бірі деп танылды, бірақ ол қылқан жапырақты ағаш үшін тиімді емес болып табылады [9].

Бумен өңдеуді шектеу ксилан фракциясы бөлігінің бұзылуын, лигнин-көмірсу матрицасының толық емес бұзылуын және келесі процестерде пайдаланылатын микроорганизмдерді басуы мүмкін қосылыстардың пайда болуын қамтиды [34].

Микроорганизмдердің өсуін бәсеңдететін ыдырау өнімдерінің пайда болуына, ферментативті гидролизге және ферментацияға байланысты алдын ала өңделген биомассаны суда еритін гемицеллюлоздармен бірге ингибиторлық материалдарды жою үшін сумен жуу қажет [35].

2. Талшықтардың аммиакпен бұзылуы

Талшықтарды аммиакпен бұзу жолымен алдын ала өңдеу сұйық аммиакпен және бумен өңдеуді қамтиды [31].

Бұл лигноцеллюлоза материалдары жоғары температура мен қысымның әсеріне ұшырайтын, содан кейін қысымды тез түсіретін сілтілі термиялық алдын ала өңдеу.

Бұл әдіс келесі процестердің ингибиторларын бермейді [9, 36]. Бұл алдын ала өңдеудің кемшілігі бар, ол лигниннің жоғары мөлшері бар биомассасы үшін аз тиімдірек (мысалы, жұмсақ ағаштан жасалған газет), сондай-ақ қатты материалдың өте аз фракциясын, әсіресе гемицеллюлозаны ерітеді [9, 37]. Ол қант қамысымен салыстырғанда аз лигнин бар субстраттарды өңдеу үшін тиімдірек. Бұл жүйе қантты тікелей бөлмейді, бірақ қантқа ыдырайтын полимерлерге (гемицеллюлоза және целлюлоза) ферментативті әсер етеді.

3. CO_2 *өңдеу*

CO_2 өңдеу бумен және аммиакпен өңдеуге ұқсас әрекет етеді. Дегенмен, CO_2 өңдеу аммиакпен өңдеуге қарағанда тиімді және бумен өңдеу сияқты тежегіштердің пайда болуын тудырмайды [26, 38]. Бумен өңдеу әдісімен салыстыруға қарағанда оның конверсия шығулары жоғары [38].

4.2.1.3 Химиялық алдын ала өңдеу

Кристалды целлюлозада целлюлозаның сутекті байланыстарын бұзатын химиялық агент қажет. Қышқыл мен сілтілердің су ерітінділері химиялық заттардың осы тобына жатады. Төменде лигноцеллюлоза биомассасын алдын ала өңдеудің химиялық әдістері келтірілген.

1 Озонолиз

Озонмен өңдеу целлюлазаға қалдықтарындағы лигнин мөлшерін азайту тәсілдерінің бірі болып табылады және басқа химиялық өңдеулерден айырмашылығы, улы қалдықтарды бермейді. Озон бидай сабаны [39], күнжара , кептірілмеген шөп, жержаңғақ, қылқан жапырақ, мақта сабаны және терек үгіндісі сияқты көптеген лигнин және гемицеллюлозалық материалдарды ыдырату үшін пайдаланылуы мүмкін [40–42]. Бұзылулар негізінен лигнинмен шектеледі, гемицеллюлоза шамалы бұзылады, ал целлюлоза бұзылмайды. Озонолизді алдын ала өңдеудің артықшылығы реакциялар бөлме температурасында және қалыпты қысымда жүргізіледі. Сонымен қатар, озонды каталитикалық қабат немесе температураны көтеру арқылы оңай ыдыратуға болады деген факт қоршаған ортаның ластануын азайту үшін процестерді осылай әзірлеуге болады дегенді білдіреді [43]. Озонолиздің кемшілігі бұл көп мөлшерде озонды қажет етеді сондықтан бұл процесс қымбат болуы мүмкін.

2 Қышқылдық алдын ала өңдеу

Қышқыл гидролиз арқылы алдын ала өңдеу лигноцеллюлоза биомассасының ферментативті гидролизінің жақсаруына әкелуі мүмкін.

Қышқылмен алдын ала өңдеу жапырақты ағаштардан шөпке дейін және ауыл шаруашылық қалдықтарына дейін кеңінен қолданылады [44]. Қышқылмен алдын ала өңдеуде қышқылдардың әртүрлі түрлері (күкірт, тұз, азот және фосфор қышқылдары) қолданылады. Олардың арасында күкірт қышқылы негізінен алдын ала қышқыл өңдеу үшін қолданылады [45]. Қышқыл орта полисахаридтерге әсер етеді, әсіресе гемицеллюлозаға ол өз кезегінде целлюлоза қарағанда жеңіл гидролизденеді [45]. Осылайша, сұйылтылған немесе концентрацияланған қышқылдар целлюлоза гидролизін жақсартады [31]. Концентрацияланған қышқылдар уытты, коррозиялық және қауіпті, сондықтан коррозияға төзімді реакторлар қажет, бұл алдын ала өңдеу процесін өте қымбат етеді. Сонымен қатар, процесті экономикалық тұрғыдан тиімді ету үшін гидролизден кейін қойылтылған қышқылды алып тастау керек [9, 46]. Қышқылмен сұйылтылған гидролиз лигноцеллюлоза материалдарын алдын ала өңдеу үшін сәтті әзірленген. Жоғары температура қышқылмен сұйылтылған целлюлоза гидролизіне тиімді. Алайда, қышқылмен алдын ала өңдеу сірке қышқылы, фурфурол және 5-гидроксиметилфурфурол сияқты түрлі ингибиторларды алуға әкеледі. Бұл өнімдер микроорганизмдердің өсуін басады.

3 Сілтімен алдын ала өңдеу

Лигноцеллюлозаны сілтімен алдын ала өңдеу лигнин матрицасын бұзады және целлюлоза мен гемицеллюлозаны ферментативті ыдырату үшін қол жетімді етеді [47]. Лигноцеллюлозаны сілтілі өңдеу гемицеллюлозаны және лигнинді ерітіп, жасушалық қабырғаны бұзады. Сілтімен алдын ала өңдеу әсері материалдардағы лигниннің құрамына байланысты [35, 48]. Сілтімен алдын ала өңдеу процестерінде алдын ала өңдеудің басқа технологияларына қарағанда төмен температура мен қысым пайдаланылады [36]. Қышқылмен салыстырғанда, сілтімен өңдеу қанттың аз бұзылуын тудырады. Сілтімен алдын ала өңдеу барысында натрий, калий, кальций және аммоний гидроксидтері қолданылады. Лигнинді алдын ала сілтімен өңдеу арқылы алып тастау абсорбцияның өнімсіз учаскелерін жою және целлюлоза мен гемицеллюлозға қол жеткізуді арттыру есебінен ферменттің тиімділігін арттырады. Сілтімен алдын ала өңдеу гемицеллюлозадан ацетильді топтарды жояды, осылайша гидролитикалық ферменттерге кеңістіктік қиындықтарды азайтып және көмірсулардың сіңірілуін едәуір арттырады

4 Органозоль арқылы алдын ала өңдеу

Ерітіндімен экстракциялау әдісі алдын ала өңдеудің перспективалы стратегиясы және ол көп назар өзіне аудартты және лигноцеллюлозаны алдын ала өңдеу кезінде пайдалану мүмкіндігін көрсетті [49]. Қоспаларды пайдалану органикалық еріткіш немесе су ерітіндіні жағу қажеттілігін болдырмайды және лигниндерді бөлуге мүмкіндік береді. Ерітіндімен экстракциялау барысында органикалық немесе сулы органикалық еріткіштердің органикалық емес қышқыл катализаторлары бар қоспасы (HCl немесе H_2SO_4) лигнин мен гемицеллюлозаның ішкі байланыстарын үзу үшін пайдаланылады. Метанол, этанол, сірке қышқылы, пермуравин қышқылы, пероксус қышқылы және ацетон лигнинді жою үшін пайдалануға болатын басқа да түрлі органикалық еріткіштер болып табылады [50].

4.2.1.4 Биологиялық алдын ала өңдеу

Лигноцеллюлозалық биомассаны физикалық, физикалық-химиялық және химиялық алдын ала өңдеу қымбат және қоршаған ортаға теріс әсер етеді. Атап айтқанда, физикалық және термохимиялық процестер биомассаны түрлендіру үшін энергияның көп мөлшерін талап етеді. Ферменттерді пайдалану негізіндегі биологиялық әдістер тиімді болып табылады. Лигноцеллюлозаның табиғи бұзылуы және қолданылуы лигноцеллюлолитикалық организмдердің (әсіресе сүректі бұзатын саңырауқұлақтар мен бактериялар) ерекше ферменттерінің көмегімен жүзеге асырылады. Биомассаны түрлендіретін ферменттер жоғары ерекшелікті, энергияны немесе химикаттарды төмен тұтынуды немесе қоршаған ортаның ластануының төмен деңгейін қамтамасыз етуі мүмкін. Лигноцеллюлозаны алдын ала биологиялық өңдеу процесінде биомассаны түрлендіретін ферменттер гемицеллюлозаны және лигнинді ыдыратады және гидролиз үшін целлюлозаның қарапайым қантқа қолжетімділігін арттырады, содан кейін бағалы отынға микроорганизмдермен ферменттелуі мүмкін. Гемицеллюлоза-әртүрлі глико-буындармен және гликозидті байланыстармен түзілген күрделі полисахаридтер тобы. Гемицеллюлозаның бұзылуы целлюлаз үшін целлюлозаны (босатып қана қоймай), гемицеллюлозаны құнды сахаридтерге айналдырады. Гемицеллюлозалар гетерополимерлер болып табылады және β-гликан, ксилан, ксилоглюкан, арабиноксилан, маннан, галактоманнан, арабинан, галактан, полигалактуронан және т. б. тұрады оларға өз кезегінде β-глюканаза, ксиланаза, ксилоглюканаза, маннаназа, арабиназа, галактаназа, полигалактуроназа, глюкуронидазалар, ацетилксиланэстераза және басқа да ферменттер әсер етеді [51, 52]. Гемицеллюлоза-биомассаны түрлендіру үшін өзара әрекеттестікте жұмыс істейтін ферменттер тобы. Әртүрлі гемицеллюлаз функциялары 4. 2.-кестеде келтірілген. Лигнинді бұзатын микробтар, негізінен ақ шірік саңырауқұлақтар оларда лигноцеллюлозаны ыдыратуға арналған оксидоредуктаза ферменттер бар [53]. Бұл оксидоредуктаздың негізгі міндеттері гемицеллюлоза немесе целлюлоза байланысты лигнинді, жоғары гетерогенді және қиын еритін хош иісті полимерді ыдыратуға бағытталған болуы мүмкін. Лигниннің ыдырауы ферментативті биомассаның өнеркәсіптік конверсиясы үшін міндетті шарт болып табылады, өйткені ол целлюлаза үшін (геми) целлюлозаның қол жетімділігін (геми) арттырып қана қоймай, лигниннің абсорбциясынан туындаған целлюлазаның инактивациясын (геми) азайтады. Лигниннің пероксидазасы, mn пероксидазасы және еркін түрдегі пероксидазасы-лигнинді ыдыратуға жоғарғы қышқылдану қабілеті бар клеткадан тыс гем пероксидазалар болып табылады. H2O2-мен өзара әрекеттескен кезде, бұл ферменттер лигнинді тікелей немесе mn (III) бөлшектері арқылы тотықтырып Fe (V) немесе Fe (IV) -оксо жоғары реакциялық қабілетті түрлерді құрайды. Лакказа - оксид мыс ол көптеген лигноцеллюлолитикалық саңырауқұлақдан бөлінеді. Бұл фермент лигниннің фенолды бөліктерін тікелей тотықтырады немесе тотығу-қалпына келе алатын қолайлы делдалының көмегімен лигниннің фенолды емес бөліктерін жанама тотықтырады. Арил спирттерінің оксидазасы, глиоксалоксидаза және түрлі көмірсулар да лигноцеллюлозаның табиғи ыдырауына қатысады. Оларға химиялық заттар қажет емес, бірақ гидролиздің төмен жылдамдығы және төмен шығуы олардың іске асырылуын қиындатады [31, 38,]. Биологиялық алдын ала өңдеудің кемшілігі-биологиялық алдын ала өңдеуде және гидролиздің көп жағдайларында бұл процесс өте баяу және биоделигнификация әдетте ұзақ уақыт кезеңін талап етеді.

4.2.2 Гидролиз

Бұл үдерістің мақсаты гемицеллюлозадан және лигноцеллюлозалық биомассада целлюлоза құрамындағы мономерлік қанттарды алу болып табылады. Бұны екі түрлі процеспен, атап айтқанда, қышқыл гидролизі және ферментативті гидролизі арқылы іске асыруға болады.

4.2 Кесте лигноцеллюлоза биомассасын ыдыратуға арналған ферменттер.

Биомасса	**Фермент**	**Функциясы**	**Сілтеме**
Целлюлоза	целлобиогидралаздар	Кристалды целлюлозаны ыдырату	[54,55]
	эндо-1,4-β- глуканазалар	Аморфты целлюлозаны ыдырату	[56]
	β- глюкозидазалар	Целлюлобиоздың ыдырауы, ал басқа целлодекстриндер GLc целлобиозының немесе целлодекстриннің қалпына келмейтін буынына әсер етеді	[57]
Гемицеллюлоза	эндо-β- ксиланаза	Ксиландағы негізгі гликозидті байланыстарды гидролиздейді	[58]
	β- ксилосидазалар	ксилобиозды немесе басқа ксилоолигосахаридтерді оларды ксиланнан эндо-β -ксиланазаның көмегімен алғаннан кейін, гидролиздейді	[59]
	ацетил-ксилан-эстераза	Ксиландағы негізгі гликозильді буындардың O2 немесе O3 орналасқан учаскелерін деацетилизациялайды	[60]
	ферулоилэстераза	Ферулоил эфирін α-L-Ara (O2 немесе O5 учаскелер),β-D -галактозил (Gal, об учаскесі) немесе арабинанның / арабиноксиланның, рамногалактуронанның немесе ксилоглюканның бүйір тізбектеріндегі α-D – ксилді гидролиздейді	[61]
	глюкуроноилэстераза	Глюкуронобиноксиландағы Xyl негізгі тізбекпен байланысты О6-метилглюкуроноилді (GlcU) α (1–2), деметилденеді	[62]
	α-L-арабинофуранозидаза	алмастыратын Ara- ны жою	[63]

Биомасса	**Фермент**	**Функциясы**	**Сілтеме**
Гемицеллюлоза	α- галактозидаза	α-гликозидті байланыс арқылы галактоманнанмен, пектинмен немесе басқа да гемицеллюлоздармен байланысты gal орнын басатынды алып тастау	[64]
	α- глюкуронидаза	Ксиландағы α(1→2) байланысты глюкуронолды немесе оның метил эфирін(жиі O2 орнында) немесе басқа да гемицеллюлозды алып тастау	[65]
	глюканаза	β(1→3), (1→4) немесе (1→6) гликозидті байланыстың эндо - немесе экзо-әсер ететін ерекше типті глюкананы ыдырату	[66]
	маннаназа	Маннандардың ыдырауы (галакто) (глюко),□β (1→4) -D- маннозильді немесе манно / глюкопиранозильді полимерлердің айнымалы α (1→6) D-Gal бүйірлік тізбекті, сондай-ақ O2 және / немесе O3 ацетилдену	[67]
	ксилоглюкан гидролаза	Ксилоглюкананы, Xyl арқылы байланысты β(1→4) және α(1→6) глюкананы, α(1→2) L-Ara ауыстырылмаған , немесе β(1→2) D-Gal буындарды (ішінара ацетилденген немесе α (1-2) L-фукопиранозилмен (Fuc) ауыстырылғандарды ыдырату	[68]
	пектиназа	α(1→4) поли-α- (рамно) метилирленуі/ацетилирленуі ауыспалы галактурон қышқылдарынан	[69,7

		және Ara и Gal негізгі және бүйір тізбектерінен тұратын пектинді полисахаридтерді ыдырату	0]

Биомасса	**Фермент**	**Функциясы**	**Сілтеме**
Лигнин	пергидаза лигнина	жоғары тотығу-қалпына келтіру әлеуеті бар күшті тотықтырғыштар, олар лигниннің негізгі фенолды құрылымын тотықтырады.	[71]
	Mn пероксидаза	әртүрлі органикалық қосылыстарды тотықтырады (II). H2O2 қатысуымен Mn (II) Mn (III) дейін тотықтырады	[72]
	лакказа	лигниннің фенолды бөліктерін тікелей тотықтыруы немесе тотығу-қалпына келе алатын қолайлы делдалының көмегімен лигниннің фенолды емес бөліктерін жанама тотықтыруы мүмкін	[73]
	еркін ауыстырылатын пероксидаза	MnP, және LiP сияқты каталитикалық белсенділікті біріктіреді және Mn (2+) тотығуына қабілетті	[74]
	арил спирттерінің оксидазасы	лигнинді ыдырату үшін қажетті лигнолитикалық пероксидазаларды H2O2, қамтамасыз ететін жасушадан тыс флавопротеин	[75]
	глиоксалоксидаза	қарапайым альдегидті, альфа-гидроксикарбонильді немесе альфа-дикарбонильді қосылыстарды субстраттар ретінде пайдалануға қабілетті жасушадан тыс оксидаздар.	[76]
	пероксидаза, түссіздендіретін бояғыштар	жоғары тотығу-қалпына келтіру әлеуеті бар антрахинонды бояғыштарды тотықтырады, және соңғы деректер бойынша олар лигнин моделінің қосылыстарын тотықтырады.	[77]

4.2.2.1 Қышқыл гидролиз

Күкірт қышқылы, тұз қышқылы, тұз қышқылы және азот қышқылы сияқты минералды қышқылдар лигноцеллюлоза биомассасының гидролизі үшін кеңінен қолданылады. Бұл лигноцеллюлоза биомассасын қанттандыру ретіндегі ең ескі әдістердің бірі. Ең ескі және ең зерттелген процесс ретінде күкірт қышқылы қолданылады. Гидролиз процесі күкірт қышқылы негізіндегі екі түрлі жағдайда жүзеге асырылады; (1) төмен температурада концентрацияланған қышқыл қолданылатын процесс , және (2) жоғары температурада сұйылтылған қышқыл қолданылатын процесс. Лигноцеллюлоза биомассасын ксилоза, арабиноза, глюкоза және сірке қышқылының пайда болуымен 1-1,4-целлюлоза және гемицеллюлоза компоненттерінің байланысы арқылы күкірт қышқылымен гидролиздеуге болады. Кейбір зерттеушілер ауыл шаруашылығы қалдықтарының гидролизі үшін түрлі концентрациялар мен температурада азот қышқылы мен фосфор қышқылын пайдаланды [78, 79]. Лигноцеллюлоза биомассасының гидролизін қышқылмен қолдану кезінде фурфурол, гидроксилметилфурфурол, сірке қышқылы, құмырсқа қышқылы, левулин қышқылы және т. б. әртүрлі уытты қосылыстардың пайда болуынан оның бірқатар кемшіліктері бар. Бұл қосылыстар күшті тежегіштер болып табылады және ферментация процесіне теріс әсер етеді. Бұл қосылыстарды ферментациялау процесінің алдында жою қажет, бұл өндірістік шығындарды арттырады. Бұл мәселені шешу үшін әк пайдаланылады, ол осы қышқылдарды бейтараптандырады, бірақ оның кемшіліктері бар. Әкті өңдеу гипсте қанттың айтарлықтай жоғалуына әкеледі. Алайда, мұндай процестер қоршаған орта үшін үнемді және қауіпсіз ферментативті гидролиз процесімен алмастырылуы мүмкін.

4.2.2.2 Ферментті гидролиз

Лигноцеллюлоза биомассасының ферменттер арқылы гидролизі тиімді әдіс болып табылады. Ферменттер олар катализдейтін реакциялар үшін өте ерекше және қышқылмен сұйылтылған гидролиз кезінде пайда болатын уытты заттарды құрмайды [9, 80, 81]. Ферменттердің қосымша артықшылығы-олар табиғатта кездесетін қосылыстар болып табылады, олар өз кезегінде биологиялық ыдырайды. Биоэтанол өндіру үшін ферментативті технология кеңінен қолданылады, бұл құнын айтарлықтай төмендетеді. Осылайша, лигноцеллюлоза биомассасының ферментативті гидролизі арқылы этанолдың кең ауқымды өндірісі қазіргі уақытта экономикалық тиімді болып көрінеді. Целлюлаза ретінде белгілі ферменттер этанолға ферментациялау үшін целлюлозаның ыдырауын глюкозаға дейін катализациялайды. Целлюлаза глюкозалық байланысты β-1–4 целлюлозада гидролиздейді және ол глюкозаның және қысқа целлодекстриндердің пайда болуына әкеледі. Целлюлоза целлюлоза гидролизіне қатысатын үш негізгі ферменттен тұратын топты білдіреді, атап айтқанда 1,4-β-D-глюканцеллобиогидролаз (EC 3.2.1.91), 1,4-glu-D глюканогидролазы (EC 3.2.1.3) және β-D глюкозидазы (EC 3.2.1.21). Бұл ферменттер әдетте экзоглюканаз, эндоглюканаз және целлюлобиаз деп аталады және синергетикалық түрде тиімді жұмыс істейді. Кристалды целлюлозаның ыдырауы негізінен экзоглюканаздармен жүзеге асырылады,олар 1,4-гликозидті байланысты шынжырды сонынан ажыратады. Бұл ферментте туннельді тұйық белсенді учаске бар, ол глюканның жалғыз тізбегін ұстап тұрады және целлюлоза кристалына қайта жабысуын болдырмайды [82, 83]. Эндоглюканазалар тек β-1,4-гликозидті байланыстардың ішінде ғана ыдырайды және жарықшақтар түрінде ашық белсенді учаскелері бар. Эндоглюканаза әдетте целлюлоза кристалының еритін аморфты аймағында белсенді. Экзоглюканаза мен эндоглюканаза арасында синергияның жоғары дәрежесі бар және бұл синергия целлюлоза кристалдарының тиімді гидролизі үшін қажет. Экзоглюканаз және целлобиогидролаздың өнімдері целлобиоз және целлодекстрандар болып табылады, олар олардың белсенділігін тежейді. Осылайша, тиімді целлюлоза гидролизі үшін глюкозаны өндіретін соңғы гликозидті байланыстарды ыдырату үшін β-глюкозидазаның болуы талап етіледі. Осылайша, β-глюкозидазалар лигноцеллюлозаны ыдыратын ферментативтік жүйенің тиімділігінде басты рөл атқарады. Бастапқы шикізатты жоғары жүктеуге бағытталған биомассаны өнеркәсіптік конверсиялау үшін β-глюкозидазды кәдімгі микробты целлюлолитикалық ферментті препараттарға қосу ферментативті конверсия кезінде целлобиозаның жоғары деңгейіне байланысты міндетті болуы мүмкін. Бірнеше зерттеуші бактериялар мен саңырауқұлақтарда целлюлаздың бар екендігі туралы хабарлады. Clostridium, Cellulomonas, Bacillus, Thermomonospora, Ruminoccus және Streptomyces тұқымына жататын бактериялар целлюлазды өндіретіні белгілі. Trichoderma ressei глюканазаны өндіру үшін ең

коммерциялық саңырауқұлақ ретінде белгілі. Осы мәліметтерге сәйкес, Aspergillus, Schizophyllum және Penicillium руының түрлері де целлюлоза өндіру үшін қолданылады [84–87]. Жақында кейбір аталған микроорганизмдер экстремалды жағдайларда (жоғары температурада, pH және тұз концентрациясы кезінде) жоғары целлюлаздық белсенділікті көрсетті. Бұл ферменттер еритін және микрокристалды заттардың гидролизінде өнеркәсіптік пайдалану әлеуетіне ие. Paenibacillus campinasensis BL11 жаңа микроогранизмі қара сілті арқылы целлюлозаны крафт- пісіру кезінде целлюлазаны бөліп шығарды. Бұл термофильді, дау құраушы бактерия, анықталғандай, 60 ° C кең ауқымда pH өседі және сахаридтерді ыдырататын көптеген жасушадан тыс ферменттерді және ксиланазаны, екі целлюлазаны, пектиназаны және циклодекстрин-глюканотрансферазаны олармен қоса шығарады. Жақында термостабильды целлюлаза ыстық көзден табылған Bacillus subtilis DR бактериясынан алынды. Бұл штамм оның шекті ыстыққа төзімділігіне байланысты биоөңдеу өнеркәсібі үшін әлеуетті бағалы термостабильды фермент болып табылады [88]. Жақында Brevibacillus sp жаңа термофильді, целлюлолитикалық бактериясы пайда болды. JXL штаммы шошқа қалдықтарынан бөлінді. Кристалды целлюлоза, КМЦ, ксилан, целлобиоза, глюкоза және ксилоза сияқты субстраттардың кең спектрі пайдаланылатыны анықталды [89]. Сонымен қатар, Bacillus agaradhaerens JAM-KU023 тұзға төзімді бактериясы бөлінді және ол оңтайлы термотөзімділікті көрсетті [90]. Термофилдерді өсіру бірнеше артықшылық береді, ластану қаупін төмендетеді, тұтқырлықты төмендетеді, араластыруды жеңілдетеді және субстраттың ерігіштігінің жоғары дәрежесіне әкеледі. Көптеген анаэробты микроорганизмдер биомассаны целлюлоза деп аталатын ортада ыдырататын мультиферментті кешендерді бөледі. Олар белокты қаңқалардың өзіндік өзара әрекеттесулері арқылы жиналған целлюлозды және гемицеллюлозды ферменттерден тұрады, олар өз кезегінде барлық кешенді біріктірудің спецификалық емес байланыс модулі және көмірсулардың ілінісу көмегімен (целлюлолитикалық және гемицеллюлозды ферменттердің кең спектрін байланыстыруға мүмкіндік береді) кристалды целлюлозамен байланыстыруға мүмкіндік береді.

Лигноцеллюлозаны ыдырататын көптеген ферменттердің бұл кеңістіктік кластерлеу лигноцеллюлозды биомассаны ыдырату үшін өзара әрекеттесудің күшеюіне алып келеді [91–93]. Целлюлозома алғаш рет 1983 жылы анаэробты термофильді дау құрайтын Clostridium thermocellummen сәйкестендірілді [68]. Бұл ферментті кешен кристалды целлюлозаның өте жоғары белсенділігіне ие және целлюлозаны толығымен ерітуі мүмкін. Мысалы, Cellulomonas flavigena -дан бифункционалды эндоглюканаза / эндоксиланаза бөлініп, оны биоотын өндірісінің өнеркәсіптік процестерінде пайдалануға мүмкіндік берді. Бұл ферменттің целлюлазды және ксиланазды белсенділігі бар екені анықталды. Сондай-ақ, көпфункционалды фермент Terendinibacter turnerae T7902 өндіріледі. Целлюлозаның тиімді гидролизіне әкелетін ерекше целлюлоза сипаттамаларын өндіретін микроорганизмдер үшін бірнеше басқа да артықшылықтар бар. Целлюлозоманың арқасында өнімдер ерітіндінің көлемінде араластырылатын бос ферменттердің көп мөлшерін үздіксіз өндіретін микроорганизмдерге энергияның ысырап шығындары жойылады. Зерттеушілер микрокристалды целлюлозаның тиімді гидролизі үшін целлюлозаның құндылығын мойындайды және өнеркәсіптегі рекомбинантты экспрессия үшін целлюлозаны әзірлеуге арналған зерттеулерге көңіл бөле бастады. Рекомбинантты целлюлозомалар басқа өнеркәсіптік пайдалы организмдерге (S. Cerevisiae сияқты) трансплантациялануы мүмкін [95, 96] және B. subtilis [97]. Целлюлозоманың кластерлік белсенділікке қабілеттілігі субстратты өзара күшейтілетін ыдырауына, сондай-ақ биомассаның нақты компоненттерін мақсатты түрде бұзуда бірегей мүмкіндіктер бере алады.

4.2.3 Детоксикация

Көптеген процестер алдын ала өңдеуде және лигноцеллюлоза биомассасының гидролизінде ашытылатын гидролизат алу үшін қолданылады [9, 36, 98–100]. Алдын ала өңдеудің жалпы мақсаты келесі гидролизді целлюлозаға ұшырату, лигноцеллюлоза биомассасын қарапайым қантқа айналдыру және лигнинді жою [9]. Физикалық және химиялық алдын ала өңдеу және гидролиз кезінде ферментацияға кедергі келтіретін түрлі уытты қосылыстар жасалады. Уытты тежегіш қосылыстардың пайда болуы шикізатқа, гидролиз әдісіне және гидролиз жағдайларына қатты байланысты. Ингибиторлар ретінде әрекет етуі мүмкін қосылыстардың төрт тобы фенолды қосылыстар, алифатикалық қышқылдар және фуран альдегидтері болып табылады. Фенолдық қосылыстардың көп мөлшері қышқылмен сұйылтылған гидролиз кезінде лигноцеллюлоза биомассасынан түзіледі [101, 102]. Кең таралған фенолды қосылыстар болып ванилин, дигидрокониферил спирті, конифериль альдегид, ванил қышқылы, гидрохинон, катехол, ацетогвайакон, гомованил қышқылы және 4-гидроксибензой қышқылы табылады [103]. Фенолды қосылыстар функцияға әсер ететін және

ақуыздың липидке арақатынасын өзгертетін жасушалық мембранамен кездеседі, бұл жасушалардың өсуі мен этанол өнімділігінің бәсеңдетеді [104]. Лигноцеллюлозаның гидролизаттарындағы қарапайым алифатикалық қышқылдар олар-сірке қышқылы,құмырсқа қышқылы және левулин қышқылы. Осы үш қышқылдың ішінде ең ингибитаторы - құмырсқа қышқылы содан кейін левулин және сірке қышқылы [105]. Алифатикалық қышқылдар лигноцеллюлоза биомассасының қышқыл гидролизінде полисахаридтердің ыдырау өнімдерінен құралады. Бұл алифатикалық қышқылдар жасуша мембранасы арқылы диффузия жолымен жасушаға түседі және жасушаішілік pH төмендеуіне әкеледі. Плазмалық мембрана арқылы протондарды сору арқылы тұрақты жасушаішілік pH ұстау қосымша АТФ талап етеді, бұл метаболикалық белсенділікке теріс әсер етеді және жасушалардың өлуіне әкелуі мүмкін [106]. Синергетикалық әсер осы қосылыстар лигниннің ыдырауы кезінде пайда болатын бірнеше басқа қосылыстармен біріктіріледі. Экстрактивтік заттар (қышқыл шайырлар, танин және терпен қышқылдары), сондай-ақ гемицеллюлоздағы ацетильді топтардан сірке қышқылы гидролитикалық процестер кезінде босатылады. Уыттылық көрсеткіштері бойынша сығынды заттар сірке қышқылына қарағанда микроорганизмдердің өсуі үшін аз уытты болып саналады. Ингибиторлардың басқа түрлері қышқыл гидролизімен алдын ала өңдеу кезінде реактордың коррозиясы нәтижесінде түзілетін ауыр металдардың иондары (темір, хром, никель және мыс) болып табылады.Олардың уыттылығы ферменттің белсенділігін бәсеңдетіп, метаболикалық жолдар деңгейінде әсер етеді [107]. Алдын ала өңдеу және гидролиз процесінде пайда болатын уытты қосылыстар ферментация процесіне теріс әсер етеді. Тежегіштер жасайтын проблемаларды болдырмау үшін бірнеше балама қолдануға болады. Процесс кезінде тежегіштерді жоюға немесе олардың түзілуін азайтуға болады. Қант гидролизаттарындағы ингибиторлардың түрі мен концентрациясы гидролиз жағдайларына байланысты. Алайда, ингибитор түзілмеген қанттың жоғары шығуына, әсіресе қышқылмен сұйылтылған гидролизде қол жеткізу қиын. Ингибирленудің ықтимал проблемаларына байланысты қант пен этанолдың нашар шығуымен келісу қиын. Ингибиторлардың жағымсыз әсерлерін азайту үшін детоксикацияның бірнеше физика-химиялық және биологиялық әдістері әзірленді. Детоксикация әдістемесінің тиімділігі гидролизаттың химиялық құрамына, сондай-ақ биоэтанолды алу үшін таңдалған микроорганизмдерге байланысты [30, 107, 108]. Осы себепті детоксикация әдістерін тікелей салыстыруға болмайды, себебі уыттылықты тежеу механизмдері мен бейтараптандыру дәрежесі мүлдем әртүрлі [98]. Осындай уыттылығы жоғары қосылыстар өндірісін азайту үшін айтарлықтай күш салынды. Булану және вакуумдық булану гидролизатта болатын ұшпа қосылыстардың (сірке қышқылы, фурфурол және формальдегид сияқты) концентрациясын төмендету және қант концентрациясын ұлғайту үшін детоксикацияның физикалық әдістері болып табылады. Алайда, бұл әдістер сондай-ақ сығынды заттар мен лигнин туындылары сияқты ұшпайтын уытты қосылыстардың құрамын арттырады. Химиялық детоксикация улы қосылыстардың шөгуін және кейбір ингибиторлардың pH белгілі бір мәндерінде иондалуын қамтиды, әрі соңғылары қосылыстардың уыттылық дәрежесін өзгертуге қабілетті [109]. Уытты қосылыстар белсендірілген көмірмен [110, 111] және ион алмасу шайырлармен [103, 112] адсорбциялануы мүмкін. Сілтілі өңдеу детоксикацияның ең көп таралған әдісі болып табылады және ең үздік технологиялардың бірі болып саналады. Бұл әдіс уытты қосылыстарды тұндыру үшін натрий немесе калий гидроксиді сияқты әкті немесе басқа сілтілі қосылыстарды қосудан тұрады [110–114]. Сірке қышқылы, фурфурол, ОМФ, еритін лигнин және фенол қосылыстары негізінен гидролизаттардың ашуын арттыратын сілтімен өңдеу жолымен жойылады. Trametes versicolor лигнолитикалық грибоктан алынған пероксидаза мен лакказаның ферменттерімен өңдеу гемицеллюлоза гидролизатында этанолдың максималды өнімділігін арттыратыны дәлелденді [115]. Бұған дейін хабарланғандай, жұмсақ шірікті Trichoderma reesei-дің жіпті саңырауқұлағы гемицеллюлоза гидролизатындағы алдын ала бумен өңдегеннен кейін алынған ингибиторларды ыдыратады. Сірке қышқылы, фурфурол және бензой қышқылы туындылары гидролизаттан Trichoderma reesei өңдеу арқылы шығарылды [116]. Экзоцеллюлаза эндоцеллюлазамен өңделетін ашық тізбектердің артынан екі-төрт буынға дейін ыдыратады, ал β-глюкозидаза экзоцеллюлаза өнімін жеке моносахаридке гидролиздейді. Осылайша, глюкоза ферментативті жолмен ыдырамайды.

4.2.4 Ферментация

Бұл органикалық заттың ферменттердің көмегімен қарапайым қосылысқа химиялық түрленуі. Бастапқыда "ферментация" термині оттегі жоқ көмірсулардың ферментативті ыдырауын белгілеу үшін қолданылды. Өнеркәсіптік практикада ферментация организмдердің мұқият іріктелген штаммдарының бақыланатын әрекеті арқылы шикізат белгілі бір өнімдерге айналатын кез келген

процеске жатады. Алайда, бұл тарауда ол лигноцеллюлоза биомассасынан этанол алудың биологиялық әдісі. Ферментация реакциясы қарапайым қантпен қоректенетін ашытқы немесе бактериялардың әсерінен болады. Жоғарыда сипатталған гидролиз нәтижесінде алынған глюкоза этанолды алу үшін ашытқылармен ашытылады.

4.2.4.1 Бөлек гидролиз және ферментация (РГФ)

Бұл Saccharomyces немесе Zymomonas пайдалана отырып, екінші кезеңде лигноцеллюлозаны қантты қалпына келтіру үшін бірінші сатыда және этанолда пайда болатын қантты ферментациялау үшін ферменттердің көмегімен гидролиздейтін кәдімгі екі сатылы процесс [117, 118]. БГФ процесінде гидролиз ферментациядан бөлек жүргізіледі, бұл ферментативті гидролиз үшін де, ферментация үшін де оңтайлы температураны қолдануға болатынын білдіреді. БГФ кемшілігі алынған целлюлобиоз целлюлазаның ингибиторы ретінде әрекет етеді [119]. Сонымен қатар, β-глюкозидаза глюкозамен тежелуі мүмкін екендігі дәлелденді [120]. Тағы бір кемшілік бұл БГФ процестің жалпы құнын арттыратын екі кезеңді процесс.

4.2.4.2 Бір мезгілде қанттандыру және ферментация ((БҚФ)

Бір мезгілде қанттандыру және ферментациялау (БҚФ)процестерінде бір кезеңді целлюлоза гидролизі және ферментациялайтын микроорганизмдердің қатысуымен глюкозаны ферментациялау жүзеге асырылады. Бұл әдіс процесс кезеңдерінің санын қысқартады және целлюлозаны этанолға түрлендірудің перспективалы тәсілі болып табылады [121]. (БҚФ) процесінде целлюлазалар ферменттері целлюлозаны D-глюкозаға дейін гидролиздейді, ол өз кезегінде ашытқы немесе бактериялардың көмегімен этанолға ферменттеледі [122]. РН, температура және субстраттың концентрациясы сияқты әртүрлі жағдайларға қатысты қантсыздандыру және ферментация процестерінің үйлесімділігі (БҚФ)процесінің жетістігін анықтайтын маңызды факторлар болып табылады. Бұл ферменттер ферменттердің әсерінен гидролиз кезінде түзілетін қарапайым қанттармен қатты тежеледі. Этанолдың биореактордағы жиналуы глюкозаның жоғары концентрациясы сияқты целлюлазаны баспайды [123]. Этанолдың биоконверсиясы үшін (БҚФ)процесінің негізгі артықшылықтары целлюлоза белсенділігін тежейтін қантты жоюдың, ферменттің аз тиелуінің, өнімнің жоғары шығуының, этанолды үздіксіз шығарып алу және асептикалық жағдайларда қажеттілік төмендеген жағдайда ашытқылардың ферментациясын тежеудің төмендеуі арқасында лигноцеллюлоза биомассасының (целлюлоза және гемицеллюлоза) биоконверсиясының жоғары жылдамдығы болып табылады, ол экономикалық жағдайларды жақсартуға әкеледі [124-127]. Шикізат гидролизі процесінде бірнеше тежегіш қосылыстар пайда болғандықтан, гидролитикалық процесс тежегіштің түзілуін барынша азайтатындай оңтайландырылуы тиіс. (БҚФ) процесі лигноцеллюлозды биомассадан этанолды коммерциялық өндіру үшін ең жақсы нұсқасын ұсынады. (БҚФ) процесі үшін Penicillium funiculosum целлюлаза және ашытқы жасушалары қолданылды [124]. (БҚФ) процесінің кемшілігі целлюлаз және ферменттейтін микроорганизмдер үшін оңтайлы температура бірдей емес, сондықтан таңдалған температура компромисс болып табылады, бұл гидролиз де, ферменттеу де оңтайлы жағдайларда жүргізілмейтіндігін білдіреді.

4.2.4.3 Бір мезгілде қанттану және коферментация (БМҚЖКФ)

Қанттандыру мен коферментацияның бір мезгілде процестері целлюлозаның ферментативті гидролизін оның негізгі қант туындысын (глюкоза) этанолға бір мезгілде ферменттеумен ұштастырады. Бұл процесте кезеңдер гидролиз бен ферментацияның жеке жүйесіндегідей іс жүзінде бірдей алайда бұл процесте екі процесс бір биореакторда орындалады. Осылайша, целлюлолитикалық ферменттік кешенмен бірге ашытқылардың болуы реакторда ингибациялаушы қанттардың жиналуын төмендетеді, осылайша қанттың шығуы мен жылдамдығын арттырады. Бұл тәсілдің басқа артықшылығы-бұл барлық процесс үшін бір биореактор пайдаланылады, бұл инвестициялық шығындарды төмендетеді. БМҚЖКФ құрамында ксилоза жоғары лигноцеллюлоза материалдарынан этанол өндірісінің іс жүзінде жүзеге асырылған нұсқасы болып танылды. Жақында гендік-инженерлік ашытқылары бар бірнеше зерттеушілер БМҚЖКФ әртүрлі шикізат түрлерінде пайдаланды [128-130].

4.2.4.4 Біріккен биоөңдеу (ББӨ)

Жақында целлюлаза өндірісін, гидролизді және ферментацияны бір кезеңге біріктіруге әрекет жасалды. Бұл тұжырымдама біріккен биоөңдеу деп аталады (ББӨ), мақсат-бір мезгілде осы үш қадамды орындауға қабілетті микроорганизм құру [121]. Алдын ала өңделген лигноцеллюлоза биомассасы ББӨ кезінде бейтараптандырылады және целлюлоза мен гемицеллюлозаны ашытылатын қантқа гидролиздеуге және этанолға қантты ашытуға қабілетті микроорганизмдердің тікелей әсеріне ұшырайды. Қазіргі уақытта лигноцеллюлоза биомассасын тиімді ыдыратуға және сонымен бірге этанол түзілетін биомассадан босатылатын барлық қанттарды тұтынуға болатын ББӨ үшін тамаша микроағзалар жоқ. Дегенмен, биоэтанолды тиімді өндіру үшін (s. cerevisiae) шығаратын, олар өз кезегінде целлюлаза/гемицеллюлаза және лигноцеллюлозаны ыдыратын бактерияларды (C. thermocellum) шығаратын,құру әрекеттері жасалуда [121]. ББӨ үшін микроорганизмдерді жасаудың екі түрлі стратегиясы бар. Табиғи целлюлолитикалық микроорганизм этанолдың жоғары шығуын беру қабілеті сияқты маңызды қасиеттерді алу үшін 1 гендік инженериямен өзгертілуі мүмкін немесе 2 гетерологиялық целлюлаздарды экспрессиялау үшін гендік инженериямен өзгертуге болатын этанолдың жоғары шығуымен болатын целлюлолитикалық емес микроорганизмдер арқылы іске асыруға болады [131]. Ашытқы геномының биотехнологиялық инженерия және протопласт біріктіру әдістері арқылы жоғарыда аталған жол көп үміт күттіретін нәтижелерді көрсететін штаммдарды әзірлеуге мүмкіндік берді [131]. C.phytofermentans геномы (ATCC 700394) жүйелі клостридиальді геномдар арасында лигноцеллюлоза биомассасын ыдырату үшін ферменттердің ең көп санын кодтайды [132]. Бұл технология экономикалық тиімділік көрсеткіштері, шығару және өңдеу уақытын қысқарту бойынша ББӨ процесінен асып түседі [121, 127, 133]. Этанолға қатысты төмен төзімділік осы процестің негізгі кемшілігі болып табылады. Этанологиялық ашытқылар үшін 10% - бен салыстырғанда 3,5% - ға жуық шекті мәні төмен рұқсат етілген екендігі хабарланады. Көміртектің елеулі мөлшерін пайдаланатын осы процесте, сірке қышқылы және сүт қышқылы жанама өнімдер ретінде қалыптасады.

4.2.5 Дистилляция

Ферментациядан кейін биореакторда судың көп мөлшері бар. Пайдалануға жарамды этанолды өндіру үшін сұйық шаюдан артық су дистилляциялау процесі арқылы жойылуы тиіс. Дистилляция-сұйықтықтарды тазартудың және сұйықтықтардың қоспаларын жеке компоненттерге бөлудің кеңінен қолданылатын әдісі. Бұл екі сұйықтықты әртүрлі қайнау температурасын қолдану арқылы бөлу әдісі. Сұйықтықтардың қоспасын әртүрлі қайнау нүктелерімен бөліп алу үшін оларды компоненттерді газ тәрізді қалыпқа көшіру үшін қыздырады, содан кейін қайта сұйық қалыпқа конденсациялайды және жинайды. Алайда жоғары дәрежеде тазалау үшін бірнеше бағаң қажет. Өйткені, барлық материалдар бір-бірімен молекулааралық өзара әрекеттестікке ие және осы екі материал айдау кезінде бірлесіп айдалады. Бұл этанолдың суға қарағанда тез буланады, этанол түтікше арқылы көтеріліп жиналады және конденсацияланады, ал су оның артында қалады. Этанол өнімінің түпкілікті тазалығы төмен қайнайтын су-этанол азеотропының пайда болуына байланысты 95-96% шектеледі. Бұл қоспа су этанол деп аталады [134]. Этанол дистилляциясының көптеген әдістері жүйенің тиімділігін арттыру үшін әзірленген [135].

4.3 Биоотын өндірісіне арналған гендік инженерия

Лигноцеллюлоза биомассасынан этанол өндірісі қанттың аралас ферментациясын (пентозу және гексозу) қамтиды. Лигноцеллюлоза биомассасының гидролизаты құрамында төменгі молекулярлы органикалық қышқылдар, фуран туындылары, фенолдық қосылыстар және алдын ала өңдеу немесе биомассаның гидролизі кезінде бөлінетін органикалық емес заттар сияқты әртүрлі уытты қосылыстар бар [136]. Бұл улы қосылыстар ферментация процесіне теріс әсер етеді. Ингибиторлар әсер етпейтіндей гексозаны және пентозаны тиімді ферменттейтін қолайлы микроорганизмдерге қажеттілік бар. Saccharomyces cerevisiae-гексоздан этанол өндіру үшін ең қолайлы организм болып табылады. P. stipitis и Candida shehatae гексозды (глюкоза) және пентозды (ксилозды) қантты этанолға ашытуға қабілетті [137]. Clostridium sp сияқты күшті анаэробты мезофильді бактериялар және Thermoanaerobacter sp. [30, 37] жоғары температурада ферментация артықшылықтарын

зерттеу үшін ұсынылды. Кейбір басқа термотұрақты микроорганизмдер - K.marxianus, Candida lusitanieae және Z. mobilis. Этанолды өндірудің коммерциялық өміршең тәсілі үшін идеалды микроорганизмде субстратты кеңінен пайдалану, этанолдың жоғары концентрациясына төтеп беру қабілеті, жоғары температуралы төзімділігі, целлюлолитикалық белсенділігі және гидролизаттағы тежегіштерге тұрақтылық болуы тиіс. Көптеген зерттеулер глюкоза мен ксилозаны жеке немесе бір мезгілде ферменттеуге қабілетті тиімді микроорганизмдерді әзірлеуге арналған [136]. Биоэтанол өндірісі үшін лигноцеллюлозды өнеркәсіптік пайдалану пентозды және гексозды қантты тиімді ферменттей алатын идеалды микроорганизмдердің болмауын қиындатады [37]. Осылайша, генетикалық түрлендірілген немесе әзірленген микроорганизмдер гидролизатта қантты толық пайдалануға қол жеткізу және өндіріс тиімділігін арттыру үшін пайдаланылады. Соңғы жылдары метаболикалық инженерия тұжырымдамасы отын этанолын өндіру үшін қолданылды [138]. Гендік инженерия ферментацияның әр түрлі аспектілерін әзірлеу үшін неғұрлым жоғары шығулардан жақсы шығуларға қол жеткізу үшін және алу дәрежесін арттыру үшін субстратты неғұрлым кең пайдалану үшін қолданылды. Көптеген генетикалық түрлендірілген P. stipitis BCC15191 [139], P. stipitis NRRLY-7124 [140, 141]), рекомбинантты E.coli KO11 [142], C. shehatae NCL-3501 [143] және S. cerevisiae ATCC 26603 сияқты микроорганизмдер әзірленді [140]. Пентозды қанттарда этанол ашыту гексозды қанттар жағдайындағыдай микроорганизмдердің көпшілігімен жүзеге асырылмайды. Бактериялардың, ашытқылар мен грибоктардың шектеулі мөлшері пентозды қантты қанағаттанарлық шығуымен және өнімділігімен этанолға айналдыруы мүмкін [144]. E. coli, S. cerevisiae және Z. mobilis генетикалық түрлендірілген штамдары ксилозаны ферменттеу үшін әзірленді [145]. Ксилозоредуктаза мен ксилитдегидрогеназа экспрессиясымен бірге p. Conditionitis және бактериялардың немесе саңырауқұлақтардың басқа да түрлерімен бірге ксилозоредуктаза мен ксилитдегидрогеназаның жоғарғы экспрессиясына қол жеткізу арқылы ксилозды ферменттеу жүзеге асады [146–148]. Этанолды алу үшін Escherichia coli, Klebsiella oxytoca, Zymomonas mobilis және Saccharomyces cerevisiae сияқты этанологиялық рекомбинантты бактериялар биомассадан алынған аралас глюкоза, ксилоза, арабиноза және галактоза ашытқылары бар қанттарды ферменттеу үшін сәтті пайдаланылды. [149]. Генетикалық түрлендірілген микробтар Zymomonas mobilis AX101, Escherichia coli KO11, Klebsiella oxytoca P2 және Saccharomyces cerevisiae өнеркәсіптік қолдану үшін қарастырылады [150]. Saccharomyces cerevisiae MT8–1 ашытқысының рекомбинантты штаммы Pichia stipitis гендерін біріктіру жолымен олар өз кезегінде ксилозоредуктазаны және ксилитдегидрогеназды сондай-ақ Saccharomyces cerevisiae-ге жататын ксилулокиназды және Aspergillus acleatus-дан алынған сәйкестендіру үшін β-глюкулазы генді жасушалық бетінде айқындап ксилозды және целлоолигосахаридтерді ферменттейді [151]. Saccharomyces cerevisiae рекомбинантты штаммдары лигноцеллюлоза шикізатының гемицеллюлоза компоненттерін пайдалану үшін қолданылған. MN8140XX гибридті штаммы оның ата-аналық штаммдарымен салыстырғанда 1,3 және 1,9 есе этанолдың өндірілуін жақсартуды көрсетті [152]. Жасушалық бетінде гетерологиялық ферменттерді экспрессиялаған және құрамында ксилан, ксилоолигосахаридтер және целлюлоолигосахаридтер бар гемицеллюлоза материалынан біріккен биоөңдеу кезінде күріш сабанының гидролизатынан этанол шығарған тағы бір штамм әзірленді, ол гидролизациялық қант ферменттерін қосуды немесе детоксикацияны қажет етпейді [153]. Ашытқылардың генетикалық түрлендірілген штаммдары ферменттеуді жақсарту үшін геном орнын ауыстырудың модификацияланған әдісін пайдалану арқылы s. cerevisiae геномымен барлық p. stipitis геномының рекомбинациясы бар ДНҚ ауыстыру әдісімен әзірленді [154]. Осы зерттеуде алынған ашытқының рекомбинанттық штаммы целлюлоза этанолының өнеркәсіптік өндірісі үшін көп үміт күттіретін кандидат болды. Пируватдекарбоксилаза және алкогольдегидрогеназа II сияқты этанолды ферменттейтін гендер Zymomonas mobilisдан клондалған және үш түрлі целлюлолитикалық бактерияларға, атап айтқанда Enterobacter cloacae JV, Proteus mirabilis JV және Erwinia chrysanthemi. Осыдан кейін олардың целлюлоза

этанолын өндіру қабілеті зерттелді. Штамм жабайы түрге қарағанда этанолды екі есе көп шығарады, сондай-ақ этанолға деген төзімділікке ие болды [155].

4.4 Болашақ перспективалар

Энергияға сұраныстың өсуіне байланысты лингвоцеллюлозды биомассаның биоэтанолға биоконверсиясы зерттеулердің басым саласы болып табылады. Лигноцеллюлозды этанол қымбат емес және кең қол жетімді шикізаттан өндіріледі, ол біздің қазба отынға тәуелділікті төмендетуі мүмкін. Биоэтанол қоршаған ортаның ластанбауына ықпал етеді, өйткені биоэтанолды жағу кезінде CO_2 шығарындылары фотосинтез кезінде өсімдіктер атмосферадан жұтатын көлемге тең. Демек, олар жаһандық жылыну проблемасын азайтуы мүмкін. Биоэтанол қазба отынының жаңартылатын және тұрақты баламасы болып табылады, өйткені оны өндіруге арналған шикізат мол және оңай өсіруге болады. Ауыл шаруашылығы қалдықтарын қайта өңдеу ауылдық аудандар тұрғындарының экономикалық пайдасын қамтамасыз етеді. Лигноцеллюлоза биомассасының ферменттеу үшін қарапайым қантқа биоконверсиясы өте күрделі процесс болып табылады. Лигноцеллюлозалар морфологиясы тұрғысынан өте күрделі және кристалдылық биоконверсия үшін негізгі кедергі болып табылады. Лигноцеллюлоза биомассасын биоконверсиялау үшін лигнинді ыдырату мақсатында қарапайым қант өндіру үшін өзара әрекет ететін көптеген ферменттер қажет. Толық процесс үшін қажетті барлық ферменттер бар микроорганизмдер жоқ. Лигноцеллюлозды биомассаны ыдыратын және соңғы өнімді тежейтін көптеген ферменттер биомассаны толық игере алмайды. Микроорганизмдерді бірлесіп өсіру күрделі лигноцеллюлоза биомассасының биоконверсиясы мәселесін шеше алады. Қоршаған ортаның экстремалды жағдайларынан жасалған микроорганизмдер өнеркәсіптік қолдану үшін қолайлы жақсартылған қасиеттері бар ферменттерді қамтамасыз етуі мүмкін. Метагеномика, биоалуантүрлілікті зерттеу және метаболикалық инженерия сияқты бірнеше тәсілдердің үйлесімі ферменттердің қасиеттерін жақсарта алады. Лигноцеллюлоза гидролизі кезінде ферменттеуші микроорганизмдердің белсенділігін тежейтін қант пен басқа да уытты қосылыстардың күрделі қоспасы өндіріледі. Гендік инженерияны ингибиторлардың ықпалынсыз пентоз және гексозды ферменттеуге қабілетті ферменттеуші микроорганизмдерді дамыту үшін пайдалануға болады. Гендік-инженерлік микроорганизмдерді әзірлеу және шығулары жақсартылған және өнімділігі бар жаңа биореакторларды әзірлеу болашақта биоэтанол өндірісінің құнын төмендетеді.

Пайдаланылған әдебиет

1. P. Raven, R. Evert, S. Eichhorn, Biology of plants, New York, NY, USA, 5th edition, p. 791, 1992.
2. J.L. Faulon, and P. G. Hatcher, Energy and Fuels, Vol. 8, p. 402-407, 1994.
3. A.J.Stamm, Wood and Cellulose Science, The Ronald Press Co, New York, p. 142-165, 1964.
4. V. Balan, L.D.C. Sousa, S.P.S. Chundawat, D. Marshall, L.N. Sharma, C.K. Chambliss, and B.E. Dale, Biotechnology Process, Vol. 25, p. 365-375, 2009.
5. R.L. Howard, E. Abotsi, E.L. Jansen van Rensburg, and S. Howard, African Journal of Biotechnology, Vol. 2 (12), p. 602, 2003.
6. B.C. Qi, C. Aldrich, L. Lorenzen, and G.W. Wolfaardt, Chemical Engineering Communications, Vol. 192(9), p. 1221-1242. 2005.
7. A. Roig, M.L. Cayuela, and M.A. Sanchez-Monedero, Waste Management, Vol. 26(9), p. 960-969, 2006.
8. G. Rodriguez, A. Lama, R. Rodriguez, A. Jimenez, R. Guillena, and
J. Fernandez-Bolanos, Bioresource Technology, Vol. 99(13), p. 5261-5269. 2008.
9. Y. Sun, and J. Cheng, Bioresource Technology, Vol. 83, p. 1-11, 2002.
10. G, Mtui, and Y. Nakamura, Tanzania Biodegradation, Vol. 16(6), p. 493-499, 2005.
11. L.R. Lynd, M.S. Laser, D. Bransby, B.E. Dale, B. Davison, R. Hamilton, M. Himmel, M. Keller, J.D. McMillan, J. Sheehan, and C.E. Wyman, *Nature Biotechnology*, Vol. 26, p. 169-172, 2008.
12. R. Kumar, S. Singh, and O.V. Singh, *Journal of Indian Microbiology and Biotechnology*, Vol. 35, p. 377-391, 2008.
13. L.P. Wackett, *Current Opinion in Chemical Biology*, Vol. 12, p. 187-193, 2008.
14. A. Margeot, B. Hahn-Hagerdal, M. Edlund, R. Slade, and F. Monot, *Current Opinion in Biotechnology*, Vol. 20, p. 372-380, 2009.
15. M. Dashtban, H. Schraft, and W. Qin, *International Journal of Biological Science*, Vol. 5, p. 578-595, 2009.
16. C. Sanchez, *Biotechnology Advance*, Vol. 27, p. 185-194, 2009.
17. F. Xu, "Biomass-converting enzymes and their bioenergy applications", In *The Manual of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 3rd ed. Washington, DC, USA, p. 495-508, 2010.
18. F.M. Girio, C. Fonseca, F. Carvalheiro, L.C. Duarte, and S. Marques, *Bioresource Technology*, Vol. 101, p. 4775-4800, 2010.
19. R.E.H. Sims, W. Mabee, J.N. Saddler, and M. Taylor, *Bioresource Technology*, Vol. 101, p. 1570-1580, 2010.
20. A.K. Chandel, and O.V. Singh, *Applied Microbiology and Biotechnology*, Vol. 89, p. 1289-1303, 2011.
21. Y.H.P. Zhang, *Process Biochemistry*, Vol. 46, p. 2091-2110, 2011.
22. C.A. Cardona, and O.J. Sanchez, Bioresource Technology, Vol. 98(12), p. 2415- 2457, 2007.
23. A.B. Bjerre, A.B. Olesen, and T. Fernqvist, Biotechnology and Bioengineering, Vol. 49, p. 568-77, 1996.
24. A. Pandey, Handbook of plant-based biofuels, New York, CRC Press, p.1-3, 2009.
25. D.S. Scott, L. Paterson, J. Piskorz and D. Radlein, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol. 57, p. l69-176, 2001.
26. S. Prasad, A. Singh, and H.C. Joshi, Resources, Conservation and Recycling, Vol. 50, p.1-39, 2007.
27. G.Y.S. Mtui, African Journal of Biotechnology, Vol. 8(8), p. 1398-415, 2009.
28. E. Takacs, L. Wojnarovits, C. Foldvary, P. Hargittai, J. Borsa, and I. Sajo, Radiation Physics and Chemistry, Vol. 57, p. 399-403, 2000.
29. M.A. Neves, T. Kimura, N. Shimizu, and M. Global Science Books, p.1-13, 2007
30. O.J. Sanchez, and C.A. Cardona, Bioresource Technology, Vol.99, p. 5270-95, 2008.
31. M. Balat, H. Balat, and C. Oz, Progress in Energy and Combustion Science, Vol.34, p.551-73, 2008.
32. R. Vanholme, K. Morreel, J. Ralph, and W. Boerjan, Current Opinion in Plant Biotechnology, Vol. 11 (3), p. 278-285, 2008.
33. M. T. Holtzapple, A. E. Humphrey, and J. D. Taylor, Biotechnology and Bioengineering, Vol. 33, p. 207-210, 1989.
34. K. L. Mackie, H. H. Brownell, K. L. West, and J. N. Saddler, Journal of Wood Chemistry and Technology, Vol. 5, p. 405-425, 1985.
35. J. D. McMillan, "Pretreatment of lignocellulosic biomass", In Enzymatic Conversion of Biomass for Fuels Production, Washington, DC, p. 292-324,1994.
36. N. Mosier, C. Wyman, B. Dale, R. Elander, Y.Y. Lee, M. Holtazapple, Bioresource Technology ,Vol. 96, p. 673-86, 2005.

37. F. Talebnia, D. Karakashev, and I. Angelidaki, Bioresource Technology, Vol. 101(13), p. 4744-53, 2010.
38. C.N. Hamelinck, G.V. Hooijdonk, and A.P.C. Faaij, Biomass and Bioenergy, Vol. 28, p. 384-410, 2005.
39. D. Ben-Ghedalia, and J. Miron, Biotechnology and Bioengineering, Vol. 23, p. 823-831,1981.
40. W. C. Neely, Biotechnology and Bioengineering, Vol. 26, p. 59-65, 1984.
41. D. Ben-Ghedalia, and G. Shefet, Journal of Agricultural Science, Vol. 100, p. 393-400, 1983.
42. P. F. Vidal, and J. Molinier, Biomass, Vol. 16, p. 1-17, 1988.
43. J. Quesada, M. Rubio, and D. Gomez, Journal of Wood Chemical Technology, Vol. 19, p. 115-137, 1999.
44. C. I. Ishizawa, M. F. Davis, D. F. Schell, and D. K. Hohnson, *Journal of Agricultural Food Chemistry*, Vol. 55, p. 2575-2581, 2007.
45. C.A. Cardona, J.A. Quintero, and I.C. Paz, Bioresource Technology, Vol. 101(13), p. 4754-66, 2009.
46. M. V. Sivers, and G. Zacchi, *Bioresource Technology*, Vol. 51, p. 43-52, 1995.
47. A. Pandey, C.R. Soccol, P. Nigam, and V.T. Soccol, Bioresource Technology, Vol. 74, p. 69-80, 2000.
48. L. T. Fan, M. M. Gharpuray, and Y.H. Lee, Cellulose Hydrolysis, Biotechnology Monographs, Berlin, Vol. 3, p. 57, 1987.
49. J. I. Botello, M. A. Gilarranz, F. Rodriguez, and M. Oliet, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, Vol. 74, p. 141-148, 1999.
50. X. Zhao, K. Cheng, and D. Liu, Applied Microbiology and Biotechnology, Vol. 82, p. 815-27, 2009.
51. H.V. Scheller, and P. Ulvskov, *Annual Review of Plant Biotechnology*, Vol. 61, p. 263-289, 2010.
52. J. Van den Brink, and R.P. de Vries, *Applied Microbial Biotechnology*, Vol. 91, p. 1477-1492, 2011.
53. J. Wu, Y.Z. Xiao, and H.Q. Yu, Bioresource Technology , Vol. 96, p.1357-1363, 2005.
54. D.J. Vocadlo, and G.J. Davies, Current Opinion in Chemical Biology, Vol. 12, p. 539-555, 2008.
55. Y.S. Liu, J.O. Baker, Y. Zeng, M.E. Himmel, T. Haas, and S.Y. Ding, Journal of Biological Chemistry, Vol. 286, p. 11195-11201, 2011.
56. D.B. Wilson, Annals of the New York Academy of Sciences, Vol. 1125, p. 289- 297, 2008.
57. J. Langston, N. Sheehy, and F. Xu, Biochimica et Biophysica Acta, Vol. 1764, p. 972-978, 2006.
58. B.B. Ustinov, A.V. Gusakov, A.I. Antonov, and A.P. Sinitsyn, Enzyme Microbial Technology, Vol. 43, p. 56-65, 2008.
59. D.B. Jordan, and K. Wagschal, Applied Microbiology and Biotechnology, Vol. 86, p. 1647-1658, 2010.
60. P. Biely, M. Mastihubova, M. Tenkanen, J. Eyzaguirre, X.L. Li, and M. Vrsanska, Journal of Biotechnology, Vol. 151, p. 137-142, 2011.
61. T. Koseki, S. Fushinobu, S.H. Ardiansyah, and M. Komai, Applied Microbiology and Biotechnology, Vol. 84, p. 803-810, 2009.
62. M. Duranova, S. Spanikova, H.A.Wosten, P. Biely, and R.P. de Vries, Archives of Microbiology, Vol. 191, p. 133-140, 2009.
63. B.C. Saha, Biotechnology Advances, Vol.18, p. 403-423, 2000.
64. V.L.Y. Yip, and S.G. Withers, Journal of Biocatalysis and Biotransformation, Vol. 24, p. 167-176, 2006.
65. S.L. Chong, E. Battaglia, P.M. Coutinho, B. Henrissat, M. Tenkanen, and R.P. de Vries, Applied Microbiology and Biotechnology, Vol. 90, p. 1323-1332, 2011.
66. K. Martin, B.M. McDougall, S. Mcllroy, J.Z. Chen, and R.J. Seviour, FEMS Microbiology Reviews, Vol. 31, p. 168-192, 2007.
67. L. Moreira, and E. Filho, Applied Microbiology and Biotechnology, Vol. 79, p. 165-178, 2008.
68. M.J. Baumann, Plant Cell, Vol. 19, p. 1947-1963, 2007.
69. V. Lombard, T. Bernard, C. Rancurel, H. Brumer, P.M. Coutinho, and B. Henrissat, Biochemical Journal, Vol. 432, p. 437-444, 2010.
70. A. Payasi, R. Sanwal, and G.G. Sanwal, World Journal of Microbiology and Biotechnology, Vol. 25, p. 1-4, 2009.
71. M. Yadav , S.K. Singh , and S. Yadava, Prikl Biokhim Mikrobiol, Vol. 48(6), p. 646-52, 2012.
72. L. Banci , S. Ciofi-Baffoni , and M, Tien, Biological Science, Vol. 38 (10), p. 3205-3210, 1999.
73. P. M. Coll, J. M. Fernandez-Abalos, J. R. Villanueva, R. Santamaria, and P. Perez, Applied Environmental Microbiology, Vol. 59(8), p. 2607, 1993.
74. M.E. Brown, T. Barros, and M.C. Chang, ACS Chemical Biology, Vol. 7(12), p. 2074-81, 2012.
75. A. Hernandez-Ortega, P. Ferreira, and A.T. Martinez, Applied Microbiology and Biotechnology, Vol. 93(4), p. 1395-410, 2012.
76. P. J. Kersten, and D. Cullen, PNAS, Vol. 90 (15), p. 7411-7413, 1993.
77. M. Ahmad , J.N. Roberts , E.M. Hardiman , R. Singh , L.D. Eltis , and T. D. Bugg, Biochemistry, Vol. 50(23), p. 5096-107, 2011.

78. A. Rodriguez-Chong, J. A. Ramirez, G. Garrote, and M. Vazquez, Journal of Food Engineering , Vol. 61, p. 143, 2004.
79. S. Gamez, J.J. Gonzalez-Cabriales, J.A. Ramirez, G. Garrote, and M. Vazquez, Journal of Food Engineering, Vol. 74, p. 78-88, 2006.
80. S. Banerjee, S. Mudliar, R. Sen, B. Giri, D. Satpute, and T. Chakrabarti, Biofuels, Bioproducts and Biorefining ,Vol. 4, p. 77-93, 2010.
81. M.J. Taherzadeh, and K. Karimi, Bioresources,Vol. 2(4), p. 707-38, 2007.
82. D.B. Wilson, Microbiology, Vol. 14, p. 259-263, 2011.
83. M. Maki, K.T. Leung, and W. Qin, International Journal of Biological Science, Vol. 5, p. 500-516, 2009.
84. V.S. Bisaria, Bioprocessing of agro-residues to value added products, Chapman and Hall, UK, p.197-246, 1998.
85. S.J.B. Duff, and W.D. Murray, Bioresource Technology, Vol.55, p.1- 33, 1996.
86. J. Kaur, B.S. Chandha, and B.A. Kumar, Electronic Journal of Biotechnology, Vol. 10, p. 260-270, 2007.
87. D. Sternberg, Biotechnology and Bioengineering Symposium, p. 35-53, 1976.
88. W. Li, W.W. Zhang, M.M. Yang, and Y.L. Chen, Molecular Biotechnology, Vol. 2, p. 195-201, 2008.
89. Y. Liang, J. Yesuf, S. Schmitt, K. Bender, and J. Bozzola, Journal of Indian Microbiology and Biotechnology, Vol. 36(7), p. 961-70, 2009.
90. K. Hirasawa, K. Uchimura, M. Kashiwa, W.D. Grant, S. Ito, T. Kobayashi, and K. Horikoshi, Antonie Van Leeuwenhoek.;Vol. 89(2), p. 211-219, 2006.
91. S. Morais, Y. Barak, Y. Hadar, D.B. Wilson, Y. Shoham, R. Lamed, and E.A. Bayer, *MBio*, Vol. 15;2(6), p. 00233-11, 2011.
92. S.Y. Ding, Q. Xu, M. Crowley, Y. Zeng, M. Nimlos, R. Lamed, E.A. Bayer, and M.E. Himmel, *Current Opinion in Biotechnology*, Vol. 19, p. 218-227, 2008.
93. E.A. Bayer, R. Lamed, and M.E. Himmel, *Current Opinion in Biotechnology*, Vol. 18, p. 237-245, 2007.
94. K. Murashima, A. Kosugi, and R.H. Doi, Molecular Microbiology,Vol. 45(3), p. 617-626, 2002.
95. S.L. Tsai, and G. Goyal, *Applied Environmental Microbiology*, Vol. 76, p. 7514- 7520, 2010.
96. M. Lilly, H.P. Fierobe, W.H. van Zyl, and H. Volschenk, *FEMS Yeast Research*, Vol. 9, p. 1236-1249, 2009.
97. T.D. Anderson, S.A. Robson, X.W. Jiang, G.R. Malmirchegini, H.P. Fierobe, B.A. Lazazzera, and R.T. Clubb, *Applied Environmental Microbiology*, Vol. 77, p. 4849-4858, 2011.
98. E. Palmqvist, and B. Hahn-Hagerdal, *Bioresource Technology*, Vol. 74, p. 17-24, 2000.
99. R. Kumar, S. Singh, and O.V. Singh, *Journal of Indian Microbiology and Biotechnology*, Vol. 35, p. 377-391, 2008.
100. F. Niehaus, C. Bertoldo, M. Kahler, and G. Antranikian, *Applied Microbiology and Biotechnology*, Vol. 51, p. 711-729, 1999.
101. T.A. Clark, and K.L. Mackie, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, Vol. 34, p. 101-110, 1984.
102. T. Popoff, and O. Theander, Acta , Vol. 30, p. 397-402, 1976.
103. S. Larsson, A. Reimann, N.O. Nilvebrant, and L.J. Jonsson, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, Vol. 77, p. 91-103, 1999.
104. S. Larsson, A. Quintana-Sainz, A. Reimann, N.O. Nilvebrant, and L.J. Jonsson, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, Vol. 84, p. 617-632, 2000.
105. J. Zaldivar, and L.O. Ingram, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 66, p. 203- 210, 1999.
106. C. Verduyn, E. Postma, W.A. Scheffers, and J.P. Van Dijken, *Journal of General Microbiology*, Vol. 136, p. 305-319, 1990.
107. S.I. Mussatto, J.C. Santos, and I.C. Roberto, *Journal of Chemical Technology and Biotechnoloyg*, Vol. 79, p. 590-596, 2004.
108. S. Helle, D. Cameron, J. Lam, B. White, and S. Duff, *Enzyme Microbiology and Technology*, Vol. 33, p. 786-792, 2003.
109. S. I. Mussatto, *Influencia do Tratamento do Hidrolisado Hemicelulosico de Palha de Arroz na Producao de Xilitol por Candida guilliermondii*, Brasil, p. 1-9, 2002.
110. J. M. Dominguez, C. S. Gong, and G. T. Tsao, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, Vol. 57-58, p. 49-56, 1996.
111. S. I. Mussatto, and I. C. Roberto, *Biotechnology Letters*, Vol. 23, p. 1681-1684, 2001.
112. N. O. Nilvebrant, A. Reimann, S. Larsson, and L. J. Jonsson, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, Vol. 91-93, p. 35-49, 2001.
113. W. Lee, J. Lee, C. Shin, S. Park, H. Chang, and Y. Chang, *Applied Biochemistry and Biotechnology*,

Vol. 78(1), p. 547-559, 1999.
114. L. Canilha, J. B. de Almeida e Silva, and A. I. N. Solenzal, *Process Biochemistry,*Vol. 39(12), p. 1909-1912, 2004.
115. L. J. Jonsson, E. Palmqvist, N. O. Nilvebrant, and B. Hahn-Hagerdal, *Applied Microbiology and Biotechnology,* Vol. 49, p. 691-697, 1998.
116. E. Palmqvist, B. Hahn-Hagerdal, Z. Szengyel, G. Zacchi, and K. Reczey, *Enzyme Microbial Technology,* Vol. 20, p. 286-293, 1997.
117. V. S. Bisaria, and T. K. Ghose, *Enzyme Microbial Technology,* Vol. 3, p. 90-104, 1981.
118. G. P. Philippidis, "Cellulose bioconversion technology". *Handbook on Bioethanol: Production and Utilization,* Ed. C. E. Wyman, p. 253-285, 1996.
119. M. Mandels, and E.T. Reese, "Inhibition of cellulases and J-glucosidases". *In: Advances in enzymatic hydrolysis of cellulose and related materials,* London, p. 115-157, 1963.
120. M. Holtzapple, M. Cognata, Y. Shu, and C. Hendrickson, *Biotechnology and Bioengineering,* Vol. 36, p. 275-287, 1990.
121. L.R. Lynd, W.H. Van Zyl, J.E. McBride, and M. Laser, *Current Opinion in Biotechnology,* Vol.16, p. 577-583, 2005.
122. S.H. Krishna, T.J. Reddy, and G.V. Chowdary, *Bioresource Technology,* Vol. 77, p. 193-196, 2001.
123. D. R. Shonnard, *CM4710 Biochem. Processes, Course,* Michigan Technology University, Michigan, p. 1-13, 2003.
124. V. V. Deshpande, H. Sivaraman, and M. Rao, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 25, p. 1679-1684, 1981.
125. D. J. Schell, N. D. M. Hinman, C. E. Wyman, and P. J. Werdene, *Applied Biochemistry and Biotechnology,* Vol. 17, p. 279-291, 1988.
126. G. P. Philippidis, and T. K. Smith, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, Vol. 51/52, p. 117-124, 1995.
127. J. D. Wright, C. E. Wyman, and K. Grohmann, *Applied Biochemistry and Biotechnology,* Vol. 18, p. 75-90, 1988.
128. K. Olofsson, A. Rudolf, and G. Liden, *Journal of Biotechnology,* Vol. 134,
p. 112- 120, 2008.
129. K. Ohgren, O. Bengtsson, M.F. Gorwa-Grauslund, M. Galbe, B. Hahn- Hagerdal, and G. Zacchi, *Journal of Biotechnology* , Vol. 126, p. 488-498, 2006.
130. K. Olofsson, M. Wiman, and G. Liden, *Journal of Biotechnology,* Vol. 145, p. 168-175, 2010.
131. A.L. Demain, M. Newcomb, and J.H.D. Wu, *Microbiology and Molecular Biology Reviews,* Vol. 69, p. 124-154, 2005.
132. C. Weber, A. Farwick, F. Benisch, D. Brat, H. Dietz, T. Sub Til, and E. Boles, *Applied Microbiology and Biotechnology,* Vol. 87, p. 1303- 1315, 2010.
133. A.K. Chandel, E.C. Chan, R. Rudravaram, M.L. Narasu, L.V. Rao, and P. Ravindra, *Biotechnology Molecular Biology Reviews,* Vol. 2, p. 14-32, 2007.
134. R.W. Rousseau, and R.F. James, *Handbook of Separation Process Technology,* NJ, USA, p. 261-262,1987.
135. V. Griend and D. Lee, Ethanol Distillation Process. US Patent 7,297,236, November 20, p.1-12, 2007.
136. B. Hahn-Hagerdal, M. Galbe, M.F. Gorwa-Grauslund, G. Liden and G. Zacchi, *Trends in Biotechnology,* Vol. 24(12), p. 549-556, 2006.
137. S. Parekh, and M. Wayman, *Biotechnology Letters,* Vol. 8, p. 597-600, 1986.
138. T. W. Jeffries, and Y.S. Jin, *Applied Microbiology and Biotechnology* ,Vol. 63, p. 495-509, 2004.
139. B. Buaban, H. Inoue, S. Yano, S. Tanapongpipat, V. Ruanglek, and V. Champreda, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, Vol. 110(1), p. 18 - 25, 2010.
140. M. Moniruzzaman, *World Journal of Microbiology and Biotechnology,* Vol. 11, p.646, 1995.
141. J.N. Nigam, *Journal of Biotechnology*, Vol. 87, p. 17-27, 2001.
142. C.M. Takahashi, K.G.C. Lima, D.F. Takahashi, and F. Alterthum, *World Journal of Microbiology and Biotechnology*,Vol. 16, p. 829-34, 2000.
143. M. Abbi, R.C. Kuhad, and A. Singh, *Journal of Industrial Microbiology,* Vol. 17, p. 20 - 3, 1996.
144. P. Sommer , T. Georgieva , and B.K. Ahring, *Biochemical Society Transactions,* Vol. 32(Pt 2), p. 283-9, 2004.
145. S. Kim, and M.T. Holtzapple, *Bioresource Technology,* Vol. 96, p. 1994-2006, 2005.
146. A. Eliasson, C. Christensson, C.F. Wahlbom, and B. Hahn-Hagerdal, *Applied Environmental Microbiology,* Vol. 66(8), p. 3381-3386, 2000.

147. M. Kuyper, H.R. Harhangi, A.K. Stave, A.A. Winkler, M.S. Jetten, W.T. De Laat, J.J. Den Ridder, H.J. Op Den Camp, J.P. Van Dijken, and J.T. Pronk, *FEMS Yeast Research*, Vol. 4, p. 69-78, 2003.
148. K. Karhumaa, B. Hahn-Hagerdal, and M.F. Gorwa-Grauslund, *Yeast*, Vol. 22, p. 359-368, 2005.
149. R.J. Bothast, N.N. Nichols, and B.S. Dien, *Biotechnology Progress*, Vol. 15, p. 867-875, 1999.
150. B. S. Dien, M. A. Cotta, and T. W. Jeffries, *Applied Microbiology and Biotechnology*, Vol. 63, p. 258-266, 2003.
151. S. Katahira , A. Mizuike , H. Fukuda, and A. Kondo, *Applied Microbiology and Biotechnology*, Vol. 72(6), p. 1136-43, 2006.
152. K. Hiroko, S. Hiroaki, Y. Ryosuke, H. Tomohisa, and K. Akihiko, *Applied Microbiology and Biotechnology*, Vol. 94, p. 1585-1592, 2012.
153. S. Takatoshi, H. Tomohisa, H. Yoshimi, Y. Ryosuke, and K. Akihiko, *Journal of Biotechnology* , Vol. 158, p. 203- 210, 2012.
154. Z. Wei, and G. Anli, *Biotechnology for Biofuels* , Vol. 5, p. 46, 2012.
155. P. Sobana Piriya, P. Thirumalai Vasan, V. S. Padma, U. Vidhyadevi, K. Archana, and S. John Vennison Biotechnology Research International, Article ID 817549, p.1-8, 2012.

5 Биоотын өндірісіне арналған лигноцеллюлоза қалдықтарын түрлендіру үшін микробиологиялық метаболикалық инженериядағы жақында өткен прогресс

*Шубхангини Шарма1, Рина2, Анил Кумар3 және Паллави Миттал4,**
1CDL, Интас Биофармасьютикал, Ахмедабад, Гуджарат, Үндістан.
2 Геномика және кіріктірілген биология нституты, Молл Роуд, Нью-Дели, Үндістан.
3 Ұлттық иммунология институты, Нью-Дели, Үндістан.
4Парамедициналық колледж ITS, Газиабад, Уттар-Прадеш, Үндістан

Қысқаша мазмұны

Биоотын өндірісінің негізгі стратегиясы лигноцеллюлозадан қантты босату және оларды отынға айналдыру арқылы өсімдік жасушаларының қабырғаларында сақталатын химиялық энергияны пайдалану болып табылады. Лигноцеллюлозалар – қосылған құны бар этанолға және басқа да өнімдерге оңай қолжетімді жердегі ең кең таралған жаңартылатын органикалық ресурстар. Лигноцеллюлоза шикізатын алдын ала өңдеу кезінде түзілетін заттар ферменттік гидролизді, сондай-ақ микробты ферменттеу кезеңдерін баяулатады. Осылайша, түсімі көп биоотынның осы түрлерін өндіру үшін микроағзалар метаболизмінің инженериясы талап етіледі. Ғылымдағы соңғы жетістіктер микроағзаларды түрлендіру арқылы жаңартылатын энергия көздерінен экологиялық таза отын түрлерін өндіруге мүмкіндік береді. Целлюлоза биомассасын тікелей этанолға түрлендіре алатын микроағзалар бар, сондай-ақ целлюлоза ыдырауы үшін метаболизмдік инженерия арқылы этанолды жақсы шығаратын микроағзаларды генетикалық түрлендіре алатын әрекеттер бар.

Метаболизмдік инженерия микробтардың көмегімен, не жоғары отын синтезін ынталандыру үшін табиғи микроағзаның ішінде метоболизмдік жолдарды жасау арқылы немесе оңтайландыру үшін модельді ағзаға отын өндіру жолдарын беру арқылы отын өндірісін жақсарту үшін қуатты құрал болып табылады. Биотынның болашағы метаболизмдік инженерия және синтетикалық биология саласындағы өсімдік биомассасы, этанол және целлюлолитикалық ферменттерді өндіретін микроағзалар инженериясымен байланысты күштерден тұрады деп күтілуде.

Түйін сөздер: Биоотын, лигноцеллюлоза, микроағзалар, метаболизмдік инженерия,ішек таяқшасы.

5.1 Кіріспе

Отынның қазбалы түрлерін пайдаланудың артуы парниктік газдардың шығарындыларын тудырды және қоршаған ортаға жағымсыз зиян келтірді. Қазба отынына бастапқы энергияны тұтынудың 88%-ы келеді, бұл ретте мұнай (35%), көмір (29%) және табиғи газ (24%) отынның негізгі түрлері болып табылады, ал ядролық энергия мен су энергетикасы бастапқы көздерден энергияны жинақты тұтынудың 5% және 6% - ын құрайды [1]. Мұнай жеткізудің қазіргі тұрақсыздығы және бағаның тұрақты ауытқуы мұнайға деген тәуелділікті төмендету және күн, жел, гидравликалық энергия және басқа да табиғи құбылыстарды зерттеу арқылы энергия өндірісін арттыру үшін баламалы энергия көздеріне үлкен қызығушылық тудырды. Бұдан басқа, биомасса отын мен энергияны өндіру үшін әлеуеттік мақсатқа ие, бірақ оны негізінен шикізат ретінде пайдаланады. Экономикалық, экологиялық және геосаяси мәселелерге бағытталған бұл факторлар жаңартылатын энергия көздеріне ағымдағы қызығушылық үшін негізгі мәнге ие. Соңғы бірнеше жылда мұнай бағасының өсуі және климаттың өзгеруіне байланысты экологиялық мәселелер биоотын өндірісіне деген қызығушылықтың артуына алып келді. Биоотын жаңартылатын отын болып табылады, қазбалы отынды алмастыра алады, парниктік газдар шығарындыларын қысқарта алады және оны қажет болған жерде өндіре алады және мұнай өндіруші елдерге деген тәуелділікті қысқартуға алады.

1925 жылы Генри Форд отынның ферменттеуге болатын барлық өсімдік материалдарында бар екенін байқаған және күндердің күнінде американдықтардың өз отынын өсіретіні туралы болжаған. Өткен жылы әлемдік биоотын өндірісі 28 млрд. АҚШ галлонына жетті, ал биоотынға әлемдегі көлік отынының 2,7% - нан келді. Биотынның танымал түрі биоэтанол негізінен жүгері және қант қамысы сияқты қант қосылған азықтық дақылдардан алынады [2]. Осылайша, биомасса мұнай отынын ұзақ

уақыт бойы тиімді алмастыра алады [3–9]. Биоотын тұжырымдамасы 1970 жылдары әлем ауқымды мұнай дағдарысына тап болған кезде ойластырылғанымен, синтетикалық биология [10, 11], метаболизмдік инженерия [11–14], жүйелік биология [15, 16] саласындағы соңғы жетістіктер биоотын өндірісіне үлкен қызығушылық тудырды. Қазіргі уақытта болуы мүмкін түрлі отын көздері қарастырылуда. Олардың арасынан көпшілігі сутекті болашақ сутегі экономикасында энергия тасымалдаушы ретінде пайдалануды ұсынды. Алайда, бұл экономика үшін сутегімен тұрақты жаңартылып отыруын қамтамасыз ету талап етіледі. Нұсқалардың бірі сутегі өндірісі үшін биологиялық құралдарды пайдалану болады. Тәсілдердің бірі – күн сәулесін басып алу және суды ыдырату үшін фотосинтез энергиясын пайдалану, бұл процесс биофотолиз деп аталады [17, 18]. Бұл тәсіл тартымды болғанымен, оларды жеңу үшін зерттеудің бірнеше жылдарын талап етуі мүмкін елеулі мәселелерді бастан кешіреді. Фотоферментация, күн энергиясын сіңіру және оны басқа себептер бойынша қол жетпейтін субстраттардан сутегін бөлу мақсатында пайдалану үшін бактериялық фотосинтезді пайдалану субстраттың сутегіге толық айналуын көрсету үшін қолданылуы мүмкін [19–21]. Осы кезеңде биотехнология жаңартылатын көздерден отын мен химиялық заттектердің биоөндірілуін қамтитын маңызды рөл атқарады [22]. Бұл технологиялар биологиялық жеңіл ыдырайтын өнімдерді синтездеу үшін тірі жасушалар мен ферменттерді пайдалануға негізделген, энергияны аз талап етеді және оларды өндіру немесе пайдалану кезінде пайдалы ресурстардан өндірілетін қалдықтардан қарағанда аз қалдық шығарады. Бұл идея жаңартылатын энергияның барлық саласында кеңінен таралған, бірақ ол әсіресе, инженерлер, зерттеушілер мен сала көшбасшылары жыл сайын қазба отынды импорттауды есепке ала отырып, бағалар тепе-теңдігін сақтау арқылы мұнай және мұнай – химия импортын 4,3 млрд. баррельмен алмастыру бойынша маңызды міндеттерге тап болған кезде биоотынды дамыту саласында айқын көрсетілген [23].

Осы фактілерді ескере отырып, Еуропа, Солтүстік және Оңтүстік Америка мен Азияның көптеген елдері халықаралық ережелерге сәйкес қазбалы отынды биомассадан отынға ауыстырады. Еуропалық одақ директиваларының бірі (2009/28/CE) 2020 жылға дейін көлік құралдарына арналған отынның барлық түрлеріне биоотын үшін 10% квота белгілейді [22, 24]. Азықтық және азықтық емес дақылдар, целлюлоза материалдары және әртүрлі көздерден қалдықтар сияқты биомассаға арналған шикізаттың көптеген түрлері биоотын өндірісіне арналған энергия көздері ретінде пайдаланылуы мүмкін. Микробиологиялық отынның құнын мұнайдан жасалған өнімдермен бәсекеге қабілетті ету үшін оның негізгі мақсаты - осы қосылыстарды олардың артық болуына байланысты лигноцеллюлоза биомассасынан тікелей өндіру, тамақ тізбегіне араласпау және жыртылған жерлерді пайдаланбай биоэтанол өндіру болуы керек [25, 26]. Лигноцеллюлоза биомассасы – сүт қышқылы, сірке қышқылы, фурфурол, метанол, сутегі және биомассадағы қанттардан алуға болатын басқа да көптеген өнімдер сияқты түрлі қосылыстарды қосылған құнмен алу үшін әртүрлі тәсілдермен өңдеуге болатын күрделі шикізат. Бірақ лигноцеллюлоза биомассасының күрделі химиялық құрылымы қайта өңдеу процесін қиындатады. Осылайша, қазіргі заманға процестер әр түрлі алдын ала өңдеу үшін қантты босату ферменттерін қамтиды. Целлюлоза, гидролиз және ферменттеу генетикалық түрлендірілген микроағзаларды пайдалана отырып, бір кезеңде жүзеге асырылатын біріккен биоөңдеу (ББӨ) деп аталатын өңдеудің балама технологиясы жетілдіріледі [27]. Түрлендірілген микробта алдын ала өңделген биомассаны гидролиздейтін және ферменттерді қосу қажеттілігін жоятын ферменттер бар, осылайша олар өндіріс құнын төмендетеді.

5.2 Биоотын өндірісіндегі генетикалық және метаболизмдік инженерияның рөлі

Арзан биоотын өндірісіне арналған лигноцеллюлозаны қарастыру бииотын өндірісі үшін жаңа мүмкіндіктер береді. Бүгінгі таңда лигноцеллюлозды биомассаны биоотынға жоғары жылдамдықпен айналдыра алатын бірде – бір ағза табылмады. Мұндай мәселелерді жеңу үшін микробиологтар целлюлоза өндірісінің жолдарын өзгерту үшін генетикалық әдістерді қолданады. Мұны екі тәсілмен жасауға болады, біріншіден, целлюлозаны өндіретін микроағзаларды пайдалана отырып шығуды арттыру арқылы және екіншіден, целлюлозаның ірі ауқымды өндірісін қамтамасыз ету үшін өнеркәсіпте пайдаланылатын микробты целлюлозаның гендерін бактериялардың стандартты штаммдарына көшіру арқылы (рекомбинантты штамм алу арқылы). Целлюлоза бүліне салысымен, қанттар ашытқы немесе басқа микроағзалармен ашытылады. Өнеркәсіпте ферменттеуге жарамды жаңа штаммдар анықталды, жылу сүйгіш (термофильдік) бактериялар, ол жоғары температурада қантты этанолда өте тиімді ашытуы мүмкін, бұл процесс неғұрлым тиімді өтеді. Дәстүрлі микробиология молекулалық биологиямен біріктірілді, бұл биоотын өндірісі үшін жақсартылған

рекомбинанттық процестерді берді. Рекомбинантты ДНҚ түзетін ДНҚ екі молекулалары арасында гендердің қайта бөлінуі табиғи түрде микроағзаларда өтеді. Сондай-ақ, гендерді екі түрлі көздерден, тіпті омыртқадан бактерияға дейін біріктіру үшін ДНҚ-ды жасанды жолмен өзгертуге болады. Жасанды гендік қозғалыстар гендік инженерия ретінде белгілі, ал биотехнология әдетте генетикалық түрлендірілген микроағзаларды өнеркәсіптік пайдалану дегенді білдіреді. Рекомбинантты ферменттеуді зерттеудің түпкі мақсаты көлемді өнімділікті арттыру арқылы, яғни қысқа уақыт кезеңінде белгілі бір көлемде биотынның ең көп мөлшерін алу арқылы қалаған өнімді экономикалық тиімді өндіру болып табылады. Генетикалық түрлендірілген ағзаларды пайдалана отырып, рекомбинантты ақуыздарды мұндай биоөңдеу (1) шығымы жоғары тұрақты рекомбинантты клонды, (2) жоғары өнімді және оңтайландырылған ферменттеу процесін және (3) қалпына келтіру мен тазартудың экономикалық тиімді рәсімдерін талап етеді. Өкінішке орай, генетикалық түрлендірілген балдырлардың көптеген зерттеулерінің патенттелген сипаты зерттеулер мен әзірлемелерде қандай түрлері мен жаңа белгілері бар екенін түсінуді қиындатады. Тиісті мәліметтер тек қана патенттік өтінімдерде, қаржыландыратын агенттіктерде және атқарушы директорлармен жарияланған сұхбаттарда ашыла бастайды. Бұл ағзалар субстраттар ауқымын кеңейту үшін генетикалық түрлендірілген болатын, Escherichia Coli [28, 29], Zymomonas mobilis [30, 31], Clostridium cellulolyticum, C. Reinhardtii и Saccharomyces cerevisiae [32, 33] сияқты этанолдық ағзалар жағдайындағы секілді, соның ішінде целлюлоза немесе қантты қоса алғанда, ыдыратудан босатылған. Сонымен қатар, лигноцеллюлозды биомассадан еритін қант өнімдерінің жалпы тиімділігі мен шығымының артуы әртүрлі жағынан қарастырылады, соның ішінде іріктемелі өсіру және тұрақсыз энергетикалық дақылдардың гендік инженериясы [34, 35], алдын ала өңдеудің жақсартылған технологиялары [36] және белсенділік пен тұрақтылықты арттыру үшін гидролитикалық ферменттердің бағытталған эволюциясы [37, 38]. Биомассадан отын өндіруді есепке ала отырып, шығындардың тиімділігін арттырудағы ең үлкен өсім өндірістің бірнеше кезеңдерін жеңілдетілген процеске біріктіру жолымен іске асырылуы мүмкін, онда гидролитикалық ферменттер бір мезгілде сольвентогенді ферментативті микробтың көмегімен орны бойынша өндірілетін болады деп күтілуде [39]. Сенімді биокатализаторлары (Saccharomyces cerevisiae) бар крахмалды этанол өндірісінен айырмашылығы, біріккен биопроцесс (ББП) үшін ол процесске арналып ерекше бірнеше түрлі сипаттамаларды ескере отырып әзірленген, жоғары түрлендірілген, пайдалануға ыңғайлы микроағза талап етіледі. Бұл қажетті сапалар ферменттердің өндірісін / тұрақтылығын, гексозалар мен алдын ала өңдеу тежегіштеріне пентоздарға төзімділіктің теңдестірілген өсуін, өнімнің максималды шығуы мен өндіріс жылдамдығын, еріткіштерге төзімділікті және процестің флуктуациясы есебінен сақтау қабілетін қамтиды. Табиғатта кездесетін микробтар көптеген ішкі қасиеттерге ие (яғни целлюлоза өндірісіне), олар оларды біріккен сызбада пайдалану үшін кандидаттар ретінде ұсына алады, бірақ басқа да қажетті фенотиптердегі кемшіліктерді әзірлеу керек немесе тікелей иесіне салу қажет.

5.3 Биоотынның әртүрлі түрлері және оларды жақсарту саласындағы мәселелер

Екінші буын биоотыны көміртегі шикізатын қажетті көмірсутек отынына түрлендіру үшін микроағзаларды пайдалануға негізделген. Отын молекулалары мен отынның негізін қалаушылардың бірқатарын өндіре алатын микроағзалар анықталды, алайда микробтық отын синтезінің табиғи жылдамдығы әдетте өндірісті өнеркәсіптік ауқымда қолдау үшін тым төмен. Микробтық ферменттеу жолымен лигноцеллюлозаның биоконверсиясы әдетте целлюлозаның ферменттік гидролизін жеңілдетуге арналған қышқылды термохимиялық алдын ала өңдеу сатысынан бұрын болады. Лигноцеллюлоза шикізатын алдын ала өңдеу кезінде түзілетін заттар ферменттік гидролизді, сондай-ақ микробтарды ферменттеу сатыларын тежейді. Ескі технологиялар бойынша өндірілетін биоотын көлемінің өнеркәсіптік және ұзақ мерзімді пайдалану үшін аз және жеткіліксіз болуына байланысты. Бұл өндіріс шығындарының өсуіне әкеледі және биоотын өндірудегі негізгі мәселе болып табылады. Жаңа әдістемелер мен әзірлемелер болашақ биоотынды жақсарту үшін қажет. Метаболизмдік инженерия микробтардың көмегімен, не жоғары отын синтезін ынталандыру үшін табиғи микроағзаның ішінде метоболизмдік жолдарды жасау арқылы немесе оңтайландыру үшін модельді ағзаға отын өндіру жолдарын беру арқылы отын өндірісін жақсарту үшін қуатты құрал болып табылады.

5.3.1 Этанол

Этанол пируваттан екі сатыда алынады: пируватдекарбоксилаза пируватты ацетальдегидке айналдырады, ал спиртдегидрогеназа ацетальдегидті этанолға дейін қалпына келтіреді. Наубайханалық ашытқылар (Saccharomyces cerevisiae) қант 6-С этанолын өндіру үшін сыра қайнату өнеркәсібінде бұрыннан қолданылады, бірақ бұл микроағзалар қанттан 5-С этанолын ферменттей алмайды. Бактериялар мен ашытқыларды қоса алғанда, көптеген микроағзалар этанолды көмірсуларды ферменттеудің негізгі өнімі ретінде өндіре алады. Қазіргі уақытта этанолды өнеркәсіптік ферменттеу үшін пайдаланылатын S. Cerevisiae те, Z. Mobilis те ксилозаны да, арабинозды да пайдала алмайтындықтан, S. Cerevisiae - ті қоспағанда, микроағзалар биомассасынан биоэтанол өндірісінде алдыңғы орынға шықты. Шынында да, көптеген микроағзалар пентозды қантты тиімді пайдалана алады, бірақ жеткілікті шығу және өнімділік алу үшін этанолды табиғи түрде шығара алмайды. Этанолды ферменттеуді күшейту үшін синтетикалық биология мен метаболизмдік инженерия S. cerevisiae, Zymomonas mobilis және Escherichia coli кеңінен қолданылды [40–44]. E. coli мен Klebsiella oxytoca бактериялары және Pichia stipitis ашытқылары сияқты пентоздарды қолданатын микроағзалар этанол өндірісі үшін сәтті түрлендірілген [45]. Бұдан басқа, S. cerevisiae [46–48] немесе Z. mobilis этанолдық бактериялары сияқты этанолдық микроағзалардың пентозды катаболиялық жолдары айқындалды. Бұл жол әдетте ашытқы иелерінде немесе грамтеріс гамма-протеобактерияларда, Z. mobilis немесе рекомбинантты E.coli - де қолданылады [49]. Сүзіп тазарту жүгеріден жасалған этанолға қарағанда целлюлозадан жасалған этанол үшін өндіріс құнының жоғары пайызын білдіреді, себебі бастапқы шикізатты алдын ала өңдеу және целлюлоза өндірісі бұрынғыша целлюлоза этанолына болжанатын шығындардан басым болады.

5.3.2 Бутанол

Соңғы уақытта қант лигноцеллюлоза биомассасынан бутанолға айналдыруға деген қызығушылық артты. Өзінің физикалық қасиеттерінің арқасында төрт көміртекті спирт этанолдан қарағанда бензинге жақсы алмастыру болып табылады [50].

Спирттер тобындағы басқа да химиялық заттар метанолды (1-көміртек), этанолды (2-көміртек) және пропанолды (3-көміртек) қамтиды. N-бутанол Clostridium acetobutylicum және Clostridium bjerinkci ферменттеу өнімі болып табылады [51]. Оны ацетил-Со А – дан ацетил-СоА – ғы екі ацетоацетил-СоА – ны димеризациялау арқылы алады. Келесі ферменттер май қышқылына дейін төрт электрлік қалпына келтіруді катализдейді және ацетил-СоА –ны гидратсыздандырады. Ацетон колстридиммен жиі ацетил-СоА – ны карбоксилсіздендіру жолымен бутанолмен бірге өндіріледі. Глюкозадан бутанолға дейінгі жалпы жол негізінде тотығу – тотықсыздану балансы. Алайда, кейбір ағзаларда, соның ішінде C. acetobutylicum және E.coli, сутегі формиат-сутек-лиаза көмегімен өндіріледі [52] және баламаларды қалпына келтіру үшін бәсекелес шығу болып табылады. Негізінде, гидрогенездің немесе баламалы формиатдегидрогеназдың белсенділігі [53] осы қалпына келтіру баламаларын қалпына келтіруі мүмкін. 20 ғасырдың бірінші жартысында биологиялық көздерден алынатын бутанол өндірісі коммерциялық шындық болды. Жоғарыда айтылғандай, әртүрлі клостридий ферменттері бутанолды ферменттеу процесінде қолданылды [54]. Биотехнология тұрғысынан, клостридийді түрлендіру үшін тиімді генетикалық құралдардың болмауы бутанол синтезін оңтайландыру және жанама өнімдердің түзілуін азайту жөніндегі метаболизмдік инженерияның күшіне кедергі келтіреді. Осыған байланысты қант бутанолын синтездеу үшін жақында E. coli [55–58, 47, 48] және S. cerevisiae [59] әзірленді. E. Coli рекомбинантты иелерінде клостриальді жол айқындалды, бірақ өнімділік клостридийға қарағанда төмен болды [60]. Дегенмен, өнімді болатын жақсартылған штамм құру бойынша күш салу жалғасуда.

5.3.3 Жоғары липидтер

Ұзақ ағатын май қышқылдары, метил эфирлері [61] карбоксилденген туындылар [62] дизельді алмастырғыштар ретінде тартымды болып табылады. Балдырлармен липид өндіру биодизель шикізаты бойынша бар шектеулерді айналып өтуге қабілетті [63, 64].

Соңғы уақытта липогенді (немесе майлы) ашытқылар және басқа микроағзалардың көмегімен биоотын өндірісіне деген қызығушылық пайда болды [65]. Бұл технология целлюлоза материалдарын липидтерге микробиологиялық айырбастауға мүмкіндік береді. Метаболизмдік инженерияның баламалы стратегиясы липидті өнімдердің секрециясын жасау болып табылады. E.coli және S. Cerevisiae сияқты модельді ағзаларда да май қышқылдары секрециясының көптеген бөлшектері

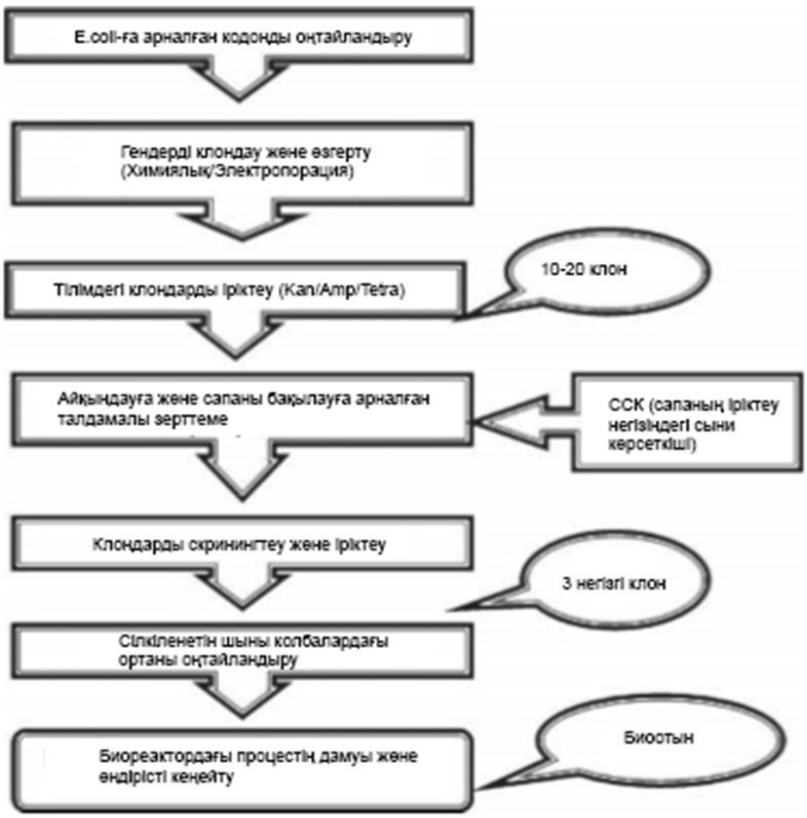
жеткілікті зерттелмеген [66].

5.3.4 Терпеноидтар

Изопреноидтар изопренил-пирофосфаттан (ИППФ), 3-метил-бут-3-ен-1-ол пирофосфат эфирінен немесе оның диметилаллилпирофосфат (ИДПФ) изомерінен, 3- метилбут-2-ен-1-ол пирофосфат эфирінен синтезделген метаболиттердің (алмасу өнімдерінің) кең тобын білдіреді. Бұл молекулалар метилэритрит жолымен глицеральдегид-3-фосфат пен пируваттан немесе эвалонат жолы арқылы ацетил-СоА-дан синтезделеді. Қантты этанол процесіне ұқсас шығу жолдары бар терпеноидтарға айналдыруға қабілетті штаммдар мен процестер әлі ғылыми әдебиетте сипатталмаған. Көптеген тәжірибелер жүргізілді және олардың бірінде осы сесквитерпендік көмірсутекті аморфидиендер үшін репрезентативті титр шамамен 0,5 г/л құрайды [67]. Терпеноидтар өндірісі әдетте тек аэробты жағдайларда ғана зерттелді, бірақ үлкен ауқымды өндіріс үшін анаэробты процестер қажет. Терпеноидтарды қайта өндіру мақсатында үшін оттегіге деген қажеттілікті жою мақсатында осы жолдағы биоотынды қолдану үшін метаболизмдік инженерияның негізгі міндеттерінің бірі болып табылады.

5.4 Метаболизмдік инженерияның жалпы үдерісі

Метаболизмдік инженерлік тәсілдер жасушалық жолдарды оңтайландыру мәселелерін шешу үшін бейімделген, олар қазіргі уақытта біріктірілген, тиімді және қалаған өнімінің құрылуын шектейді. Соңғы 20 жылда лигноцеллюлоза биомассасын ашытқылармен түрлендіруде айтарлықтай ілгерілеуге қол жеткізсе де, тәсілі шектеуші кезеңдерді анықтау және оңтайландыру болып табылады. Болашақта биологиялық күрделіліктің жолға толық әсерін түсіну үшін иесінің геномы мен реттеуші құрылымға үлкен көңіл бөлінетін болады. Бұл үдеріс 5.1. – суретте көрсетілген.



5.1- сурет. Рекомбинантты өнімді өндіру кезеңдері.

5.4.1 Ағза иесін таңдау

Қолайлы ағза-иесін таңдау биоотын өндірісі процесінің өнімділігі мен шығуында маңызды рөл атқарады. Отын өндіруге байланысты механизмдер иесі үшін ерекше болғандықтан, қажетті қасиеттері бар микроағзаларды іздеу метаболизмдік инженерия үшін қажетті шарт болып табылады. Әдеттегідей, микроағзалар бірқатар қасиеттер негізінде таңдап алынады және өнеркәсіптік қолдану мүмкіндігін, қызығушылық тудыратын отын өндірудің табиғи қабілетін, отынға төзімділікті, бірегей шикізатта өсе білу қабілетін және оларды генетикалық түрлендіру қабілетін қамтуы мүмкін. Ашытқылар мен ішек таяқшаларын, олардың тексерілген өнеркәсіптік өндірісі мен генетикалық амал-шарғыларды жүргізу жеңілдігі үшін таңдау мысалы болып табылады, ал балдырлар үшін – олардың майлы қышқылдарды табиғи түрде қарқынды жинау және күн сәулесін «бастапқы шикізат» ретінде пайдалану қабілетіне байланысты. Өнеркәсіптік маңызы бар микроағзалардың мысалы әртүрлі компаниялардың күшінің арқасында келесі балдырларды қамтиды: Solazyme, Solix, Joule, Sapphire, ашытқылар: Cargill, Gevo, Amyris, бактерии - LS9. Төменде биоотын өндірісі үшін жиі қолданылатын микроағзалар көрсетілген. Бактериялар, балдырлар мен ашытқылар сияқты түрлі микроағзалар биоотын өндірісі үшін пайдаланылатын көмірсутектерді өндірудің әртүрлі жолдарына байланысты таңдалады.

5.4.1.1 Ішек таяқшасы (E.coli) және ашытқылар

Май қышқылдарын өндіру үшін көптеген штамм-иелерін пайдалану мүмкін болғанымен, Escherichia Coli (E.Coli) сияқты генетикалық қадағаланатын иеде бар метаболикалық қабілеттілікті барында өнімділікке қол жеткізу үшін пайдаланған жөн (г/л/сағ), титр (г/л) және шығуы (g субстрат / g – отын өнімі) [68]. E.coli сияқты микроағзалардың икемділігіне байланысты май қышқылдарын өндіруді арттыру мақсатында метаболизмдік жолдарды тез өзгерту үшін гендік және метаболизмдік инженерияның әртүрлі технологияларын пайдалануға болады және нәтижесінде мұнай отыны бар баға тепе-теңдігіне жақындап келе жатқан өндірістің өнеркәсіптік маңызы бар көрсеткіштерге қол жеткізуге болады. Бактериялардың арасында E.coli жақсы зерттелген ағза болып табылады және бағалы химиялық заттектер мен биоотынды өндіру үшін қолданылады. Оны этанол, изопранол, сутек және биодизель сияқты отынның кең шоғырын өндіру үшін генетикалық жағынан өзгертуге болады [69], ол 1,3-пропандиол өндіру жағдайында ғана өндірісті өсіру қабілетін дәлелдеді [70]. E.coli жасушасында липидтердің табиғи деңгейі төмен болғанымен, ол оның жылдам өсу жылдамдығында өте маңызды рөл атқарады, анаэробты ортада өсу қабілеті, биоотын өндірісі үшін шикізат ретінде түрлі биомассаны тиімді пайдалану және май қышқылдарының синтезі жоғары жылдамдықпен (0,2 г/л/сағ/г құрғақ жасушалардың салмағы) [71, 72]. Бұрын сипатталғандай, гетеротрофты бактериялар (E. coli) әртүрлі отын түрлерін өндіру үшін энергетикалық субстраттар ретінде лигноцеллюлозадан алынған глюкоза мен басқа да қанттарды ферменттей алады. Алайда, целлюлоза биомассасының көнбейтін табиғаты полисахаридтерді лигниннен бөлуді және кейіннен полисахаридтерді ферментпен деполимерилеуді талап етеді [73]. Екінші жағынан, Saccharomyces cerevisiae және Zymomonas mobilis сияқты табиғи этанолдық ағзалардың қанттардан этанолды шығаруға және теориялық максималды шығысын 98% етуге қабілеті бар [74]. Алайда, бұл ағзаларға пентоздар сияқты күрделі қантты ашыту қабілеті жетіспейді. Бұл мәселені жеңу үшін S. cerevisiae және Z. mobilis пентоз метаболизмінің жолдарын енгізуге немесе күрделі қантты қарапайым қантқа деполимерлеу үшін целлюлоза және гемицеллюлоза секрециясы үшін микроағзаларды түрлендіруге және оларды кейіннен отынға түрлендіруге бағытталған [75].

5.4.1.2 Жарықты пайдаланатын ағзалар: Фотобактериялар

Фотосинтездеуші ағзаларды пайдалану отын қосылыстарын өндіруге баламалы тәсілді ұсынады, ол кезде олар жарық энергиясын ұстап қалады, нәтижесінде суды соңғы донор ретінде пайдалана отырып, оны жоғары энергетикалық қосылыстарға түрлендіреді. Балдырлар мен бактериялар сияқты көптеген фотосинтездеуші ағзалар құнды метаболиттер, соның ішінде отын, химиялық заттектер мен органикалық қышқылдар өндіру үшін пайдаланылды. Фотосинтетикалық бактерияларды отын мен химиялық заттектерді өндіру үшін пайдалану энергия сыйымды және қымбат биомассаны алып тастауды еңсере алатынын айта кетейік [76, 77]. Фотосинтездейтін Cyanobacterium бактерияларының арасында мынадай себептер бойынша бірегей артықшылықтарға ие: олардың фотосинтетикалық қабілеті, жылдам өсуі, тиімді генетикалық түрлендіруге берілетін күн энергиясының тиімді түрленуі, CO_2 жоғары құрамына тұрақтылық және қолайсыз жағдайларда даму қабілеті [78].

5.4.2 Кодондарды оңтайландыру, өзгерту және іріктеу

5.4.2.1 Кодонды оңтайландыру

Кодондарды оңтайландыру – бір түрдегі нуклеотидтердің ДНҚ тізбектілігін басқа түрге өзгерту арқылы қызығушылық танытқан гендерді көрсету тиімділігін арттыру есебінен тірі ағзадағы ақуыздардың ең жоғары айқындалуын қамтамасыз ету әдісі. Гетерологиялық гендік-нысаналардың мРНҚ E.coli – де қатты айқындалған кезде, кодондарды пайдаланудағы айырмашылықтар популяцияда сирек немесе жоқ болуы мүмкін бір немесе бірнеше рРНҚ – ға қажеттілік салдарынан көрсетілімді қиындатуы мүмкін. тРНҚ-дың жеткіліксіз топтары көрсетілімді бұғаттауға, көрсетілімді мерзімінен бұрын тоқтатуға, қаңқаның жылжуына және аминқышқылдарының қате ықпалдасуына әкелуі мүмкін. Ген көптеген E. coli. сирек кодондарының кластерлерін кодтаған кезде гетерологиялық ақуыздың айқындалуы өте төмен болады. Айқындауға ең маңызды әсерлер бірнеше тізбекті сирек кодондар кодтау тізбегінің N-соңының жанында болғанда байқалды. Кодондарды оңтайландыруды неғұрлым тиімді айқындау үшін бөтен геннің синтетикалық нұсқасын алу үшін пайдалануға болады. Кодондардың артықшылықтары трансляциялық оңтайландыру үшін ағзалардың табиғи іріктеуін көрсетеді.

5.4.2.2 Трансформация

Трансформация – бөтен ДНҚ-ның жасуша иелерімен сіңіруі. Плазмида бактерияны (Escherichia coli) пайдалан отырып, өз ДНҚ-ын ағза иесі ретінде көшіре алады. «Трансформация» жаңа генетикалық материалды енгізуді сипаттау үшін де пайдалануы мүмкін. Плазмидалар – бактерияларда табылған кішкентай сақиналы ДНҚ молекулалары. Олар бактериялық хромосоманы тәуелсіз көшіреді және плазмидаларға байланысты бір жасушаға 1-ден 100 көшірмеге дейін жасайды. Егер клондау үшін қолданылатын осы плазмида жүздеген көшірмелерде болса, онда плазмиданы бөліп алып, жасушалардың шағын санынан клондалған ДНҚ-ның үлкен мөлшерін бөлуге болады. Ішек таяқшасы ДНҚ-ын сіңіруі үшін олар құзыретті болуы керек. Құзыретті жасушаларды құру үшін негізінен екі әдіс қолданылады: 1) Электропорация, 2) Кальций хлориді.

5.4.2.3 Іріктеу

Жоғары шығатын өндіріс үшін биоотын өндірісі бойынша тиімді жасушалық желілерді құру өте маңызды қадам болып табылады. Бұл бірқатар тиісті құрылымдарды жасауды, оларды жасуша иелеріне айналдыруды және тиісті клондарды іріктеуді талап етеді. Бұл клондар бір жасушадан болуы керек, мақсатты ақуызды қажетті сапасы және санымен айқындауы керек және қарапайым ортада тез өсуі керек. Процестің ең қиын және ауыспалы кезеңі кездейсоқ жасалған жасушалық желілер тобынан оңтайлы клондарды таңдау болып табылады. Автоматтандыруды өсіруі шектелген себу, планшетті көшіру, жеке жасушалар клонының шығу тегін бағалау, клондарды іріктеу (антибиотиктерге тұрақтылық негізінде), .

5.4.3 Ферменттеу рәсімі

Ферменттеу процесі негізінен үш параметрден тұрады: микроағзалар, ферменттеу орталары және ферменттеу.

Қалаған өнімді өндіру үшін таңдалған микроағза сондай-ақ келесі қасиеттерге ие болуы тиіс: i) патогенді болмауы керек (оны вакцина / токсин өндіру үшін қолданылатын жағдайларды қоспағанда) және аллергиялық серпіліс туғызбауы керек. ii) қосалқы өсіру кезінде қажетті қасиеттерді жоғалтпауы керек. iii) генетикалық тұрғыда тұрақты болуы керек. iv) мүмкіндігінше өзгеріске ұшырауы тиіс. Лигнин-гемицеллюлоза кешені – пектин целлюлоза айналасындағы ең қатты тығыздағыштардың бірін құрайды. Лигноцеллюлозды ферменттеудің барлық үдерісіндегі бірінші қадам осы кедергіні бұзады (алдын ала өңдеу). Жалпы үдерісте бұл ең маңызды және жылдамдықты шектейтін қадам. Одан кейінгі кезеңдерге кейіннен ашыту және айыру арқылы ашытылатын қанттар (қанттау) пайда болатын целлюлоза мен гемицеллюлозаның бөлінуі мен гидролизі кіреді. Алдын ала өңдеу үдерістері қышқылдарды, сілтілерді және/немесе органикалық еріткіштерді пайдалануды қамтиды. Бұл үдерістің мақсаты – легнин, целлюлоза және пектинді лигноцеллюлоза биомассасынан ажырату. Алдын ала өңдеуден кейін рекальцинтратты лигноцеллюлозды биомасса қышқыл

және/немесе ферменттік гидролизге сезімтал болады, себебі целлюлозды микрофибриллалар әсерге ұшырайды және/немесе гидролиздеу агенттері үшін қол жетімді болады. Алдын ала өңдеу барысында целлюлозаның аз мөлшері және гемицеллюлозаның көп бөлігі қант мономерлеріне дейін гидролизденеді, негізінен D-ксилоз және D-арабинозға. Алдын ала өңделген биомассаны одан кейін сұйықтықтарды (гемицеллюлоза гидролизаты) және қатты заттарды (лигнин + целлюлоза) бөлу үшін сүзгілейді. Сұйықтық этанол өндіру үшін ксилозды (пентозды) ферменттеу бағанасына жіберіледі. Қатты заттар гидролизге ұшырайды (гидролиздің екінші сатысы деп аталады). Бұл үдеріс негізінен целлюлозды қолдану арқылы ферменттік әдістермен жүзеге асырылады. Күкірт және тұз қышқылдарын пайдалану арқылы жұмсақ қышқыл гидролизі – баламалы үдеріс болып табылады. D-глюкоза, D-галактоза және D-манноза сияқты гидролизденген қант Saccharomyces cerevisae түрлі штаммдарын пайдалану арқылы этанолға дейін оңай жойылуы мүмкін. Гемицеллюлоза гидролизден кейін пентоздар (D-ксилоза және D-арабиноза) saccharomyces штаммдарымен оңай пайдаланылмайды, сондықтан оларды ферменттеу үшін Pichia stipitis, Zymomonas mobilis генетикалық түрлендірілген штаммдарын пайдаланады. Candida shehatae пентоздарды, сонымен бірге гексоздарды этанолға және жоғары шығуларды ала отырып, қосылған құнмен бірге ферменттеуге қабілетті.

5.4.4 Ферментік орта

Микробтар өсіп, көбейетін қоректік орта ашыту ортасы деп аталады. Таңдалған микроағзада көміртегі мен азоттың арзан көздерінде пайдалану және өсу қабілеті болуы керек. Дәрумендер сияқты қымбат коректік заттардың өсуін талап ететін микробтарды пайдаланудан аулақ болу керек. Ферменттеудің оңтайлы үдерісінде 22% (салм./айн.) қантты қоса отырып, saccharomyces cerevisiae сұйық орта қолданылады, 1% (салм./айн.) аммоний сульфаттарының және калий дигидрофосфаттарының әрқайсысын pH 5,0 және 30°C – де ферменттейді [79]. Мұндай жағдайларда S. cerevisiae типтік штамм 46,3 г этанол/л сұйық ортаны өндіруге қабілетті [80]. ЭДТА қышқылымен, ферроцианидпен немесе цеолиттермен өңделген және ұқсас жағдайларда ферменттелген құрақ сірнесі этанолдың шығуын арттыратыны дәлелденді [81]. Бұдан басқа, құлмақ қышқылдарының ең аз шоғырлануын ашытылатын сұйық ортаға қосу бактериялардың өсуін болдырмайтындығы және этанолдың шығуын арттыратындығы анықталған [82]. Сондай-ақ Mg, Zn, Cu немесе кальций пантотенаты қосылған иммобилденген ашытқылар мен сұйық ортана пайдалана отырып ферменттеу ферменттеу тиімділігін 20% - ға арттыратындығы анықталған [83].

5.4.5 Ферменттеу үдерісі

Жалпы, ферменттеу үдерісі екі бөлікке бөлінеді, атап айтқанда: 5.3 – суретте көрсетілгендей, шикізатты дайындау үдерісі (ШДҮ) және кейіннен өңдеу (КӨ). ШДҮ негізінен арналған: а) егіс дақылдарын дайындауға (яғни затравканы дайындауға), б) ферменттік ортаны дайындауға және оны зарасыздандыруға) және в) метабилитті оңтайлы өндіру үшін ферменттеу үдерісіне. КӨ үдерісі өнімді қалпына келтіру, шоғырландыру және тазалау және ферменттеу үдерісінде пайда болатын биологиялық қалдықтарды жоюмен байланысты. Целлюлоза гидролизі, сондай-ақ глюкозаны ферменттеу үдерісі кезінде ферменттеуші микроағзалардың қатысуымен бір кезең ішінде жүзеге асырылады және үдеріс 37-ден 38° с дейінгі температурада оңтайлы жұмыс істейді. Бұл әдіс үдеріс кезеңдерінің санын қысқартады және целлюлозаны этанолға айналдырудың болашағы мол тәсілі болып табылады [84, 85]. Лигнин және гемицеллюлоза және пектин кешенін ыдырату үшін лигноцеллюлоза биомассасын ферменттеу үдерісінде алдымен алдын ала сұйылтылған қышқылмен (160° С - де 1,1% күкірт қышқылымен 10 мин ішінде) өңдейді. Алынған сұйық ортаны сұйықтықты ағызу үшін жүйеден сүзеді. Құрамында пентоздық қант бар құйылатын сұйықтық әкпен бейтараптандырылады және ксилозаны ферменттеу үдерісінде өңделеді. Құрамында целлюлоза мен лигнин бар қалған қатты заттар, содан кейін целлюлоза мен ашытқы ферменттерін пайдалану арқылы бір мезгілде гидролизденеді және ферменттеледі. Целлюлаза ферменттері целлюлозаны D-глюкозаға дейін гидролиздейді, ол өз кезегінде этанолда ашытқылармен ферменттеледі [86]. Бұл аралас үдеріс ферменттеу кинетикасын да, целлюлазаны тежейтін гидролиз (глюкоза) өнімінің жинақталуын азайту есебінен биомассаны қайта өңдеудің үнемділігін де жақсартады. Бұл үдерісті пайдалану кемшіліктері (і) жұмыс температурасы 37-38° С болуы тиіс және (іі) целлюлоза гидролизінде бөлінетін қанттың көп бөлігі этанолды тиімді өндіру үшін қажетті ашытқылардың өсуі үшін пайдаланылады.

5.5 Түрлі микроағзалардағы метаболизмдік инженерия

Біріктірілген биоөңдеу ретінде белгілі целлюлозадан тікелей биоотын өндірісі целлюлозаны ыдырату және отынға ферменттеу жеке кезеңдерде жүзеге асырылатын тәсілмен салыстырғанда шығындарды едәуір төмендетеді деп саналады. Бұл микроорганизмдер целлюлозаны тиімді гидролиздеуге қабілетті болса да, олардың биоотынды өнімділігі қолданымдағы өнеркәсіптік штаммдарға қарағанда айтарлықтай төмен. Биоотын өндірісін арттыруға қосымша, зерттеушілер этанолдың шығымын арттыруға, бәсекелес жолдарды жоюға [89] және этанолға төзімділікті арттыруға күш жұмсайды [90].

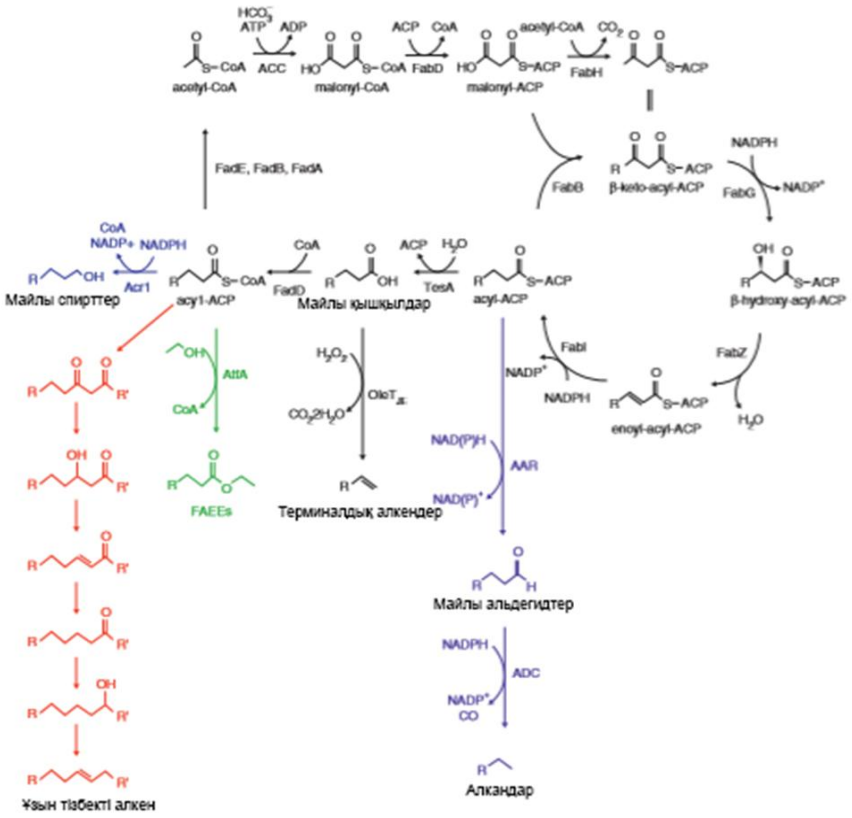
Синтетикалық биология зерттеушілерге бұл отынды этанол мен бутанолдан жоғары қасиеттермен биосинтездеуге мүмкіндік берді, бұл энергияның неғұрлым жоғары тығыздығына, жылу шығару қабілетіне және қолданыстағы көлік инфрақұрылымымен үйлесімділігіне, оның ішінде қозғалтқыштарда іштен жану, компрессия мен реактивті қозғалтқыштарды пайдалануға, сондай-ақ оларды құбыр желісінің қолданыстағы инфрақұрылымында тасымалдау мүмкіндігіне алып келеді. Отынның химиялық құрамына сәйкес келетін көмірсутектерді өндіретін және изобутанол (Гево) өндірісі үшін аминқышқыл жолының туындылары, фарнезен (амирис) алу үшін мевалонат жолы, отынның әртүрлі түрлерін (Lygos) өндіру үшін поликетид жолы және биодизель (Solazyme, Solix, Joule, Sapphire және LS9) өндіру үшін май қышқылдарының жолы кіретін метаболизмдік жолдардың шектеулі саны қазірге кезде коммерцияландырылуда. Барлық осы жолдар табиғи түрде көптеген түрлі микроағзаларда бар және ағзаның нақты отын өнімінің биосинтезіне қабілетін арттыру үшін генетикалық өзгеруі немесе "жұқтырылмаған" қожайынға ауыстырылуы мүмкін. Көмірсутектерді өндірудің әртүрлі жолдарына қосымша бактериялар, балдырлар және ашытқы сияқты отын өндіру үшін пайдаланылатын әртүрлі микроағзалар бар.

5.5.1 Ішек таяқшасы (E. Coli)

Әдетте, микроорганизмдер бірқатар қасиеттер негізінде таңдап алынады және өнеркәсіптік қолдану мүмкіндігін, қызығушылық тудыратын отын өндірудің табиғи қабілетін, отынға төзімділікті, бірегей шикізатта өсе білу қабілетін және оларды генетикалық түрлендіре алу қабілетін қамтуы мүмкін. Өзіндік мысалдар таңдауды ашытқы мен ішек таяқшасын өнеркәсіптік қолданудың дәлелденген мүмкіндігіне және генетикалық амал-шарғылардың жеңілдігіне байланысты қамтиды. Бұл жерде көмірсутегі отынының биосинтезіне арналған май қышқылдарының жолдарына назар аударамыз. Біріншіден, көмірсутектер биосинтезінің жолдарына жалпы шолу жасалады, май қышқылдарының жолдары мен жол құруға күш салу биохимиясы талқыланады.

5.5.1.1 Биоотын өндірісіне арналған май қышқылдарының биосинтезі

Май қышқылдарының биосинтезі биоотын ретінде пайдалану үшін қолайлы бірқатар энергетикалық бай молекулаларды береді және осы нақты жолды пайдалану үшін, сондай-ақ басқа құжаттарда қарастырылған ауқымды зерттеулер жүргізілді. Май қышқылдарының биосинтезі әдетте ағзалармен жасушалық мембраналарды жасау үшін және E.Coli сияқты микроорганизмдерде қолданылады, ол ферменттік жүйемен катализделеді, ол сызықтық көмірсутекті тізбектің өсуі мен толық қалпына келтіруінде маңызды рөл атқаратын жеке ақуыздардан тұрады. Зерттеушілер биоотын өндіру мақсатында 2-кетоқышқылды дәнекерді өзгерте отырып, ішек таяқшасының аминоқышқылдарының биосинтез жолына амал-шарғылар жасау арқылы изобутанол өндірісі үшін метаболикалық түрлендірілуі мүмкін екенін сәтті көрсетті. Сол метаболизмдік инжиниринг стратегиясын пайдалана отырып, біз целлюлолитикалық мезофилдің көмекшісі C.cellulolyticum kivd yqhD alsS ilvCD айқындалуы арқылы 660 мг/л изобутанол титріне қол жеткізе алдық. Біздің білуімізше, бұл тікелей целлюлозадан изобутанол өндірісінің алғашқы көрсетілімі. Бактериялардың май қышқылдарының биосинтезі ацетил-CoA-карбоксилаза (ACC) ацетил-CoA және көміртегі диоксидінен малонил-CoA синтезін катализдейтін бірінші жетілдірілген кезеңге жауапты фермент болып табылады. Малонил-CoA содан кейін малонил-CoA: ACP-трансацилазаның көмегімен майлы ацильді ақуыз-тасығышқа (ацил-ACP) қайта өңделеді. Содан кейін □-кетоацил-ACP-синтазаның қатысуымен көміртегі диоксидін ілеспелі босатумен, ACP-ацетилі мен АСФ-малонилін конденсациялап, ACP-ацетоацетилін алады. Содан кейін □-кетоацильді субстрат қалпына келтіру және гидратсыздандыру кезеңіне ұшырайды, бұл төрт көміртекті майлы ацил-ACP (бутирил-ACP) түзілуіне әкеледі. Бұл кезең май қышқылының тізбегіне екі көміртекті қосындылармен азонил-ACP конденсациясы арқылы жалғасады және 14-18 көміртекті майлы ацил-ACP соңғы өнімге әкеледі (сурет. 5.2).



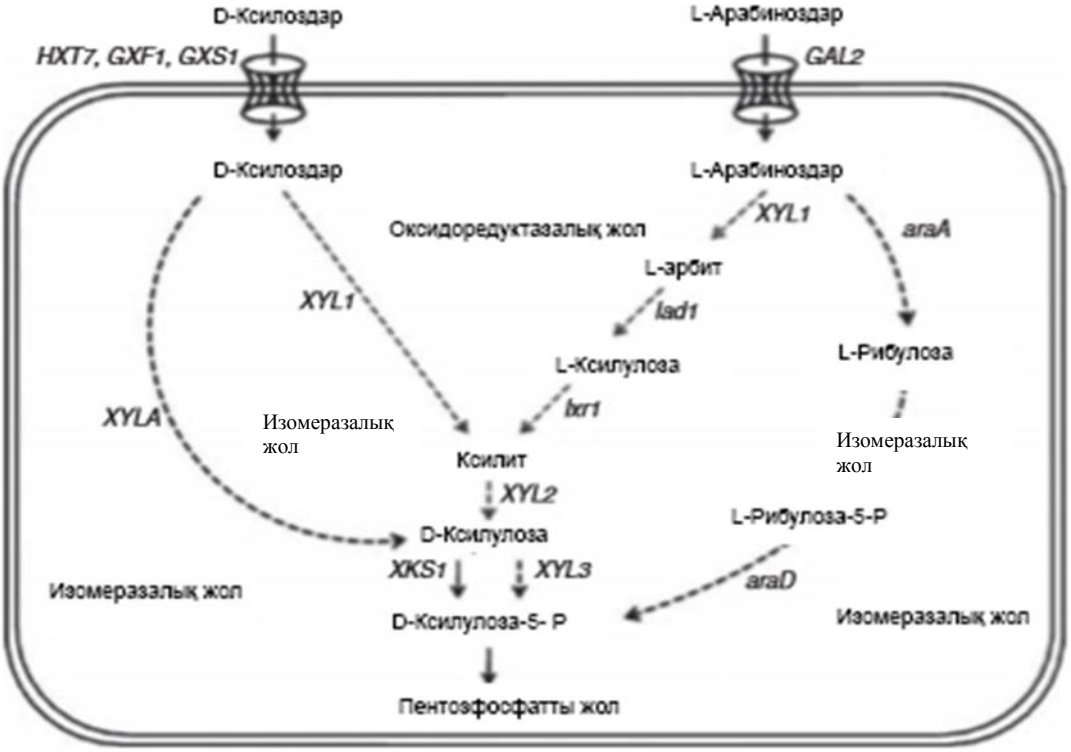
5.2 – сурет. Ішек таяқшасының май қышқылдарының табиғи жолы қара түске боялған. Ұзақ тізбекті алкендер биосинтезінің ұсынылған жолы қызыл түске боялған. Басқа туындыларды өндіруге арналған түрлендірілген жолдардың түстері әр түрлі [92].

E. Coli май қышқылдарының жолы фосфолипидтердің биосинтезімен тығыз байланысты және осы жолдың соңғы өнімі жасушалық жарғақшаны жасау үшін глицерол-3-фосфатацилтрансфераза арқылы глицерин туындыларына көшіріледі [91, 92]. Май қышқылдарының биосинтезі жасушаның қасиеттерінің күшінен энергетикалық қымбат және сондықтан қатаң реттеледі. Транскрипциялық және трансляциялық реттеу жол ферменттерінің болуын теңестіреді, ал ағынның реттелуі қоректік заттардың шектелуі жағдайында май қышқылдарының одан әрі қажетсіз биосинтезін болдырмайды.

5.5.2 Ашытқылар

Ашытқы-биоотын өндіру үшін пайдаланылған алғашқы микроағза. Көптеген ағзалар осы қантты табиғи түрлендіре алатынына қарамастан, ең жиі бөлінетін ағза – наубайхана ашытқысы (Saccharomyces cerevisiae). Генетикалық икемділік, кең өндірістік пайдалану және этанолды эндогенді өндіру қабілеті оны ашытқыларда пайдалануды ынталандырады [93], алайда наубайхана ашытқылары ксилоза мен арабиноздарды түрлендіру үшін өзгертілуі керек. Жолдарды түрлендірудің дәстүрлі тәсілдері ашытқылардағы ксилоза мен арабинозаның катаболизміне мүмкіндік берді, бірақ осы штаммдарды одан әрі оңтайландыру метаболизмдік инженерияның жаңа құралдары мен стратегияларын талап етеді. Атап айтқанда, жаңа тәсілдер молекулалық тасымалдау, катаболитке сезімталдық және жасушалық тұрақтылық сияқты метаболизмдік жолдарға әсер ететін қосымша жасушалық тетіктерді бағыттауға және пайдалануға тиіс. Тиімді оңтайландырылған штамм алу үшін бірнеше өзара тәуелді кезеңдерді түрлендіру үшін метаболизмдік инженерия құралдарын кеңейту қажет - біз оны "панметаболизмдік инженерия» тәсілі деп атаймыз. Катаболитке сезімталдықтың өзгеруі және биоотын шығаратын ағзаларға айтарлықтай әсер ету үшін, жасушалық тұрақтылықты арттыру үшін, соңғы серпілістерді ескеру үшін метаболизмдік инженерия әдістерін кеңейту керек. Түрлендіргеннен кейін, бұл құралдар ашытқы үшін көміртегі көзінің "портфолиосына" басқа субстраттарды қосуға мүмкіндік береді. Бір қызығы, S. cerevisiae гені болжамды метаболизмдік ксилоза арқылы кодталады, бірақ бұл гендердің айқындалу деңгейі көміртектің жалғыз көзі ретінде

ксилозаның өсуіне мүмкіндік беру үшін жиі тым төмен болады [94–96]. Соңғы жұмыс кейбір Saccharomyces штамдарының ксилитдегидрогеназа оксидоредуктазаның белсенді жолы арқылы жасырын жолы болуы мүмкін деп пайымдауға негіз береді [97] (5.3 – сурет). Осыған қарамастан, ашытқыларда ксилоза мен арабиноздарды қолданудың тиімді жолдары жоқ, сондықтан олар гетерологиялық толықтыруды немесе едәуір генетикалық түрлендіруді талап етеді.



5.3 – сурет. Сәтті экзогенді тасымалдау және метаболизмдік жолдар S.cerevisiae-де енгізілген. Ашытқыда пентозды қолдануды жақсарту туралы ақпарат (мәтінде сипатталғандай) осы сызбада көрсетілген. (A) бактериялық ксилозоизомераза жолы; (B) ксилозооксиредуктаза саңырауқұлақ жолы; (C) арабиноза оксиредуктаза саңырауқұлақ жолы; (D) арабиноза изомераза бактериялық жолы. Ферменттік кезеңді жүзеге асыру үшін қолданылатын гендер курсивпен бөлінген. Гетерологиялық кезеңдер нүктелі сызықтармен белгіленген [106].

Рекомбинантты ДНҚ технологиясының пайда болуы пентоздарды наубайхана ашытқыларына катаболизмдей отырып, пентоздың жаңа катаболизміне септігін тигізіп, гендерді табиғи ағзалардан тасымалдауға мүмкіндік берді [98–101]. Пентоз жолдарының екі түрі ашытқыда құрастырылған: оксидоредуктазалық және изомеразалық. Ксилоза сияқты, арабиноз да осы жолдардың әрқайсысы арқылы метаболизденуі мүмкін, дегенмен, арабинозаның ассимиляциясы екі жағдайда да қосымша кезеңдерді қамтиды [102]. Жолдың барлық мүмкін болатын төрт нұсқасы бұрын құрастырылды [102-105] және олардың барлығы D-ксилулозо немесе D-ксилулозо-5-фосфат (P) арқылы табиғи ашытқылардың метаболизміне қатысады. 5-P ксилулозға түрлендірілгеннен кейін, бұл қант табиғи пентозофосфат жолы (ПФЖ) арқылы одан әрі метаболизмге ұшырайды. Келесі бөлімдерде осы жолдарға қысқаша шолу беріледі. Молекулалық тасымалды инженериямен бірге олар төменде егжей-тегжейлі сипатталған панметаболизмдік инженерияның негізін құрайды.

5.5.3 Clostridium Cellulolyticum

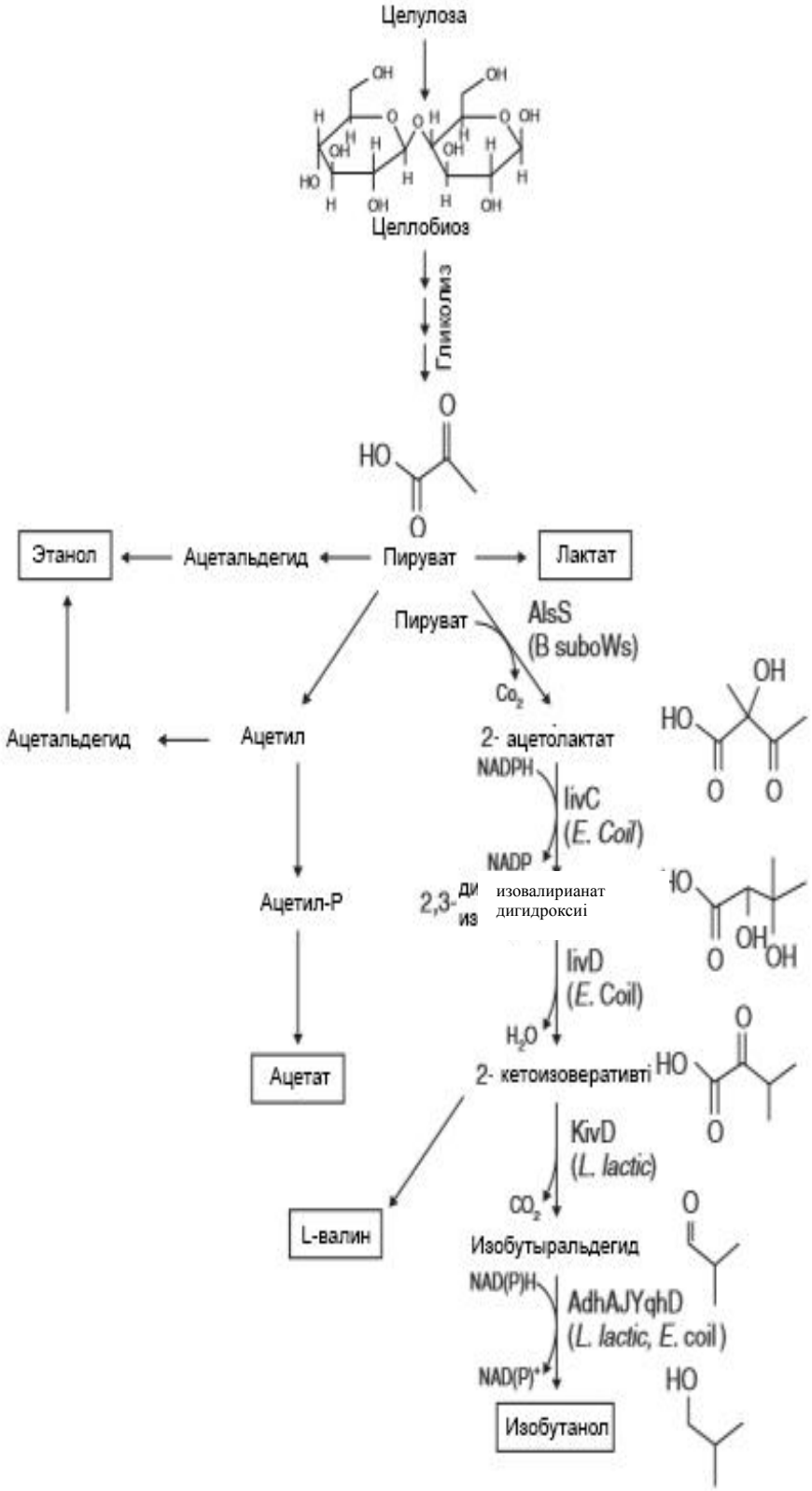
Бұл бөлімде изобутанол синтезі үшін Clostridium cellulolyticum штаммының метаболизмдік инженериясы сипатталған. Бұл стратегия иесінің табиғи целлюлолитикалық белсенділігін пайдалануға және аминқышқылдарының биосинтезіне негізделген және оны аралық 2-кетоқышқылдарды спирт синтезіне бағыттайды [107]. Табиғи целлюлолитикалық стратегияны қолданатын көптеген зерттеулер жылу сүйгіш, целлюлолитикалық Clostridium thermocellum-мен жүргізілді. Бұл штамм ерекше тартымды, себебі ол субстрат конверсиясының жоғары деңгейіне, ластанудың төмен тәуекеліне және өнімнің жоғары деңгейіне ықпал ететін жоғары температуралы

ферменттеу кезінде дами алады [108]. C. thermocellum әлеуетті тұрғыда ҚБҚ ағзасы болуы мүмкін болғанымен, трансформация тиімділігінің төмендігі және C. thermocellum-да бөтен ақуыздардың табысты артық айқындалуын көрсететін жарияланымдардың жоқтығы сияқты мәселелер изобутанол сияқты синтетикалық биоотын алу үшін осы ағзаның технологиялық ілгерілеуін едәуір қиындатады [109].

Биоотын өндіру тәсілдерінің бірі – алдымен тығыз байланысты, неғұрлым қолайлы ағзада метаболизмнің қалаған жолдарын орнату және оңтайландыру. Қандай гендерді артық айқындау, мутациялау және/немесе жою керектігі сияқты өзіне тән ерекшеліктерді анықтағаннан кейін, сол стратегияны C.thermocellum үшін бейімдеуге болады. Clostridium cellulolyticum, бастапқыда ыдыраған шөптен бөлінген [110], метаболизмдік инженерия бойынша осы бастапқы жұмысқа пайдалы кандидат болып табылады, себебі ол сондай-ақ 16s РНК филогенетикалық талдау негізінде Clostridium III тобының мүшесі болып табылады [111]. Басқа артықшылығы – оның мезофильді сипаты, ол оларды қоршаған жылу сүйгіш ақуыздардың гетерологиялық айқындалуымен байланысты. Сонымен қатар, C.cellulolyticum генмен (ГенБанкі, инвентар. NC_011898.1) және ол үшін ДНҚ-ны тасымалдаудың жақсы дамыған әдістері [112] және гендердің аса айқындалу әдістері бар [113]. Өзі ҚБҚ әлеуетті ағзасы бола отырып, Cellulolyticum C. thermocellum ұқсас целлюлозаны ғана емес, сондай-ақ ксилозаны, арабинозаны, фруктозаны, галактозаны, маннозаны және рибозаны қоса алғанда, гемицеллюлозаны ыдырату кезінде бөлінетін қосымша қантты пайдалана алады [114]. Бұрын C. cellulolyticum этанол өндірісін жақсарту үшін генетикалық тұрғыда түрлендірілген болатын [113]. Сол сияқты, ҚБҚ ағзасын құруға қатысты зерттеулердің көпшілігі этанол өндірісінде шоғырланған.

Осыған қарамастан, изобутанол сияқты жоғары спирттер (яғни екі көміртегі атомынан артық спирттер) бензинді алмастыру үшін ең жақсы кандидаттар болып табылады, өйткені оларда энергия тығыздығы, октандық саны және бензин қасиеттеріне ұқсас болып табылатын Рейд бу қысымы бар [115]. Изубутанолдың этанолдан айырмашылығы, ол бензинмен кез келген қатынаста немесе өзгеріссіз араласуы мүмкін, заманауи қозғалтқыштарды тәікелей қолданылуы мүмкін [116]. C.cellulolyticum, метаболизм көзқарасы тұрғысынан изобутанол өндірісі үшін өзгертілген. Валин биосинтезінің өзгертілген жолын пайдалана отырып, пируваттың изобутанолға түрлендірілуін басқаратын ферменттерді айқындау арқылы, біз кристалды целлюлозада өсетін C. cellulolyticum пайдалана отырып, 660 мг/л дейін изобутанол ала алдық. Атап айтқанда, біз осы микроағзаларды пайдалана отырып, кристалды целлюлозадан шамамен 660 мг/л изобутанолдың алғашқы өндірісін растадық [117].. Пируваттан изобутанол өнімін тікелей алу үшін B.subtilis - тен ацетолактатсинтазаны, ацетогидроксик қышқыл изомероредуктазасын, E.Coli – ден дигидроксик қышқылының дегидратазасын және кетоқышқылды декарбоксилазасын, Lactoccus lactis спиртінен дегидрогеназасын кодтайтын гендер pAT187 плазмидасының туындыларына клондалған (5.4 – суретін қараңыз) [118]. Бұл ерекше гендердің таңдалынып алынған себебі – бұл гендердің E.coli – де [119] және Synechococcus elongatus – те [120] изобутанолды өндіру үшін дәл сол гендердің қолданылуы. Гендердің әртүрлі комбинациялары тұрақты ферродоксинді (Fd) Clostridium pasteurianum жеделдеткішімен басқарылатын бірыңғай синтетикалық оперон түрінде клондалған. Изобутанол жолындағы алғашқы үш ферменттердің белсенділігі C.cellululolyticum-да alss немесе alsS ilvCD айқындайтын плазмиданы трансформациялау арқылы зерттелді. В то время как C. cellulolyticum был успешно трансформирован с помощью пустого вектора, но трансформанты C. cellulolyticum alsS или alsS ilvCD не были получены. C. cellulolyticum бос вектор арқылы сәтті трансформацияланғанда, C. cellulolyticum alsS немесе alsS ilvCD трансформанттары алынбаған болатын. Осындай нәтижелер бірнеше рет түрлендіруден кейін де байқалды. AlsS және alsS ilvCD трансформанттарының алынбауына байланысты, изобутанолдың толық жолы зерттелді. C. cellulolyticum трансформировали плазмидой, экспрессирующей alsS ilvCD kivd adhA. C. cellulolyticum – ді Alss ilvCD kivd adhA айқындауыш плазмидамен өзгертті. Трансформация пайда болған кезде плазмида дәйектілігінің растамасы alsS бірізділігінің өзгермеген түрінде анықталмаған аденинның жалғыз ендірмесінің б.т. 54 кезінде анықталғанын көрсетті, ATG үдерісі басталғаннан кейін. Бұл дара ендірме, оқу шеңберін жылжыта отырып, төмен тұрған мезгілсіз тоқтату – кодонының (TGA) және, 37 амин қышқылынан сіңірілген ақуыздың пайда болуына әкеледі. AlsS (* alsS) – ғы бұл кенет өзгеріс клондау үшін қолданылатын E.Coli штаммынан пайда болғаны анықталды. AlsS жүйелілігінде шеңбердің жылжу өзгерісі AlsS белсенділігіне тигізуі мүмкін әсерден қатты алаңдаушылық тудырды.

Осылайша, синтетикалық опероннан айқындалатын AlsS және басқа да ферменттердің белсенділігін анықтау үшін C.cellulolyticum штаммының лизатасында * alsS ilvCD kivd adhA айқындаушы ферменттік талдаулар жүргізілді.



5.4 - сурет. C. cellulolyticum – да изобутанолды өндіру жолы [117].

Күтпеген жерден AlsS талдау үшін * alsS ilvCD kivd adhA лизаттары 282 нмоль / мин мг белсенділігін көрсетеді, бұл вектормен өзгертілген штамммен көрсетілген 11 нмоль / мин мг қарағанда айтарлықтай жоғары болды.

5.6 Қорытынды

Лигноцеллюлоза биомассасы болашақта биоотын өндірісіне экологиялық тұрақты балама ретінде айтарлықтай әлеуетке ие. Биоотын экологиялық таза және жаңартылатын болғандықтан, ол қазіргі заманғы қозғалтқыштар мен инфрақұрылымдарға тікелей түсіп, бензинді, дизель отынын және галлон үшін галлон есебінде авиа отынын ығыстыра алады. Қазіргі заманғы технологиялар дәуірінде геномдық, транскриптомдық және метаболизмдік техника сияқты ғылымды дамытудағы әртүрлі кезеңдер сөзсіз тауашадан орын алып, түрлі микроағзалардан биоотын өндірісі туралы терең ақпарат береді. Олар лигноцеллюлоза биомассасын биоотынға тиімді айналдыра алады және табиғи биоалуантүрлілікті зерттеу микроағзалардың жаңа түрлерін анықтау және жақсарту үшін болашағы бар стратегия болып табылады. Дегенмен, кейбір мәселелер лигноцеллюлозаларды өндіру, жинау және қайта өңдеу аспектілерінде әлі де бар және олар табыстылыққа қол жеткізу үшін шешілуі тиіс. Осы проблемаларды еңсеру үшін түрлі көптеген рекомбинатты инженерлік құралдар штаммды оңтайландыру процесіне ықпал ете отырып, қажетті отын сұрыптарын өндіру үшін жаңа мутанттар мен жаңа метаболизмдік жолдардың сипаттамасын қолдайтын болады. Метаболизмдік үлгілерді жетілдіру жасушалардың физиологиялық мінез-құлқын жақсы сипаттауды және генетикалық өзгертулер мен одан әрі метаболизмдік инженерияға арналған мақсаттарды жылдам сәйкестендіруді қамтамасыз етеді. Осылайша, барлығы жаңа, жаһандық және жасушалық инженерлік құралдарды қамтитын панметаболизмдік инженерия жағына қарай жүйенің өзгеруіне дайын.

5.6.1 Биоотын өндірісін жақсарту бойынша зерттеу салалары

Қазіргі уақытта биоотын өндірісін тиімді ету үшін микробиологтар бірнеше салалар қатарында жұмыс істейді. Ол қамтиды:

Целлюлозаны ашытатын қантқа дейін ыдыратын микробты целлюлаза өндірісін ұлғайту

Биоэтанол өндірісін арттыру үшін алкогольдің жоғары шоғырлануына төтеп бере алатын ашытқы әзірлеу.

Биоэтанолдың шығуын арттыру мақсатында қантты неғұрлым тиімді ашыту үшін микроағзалардың генетикалық өзгеруі

Биоэтанолға балама ретінде қантты биобутанолға айналдыратын микробтық штаммдарды оңтайландыру

Биодизель өндіру үшін жақсы бейімделген майлардың жоғары шығымы бар балдырларды іздеу

Қолданылған әдебиеттер:

BP. Әлемдік энергетика туралы BP статистикалық шолуы; 2009.

С. Жилль және басқалар, Онлайн өсімдік жасушасы, 2011; DOI: 10,1105 / tpc.111.091728

О.Х. Санчес және К.А. Кардона, Биоресурстар технологиясы, 99-том, No. 13, 5270–5295 беттер, 2008.

Альварадо-Моралес және басқалар, Химиялық-технологиялық зерттеулер мен талдамалар, 87-том, № 9A, 1171-1183 беттер, 2009.

Б. Бремер, Р. М. Бум және Дж. Сандерс, Химиялық-технологиялық зерттеулер мен талдамалар, 87-том, № 9A, 1103–1119 беттер, 2009.

С. Гонсалес-Гарсия және басқалар, Жаңартылатын және тұрақты энергетикаға шолулар, 13- том, № 9, 2613-2620 беттер, 2009.

Р. Р. Сингхания, Б. Парамесваран және А. Пандей, Өсімдіктерден алынатын биоотын жөніндегі анықтамалық, CRC Press, 2009.

С.И.Муссатто және басқалар, Биотехнологияның жетістіктері, No. 6 - том, 1873–1899 беттер, 2010.

П. Санниграни, Й. Пу және А. Рагаускас, Экологиялық тұрақтылық туралы жалпы қабылданған пікір, 2- том, № 5–6, 383–393 беттер, 2010.

Я.Плейсс, Қолданбалы микробиологиялық биотехнология, 73 (4)- том, 735–739 беттер, 2006.

С.К. Ли және басқалар. Биотехнологиядағы жалпы қабылданған пікір, 19- том (6), 556–563 беттер, 2008.

Дж.Э. Бейли, Ғылым, 252 (5013) том, 1668–1675 беттер, 1991.

Дж.Д. Кизлинг және Х. Чоу, Табиғи биотехнология, 26 (3) - том, 298–299 беттер, 2008.

Г. Стефанополос, Метаболизмдік инженерия, 10 (6)- том, 293–294 беттер, 2008.

А. Мухопадхяй және басқалар Биотехнологиядағы жалпы қабылданған пікір. 19 (3), 228–234 беттер, 2008.

М. Родригес-Мойя және Р. Гонсалес, Биоотын, 2010, doi: 10.4155 / BFS.10.5.

П.К. Халленбек, Дж.Р. Бенеманн, Сутегі энергетикасының халықаралық журналы, 27-том, 1185–1193 беттер, 2002.

П.К. Халленбек және басқалар, Химиядағы жетістіктер, Дж.К. Тэйлор, редактор, 6- том, 125– 154 беттер, 2011.

Т.Кескин, М. Або-Хашеш және П.К. Халленбек, Биоресурстар технологиясы, 102- том, 8557–8568 беттер, 2011.

А. Адесси, Р. Де Филиппис, Ростоқ, Нью-Йорк, 53–75 беттер, 2012.

Х. Шепенс, Еуропабио. Лион 2003.

Д. Рутц және Р. Янссен, Биоотын технологиялары жөніндегі нұсқаулық, Жаңартылатын энергия Мюнхен, Германия, 2008.

http://www.eia.gov/dnav/pet/pet_move_imp_dc_NUS-Z00_mbblpd_a. htm

А.М.Р.Б. Хавьер және басқалар, Биоресурстар технологиясы, 101- том, No. 8, ISSN 0960–8524 (print) | 1873–2976 беттер (electronic), 2012.

О.Х. Санчес және К.А. Кардона, Биоресурстар технологиясы, 99(13)- том, 5270– 5295 беттер, 2008.

Й.Х.П. Жан, өнеркәсіптік микробиология мен биотехнология журналы, 35- том, No. 5, 367–375 беттер, 2008.

Г. Бокински және басқалар, Ұлттық Ғылым академиясының еңбектері, 2011.

Р. Шривастава, Г. П. Кумар және К. К. Шривастава, Ген, 164- том, 185–186 беттер, 1995.

Дж.С. Йу және басқалар, Микробиология журналы, 42- том, 205-210 беттер, 2004.

Н.Брестик-Гоачет және басқалар, Жалпы микробиология журналы, 135- том, 893–902 беттер, 1989.

М. Монируззаман және басқалар, Бүкіләлемдік микробиология және биотехнология журналы, 13-том, 341–346 беттер, 1997.

Д.К. ла Гранж, Р. Ден Хаан және В.Х. ванн Зиль, Қолданбалы микробиология мен биохтенгология, 87- том, 1195–1208 беттер, 2010.

С.Л. Цай және басқалар, Қолданбалы жәнеэкологиялық микробиология, 75- том, 6087–6093 беттер, 2009.

С. Ли, Дж.К. Венг, К. Чапль, Өсімдік J, 54- том, 569–581 беттер, 2008.

Х. Хисано, Р. Нанда Кумар және З. Й. Ван, Зертханалық жағдайдағы жасушалық және эксперименттік биология, 45 - том, 306–313 беттер, 2009.

М.Х. Штудер және басқалар, Биотехнология және биоинженерия, 105-том, 231–238 беттер, 2010.

Е. Хардиман және басқалар, Қолданбалы биохимия және биотехнология, 161- том, 301–312 беттер,

2010.
Й.К. Ли, Д.К. Ирвин және Д.Б. Уилсон, Қолданбалы экологиялық микробиология, 76--том, 2582–2588 беттер, 2010.
Л.Р. Линд және басқалар, Табиғи биотехнология, 26-том, 169–172 беттер, 2008.
А. Аристиду және М. Пенттила. Биотехнологиядағы жалпы қабылданған пікір, 11 (2)- том, 187–198 беттер, 2000.
Я. Зальдивар, Я. Нильсон және Л. Ольсон, Қолданбалы микробиология және биотехнология, 56-том (1–2), 17–34 беттер, 2001.
Л.О. Инграм және басқалар, Биотехнология және биоинженерия, 58-том (2–3), 204–214 беттер, 1998.
С. Остергаард, Л. Ольсон және Я. Нильсон, Микробиология және молекулалық биология бойынша шолулар, 64- том (1), 34–50 беттер, 2000.
М. Куйпер және басқалар, ФЕМО ашытқыларын зерттеу, 4- том (6), 655–664 беттер, 2004.
Л.О. Инграм және басқалар, Биотехнология және биоинженерия, 58-том (2–3), 204–214 беттер, 1998.
Э. Невуа, Микробиология және молекулалық биология бойынша шолулар, 72-том (3), 379–412 беттер, 2008.
А. Мацушика және басқалар, Қолданбалы микробиология және биотехнология, 84-том (1), 37–53 беттер, 2009.
М. Чжан және басқалар, Ғылым, 267-том (5195), 240–243 беттер, 1995.
Дж. С. Джонсон, Биомассадан алынатын этанолды бағалау технологиясы: көп мақсатты, белгісіздік жағдайындағы өмірлік циклдің тәсілі. В: Джонсон, J.C. (ред.), Химиялық технология. МТИ, Кэмбридж, МА, 280 бет, 2006.
Дж. Карпер, Химия және физика CRC анықтамасы. Кітапханалық журнал, 124-том (10), 192 + бет, 1999.
Т.К. Эзеджи және басқалар, Биотехнологиядағы жалпы қабылданған пікір, 18-том, 220–227 беттер, 2007b.
С. Лью және басқалар, Биотехнологияның ілгерілеуі, 22-том, 1265–1275 беттер, 2006.
А.М. Санчес және басқалар, Биотехнология журналы, 117-том, 395–405 беттер, 2005.
Д. Т. Джонс және Д. Р. Вудс, Микробиологиядағы шолулар, 50-том (4), 484–524 беттер, 1986.
Д.Р. Нильсон және басқалар, Метаболизмдік инженерия, 11-том (4–5), 262–273 беттер, 2009.
Дж. М. Кломбург және Р. Гонсалес, Қолданбалы микробиология және биотехнология, 2010.
С.Ацуми және басқалар, Метаболизмдік инженерия, 10- том (6), 305–311 беттер, 2008.
М. Инуи және басқалар, Қолданбалы микробиология және биотехнология, 77-том (6), 1305–1316 беттер, 2008.
Е.Дж. Стин және басқалар, Микробиологиялық жасушалар фабрикалары, 7-том. 8-бет, 2008.
С. Ацуми және басқалары, Метаболизмдік инженерия, 2008.
Й. Жанг және басқалары, Биоресурстар технологиясы, 89-том, 1–16 беттер, 2003.
П. Маки-Арвела және басқалар, Энергетикалық отын, 21-том, 30–41 беттер, 2007.
Й. Кристи, Биотехнологияның жетістіктері, 25-том, 294–306 беттер, 2007.
Б. Ханкамер және басқалар, Өсімдіктер физиологиясы, 131-том, 10–21 беттер, 2007.
Т.А. Вёлкер және Г.М. Дэвис, Бактериология журналы, 176-том, 7320- 7327 беттер, 1994.
Е. М. Грима және басқалар, Биотехнологияның жетістіктері, 20-том, 491-515 беттер, 2003.
Д.К. Ро және басқалар, Табиғат, 440-том, 940–943 беттер, 2006.
Дж. Кломбург, Р. Гонсалес, Қолданбалы микробиология және биотехнология, 86-том, 419-434 беттер, 2010.
Т. Лью және басқалар, Метаболизмдік инженерия, 12-том, 378-386 беттер, 2010.
Л. Кац, Дюпон экологиялық таза 1,3-пропандиолды жетілдірді (PDO), 2007.
М. Р. Коннор және С. Ацуми, Биомедицина және биотехнология журналы, 2010.
П. Хандке және басқалар, Метаболизмдік инженерия, 13-том, 28-37 беттер, 2011.
С. Лу, Биотехнология жетістіктері, 28-том, 742–746 беттер, 2010.
Л.П. Йомано, С.В. Йорк және Л.О. Инграм, Өнеркәсіптік микробиология және биотехнология журналы, 20-том, 132-138 беттер, 1998.
М. Жанг и др., Наука, том 267 стр. 240-243, 1995.
Х. Лью және басқалар, Генетикалық түрлендірілген цианобактериялар өндірісіндегі май қышқылдары. Ұлттық ғылым академиясының еңбектері.
Н. Тан және басқалар, Метаболизмдік инженерия, 13-том, 169-176 беттер, 2011.
Дж. Жоу және Й. Ли, Про Протеин және жасуша, 1-том, 207–210 беттер, 2010.
М.М. Джуниор және басқалар, Сыра қайнату институтының журналы, 115-том, 191-197 беттер, 2009.

С.А. Мазияр, Африкалық биотехнология журналы, 9-том, 2906-2912 беттер, 2010.
М. Эргун, С.Ф. Мутлу, Г. Гюрель, Химиялық технология және биотехнология журналы, 68-том, 147-150 беттер, 1997.
Дж.П. Мэйе, Отын этанолын өндіруде құлмақ қышқылдарын пайдалану. АҚШ патенті. Патент US2006263484, 2006.
С. Николич және басқалар, Тамақ өнімдерінің технологиясы және биотехнология, 47-том, 83-89 беттер, 2009.
Л.Р. Линд және басқалар, Биотехнологиядағы жалпы қабылданған пікір, 16-том, 577–583 беттер, 2005.
А.Л. Димейн, М. Ньюкомб, Дж.Х.Д. Ву, Микробиология және молекулалық биология шолулары, 69-том, 124–154 беттер, 2005.
С.Х. Кришна, Т.Дж. Редди және Г.В. Чоудары, Биоресурстар технологиясы, 77-том, 193–196 беттер, 2001.
С.Б. Робертс және басқалар. BMC жүйелік биологиясы, 4-том, 31-бет.
С.А. Трипати және басқалар, Қолданбалы және экологиялық микробиология, 2010.
Т.И. Уильямс және басқалар. Қолданбалы микробиология және биотехнология, 74-том, 422–432 беттер, 2007.
К. Су және басқалар, Биоресурстар технологиясы, 101-том, 9560–9569 беттер, 2010.
К. Магнусон және басқалар, Микробиология және молекулалық биология шолулары, 57-том, 522–542 беттер, 1993.
Ф. Жанг және басқалар, Биотехнологиядағы жалпы қабылданған пікір, 22-том, 775–783 беттер, 2011.
Н. Хо, З. Чен және А. Брейнард, Қолданбалы экологиялық микробиология, 64-том, 1852–1859 беттер, 1998.
П. Ричард, М.Х. Тойвари және М. Пенттила, ФЕБО хабарламалары, 457-том (1), 135– 138 беттер, 1999.
К. Трафф, Л. Йонсон және Б. Хан-Хагердаль, Ашытқылар, 19-том, 1233–1241 беттер, 2002.
П. Ричард, М.Х. Тойвари және М. Пенттила, ФЕМО хабарлары, 190-том (1), 39–43 беттер, 2000.
Дж. В. Венгер, К. Шварц, Г. Шерлок, PLoS Genetics журналы, 6-том (5), E1000942 бет.
А. Мацушика және басқалар. Қолданбалы микробиология және биотехнология, 84 –том (1), 37–53 беттер, 2009.
А. ванн Марис және басқалар, Биохимиялық инженерия / биотехнология саласындағы жетістіктер, 179–204 беттер, 2007 ж.
Т.У. Джеффрис, Биотехнологиядағы жалпы қабылданған пікір, 17-том (3), 320–326 беттер, 2006.
Б. Хан-Хагердал және басқалар, Биохимиялық инженерия саласындағы жетістіктер / Биотехнология, 108-том, 147–177 беттер, 2007.
П. Ричард және басқалар, ФЕМО ашытқыларын зерттеу, 3-том (2), 185–189 беттер, 2003.
П. Коттер және басқалар, Ағымдағы генетика, 18-том (6), 493–500 беттер, 1990.
М. Вальфридссон және басқалар, Қолданбалы және экологиялық микробиология, 62-том (12), 4648–4651 беттер, 1996.
Дж. Беккер және Э. Боулс. Қолданбалы және экологиялық микробиология, 69-том (7), 4144–4150 беттер, 2003.
Эрик Янг, Сун-Ми Ли және Хал Альпер, Биоотынға арналған биотехнология, 3-том, 24-бет, 2010.
Венди Хигашиде және басқалар, Қолданбалы және экологиялық микробиология, 2727–2733 беттер, 2011.
Л. Линд, Лигноцеллюлоза материалдарында, 1–52 беттер, 38-том, 1989.
М.В. Тюрин, С.Г. Десаи және Л.Р. Линд, Қолданбалы және экологиялық микробиология, 70-том, 883–890 беттер, 2004.
Х. Петидеманж және басқалар, Жүйелі бактериологияның халықаралық журналы, 34-том, 155–159 беттер, 1984.
М.Д. Коллинс және басқалар, Жүйелі бактериологияның халықаралық журналы, 44-том, 812–826 беттер, 1994.
К. Тардиф және басқалар, Өнеркәсіптік микробиология және биотехнология журналы, 27-том, 271–274 беттер, 2001.
Е. Гэдон, М. Десво және Х. Петидеманж, Қолданбалы және экологиялық микробиология, 68-том, 53–58 беттер, 2002.
К.М. Гоуэн және С.С. Фонг, Химия және биоалуантүрлілік, 7-том, 1086–1097 беттер, 2010.
Р. Касконе, Химиялық технологияның ілгерілеуі, 104-том, S4–S9 беттер, 2008.

П. Дюрре, Биотехнология журналы, 2-том, 1525–1534 беттер, 2007.
Венди Хигашид және басқалар, Қолданбалы және экологиялық микробиология, 2727–2733 беттер, 2011.
П. Трю-Суо және басқалар, ФЕМО туралы хабарламалар, 48-том, 289–294 беттер, 1987.
С. Ацуми, Т. Ханай және Дж.К. Лиао, Табиғат, 451-том, 86–89 беттер, 2008.
С. Ацуми, В. Хигашиде және Дж.К. Лиао, Табиғи биотехнология, 27-том, 1177–1180 беттер, 2009.

6 Биоотынның микробиологиялық өндірісі

*А.С.Панвар, Дж. Джунгран және Г.К.Джоши **
Биотехнология факультеті, Х.Н.Б. Гархвала атындағы университет, Шринагар (Гархвал), Уттаракханд, Үндістан

Қысқаша мазмұны

Энергияға деген ағымдағы сұранысты қанағаттандыру үшін энергия көздері тез таусылады. Сонымен қатар, оларды тұрақты пайдалану түрлі экологиялық қауіп-қатерлерді туғызатынына байланысты жаһандық мәселе болып саналады. Балама ретінде биоотын мұнайдан дәстүрлі отынды алмастыруға қабілетті жаңартылатын, тұрақты, тиімді, табысты және экологиялық таза отын ретінде қарастырылады. Микроағзалар олардың әдеттегіден тыс метаболизмдік мүмкіндіктерінің әмбебаптығы арқасында биоотынның көптеген түрлерін өндіруде маңызды рөл атқарады. Микробиологиялық биоотын өндірісінің қолданыстағы үдерістерін "күйге дәл келтіру" мүмкіндігі, сондай-ақ пайдасыз материалдар мен жанама өнімдерді тиімді пайдалануға мүмкіндік беретін өзгертілген түрлерді әзірлеу микробиологиялық биоотынды зерттеу үшін тартымды етеді. Бұл тарауда биоотынның бес маңызды түрінде биомассаны түрлендірудегі микроағзалардың рөлі сипатталады.

***Түйін сөздер*:** биоотын, биомасса, жаңартылатын көздер, экологиялық таза, генетикалық түрлендірілген түрлер.

6.1 Кіріспе

Адамзат өмір сүрген сәттен бастап ағаш, жел диірмен, су көтеру дөңгелектері және жылқы мен өгіздер сияқты жаңартылатын энергия көздеріне сүйенген. Жаңа энергетикалық ресурстарды әзірлеу революцияның басты қозғаушы күші болды.

Соңғы екі ғасыр бойы қазбалы отын әрбір өнеркәсіптік сектордағы негізгі энергия көзі болды. Бүкіл әлем бойынша тасымалдау қазбалы отынды пайдалануға байланысты және онсыз бүкіл әлем тоқтайды. Қазбалы отынды қарқынды пайдаланудың өз бағасы бар. Біріншіден, табиғи ресурстар тез таусылып, энергияның қазіргі қажеттілігін тек бірнеше онжылдықтарда ғана қанағаттандыра алады. Екіншіден, олардың өсуі әртүрлі улы заттардың шығарылуына және жиналуына алып келді, бұл климаттың өзгеруіне, мұздықтардың ауытқуына, теңіз деңгейінің артуына, биоәртүрліліктің жоғалуына және т. б. кері әсерін тигізді. Бұл шығарынды деңгейі аз баламалы, жаңартылатын, тұрақты, тиімді және үнемді энергия көздері. Басқа баламалы энергия көздерінің ішінде биоотын энергияға деген әлемдік сұранысты едәуір дәрежеде қанағаттандыра алатын стратегиялық маңызды тұрақты энергия көздерінің бірі ретінде қарастырылады. Биоотын – олар өндіретін тірі ағзалар немесе қалдықтардан өндірілетін жаңартылатын сұйық немесе газ тәрізді отын. Биоэнергияны тиімді конверсиялауға арналған биоотынды пайдаланудың елеулі және өсіп келе жатқан үрдісі бар. Осы мақсатта биоотынның бірқатар түрлері пайдаланылады. Дамушы және өнеркәсіптік дамыған елдер қауіпсіздік, экологиялық мәселелер, шетел валютасындағы жинақтар және аграрлық сектормен байланысты әлеуметтік-экономикалық мәселелер сияқты әртүрлі факторларды ескере отырып, биоотынды тиісті технология ретінде қарастырады. Биоотынның жеңіл қол жетімділікті, экологиялық таза жануды, биоәртүрлілікті және орнықтылықты қоса алғанда, бірқатар артықшылықтары бар. Шикі мұнай бағасының өсуін және мұнай өндіруші елдердегі өсіп келе жатқан саяси тұрақсыздықты ескере отырып, биоотын саласындағы әзірлемелердің маңызы аса зор. Мұнайда оттегінің толық болмауымен салыстыра отырып, биоотында оттегі деңгейі 10% - дан 45% - ға дейін, бұл биоотынның химиялық қасиеттерін мұнаймен мүлдем сәйкес келмейтін етеді [1]. Көптеген елдерде биоотын жылу мен энергия өндіру үшін кеңінен қолданылады. Әртүрлі елдерде орналасқан жеріне, шикізатына және басқа да бірқатар факторларға байланысты өндірістің құны әртүрлі биоотынды енгізу бойынша әртүрлі шаралар қабылданды. Сонымен қатар, саяси бағдарламалар мен экологиялық ойлар биоотынды пайдалануда рөл атқарады. Өсімдік биомассасы әртүрлі типтегі биоотынға термохимиялық жолдардың көмегімен тиімді түрлендірілуі мүмкін қосылыстарға бай энергияның кең таралған және жаңартылатын көзі болып табылады. Ферменттеу үдерісінде микроағзалар шикізаттың түрлі түрлерін спирт, бутанол және т. б. сияқты биоотынға айналдыруы мүмкін. Соңғы жылдары микроағзалар, атап айтқанда микробалдырлар өте жақсы биоотын ретінде пайдалану үшін қайта

өңделуі мүмкін әртүрлі липидтер түрінде көміртекті сіңіреді деп баяндалды. Биоотынның көптеген түрлерін өндіруге байланысты негізгі мәселелерінің бірі бұрынғысынша химиялық конверсияға немесе микроағзаларды пайдалануға негізделген неғұрлым күрделі технологияларды әзірлеу жолымен барынша азайтуға болатын өндірістік шығындар болып табылады.

6.2 Микроағзалар өндіретін биоотын түрлері

Микроағзалар шикізаттың көміртекті заттарын этанол, бутанол және т. б. сияқты биоотынға түрлендіре алады. Өсімдік қалдықтары – осындай түрлендіру үшін шикізат болатын тамаша материал. Биоотын өндірісінің жалпы схемасы 6.1 –суретте көрсетілген. Бірінші кезеңде күрделі шикізат қарапайым қантқа немесе химиялық заттарға немесе ыдырататын құпиялайтын ферменттер микробтардың көмегімен түрлендіріледі. Қарапайым қант содан кейін микробтық ферменттеу арқылы биоотынға айналады. Биоотынның келесі түрлері 6.1 – кестеде келтірілген микроағзалардың қатысуымен жүргізілуі мүмкін.



6.1 - сурет. Биоотын өндірісі схемасын ферменттеудің жалпы схемасы.

6.1 – кесте. Биоотын өндірісіне арналған микроағзалар және олардың субстраттары.

Бактериалық штамм	Субстрат	Өнім
Clostridium thermocellum	Целлюлозаға бай көздер	Биогаз [2]
Slackia heliotrinireducens	Целлюлоза, органикалық материал	Биогаз [2]
Carboxydothermushydrogenoformans	Органикалық қышқылдар	Биогаз [2]
Methanosarcina barkeri	Ұшпа органикалық қышқылдар, CO2 and H2	Биогаз [2]
Methanoculleus marisnigri,	Ұшпа органикалық қышқылдар, CO2 and H2	Биогаз [2]
Saccharomyces ceveresiae	Апельсин қабығының қалдықтары (қант)	Биоэтанол [3]
Staphylococcus warneri	Пальма майы	Биодизель [4]
Candida rugosa	Пальма майы	Биодизель [4]
Fusarium solani	Пальма майы	Биодизель [4]
Clostridium cellulolyticum	Целлюлозаның түп негізі	Биоэтанол [5]
Lactobacillus casei	Целлюлозаның түп негізі	Биоэтанол [5]
Zymomonas mobilis	Глюкоза мен фруктоза	Биоэтанол [6]
Plchia stipitis NRRL Y-7124	Бидай сабаны	Биоэтанол [7]
Klebsiella oxytoca M5A1 (pLOI555)	Целлюлозаның түп негізі	Биоэтанол [8]
Clostridium acetobutylicum.	Сабан, жапырақтар, шөп, бүлінген дән мен жемістер және т.б.	Биоэтанол [9]
Enterobacter Aerogenes HU-101	Тазартылмаған глицерин	Сутек [10]
Caldicellulosiruptor saccharolyticus	Көмірсуларға бай көз	Сутек [11]
Бактериалдық штамм	Субстрат	Өнім
Thermotoga elfii	Көмірсуларға бай көз	Сутек [11]
Caldicellulosiruptor owensensis	Көмірсуларға бай көздер	Сутек [12]
Thermoanaerobacter ethanolicus	Көмірсуларға бай көздер	Биоэтанол [13]

6.2.1 Биоэтанол

Алкоголь отынын мұнай емес, биологиялық көздерден алады. Олар биологиялық көздерден шығатындықтан, оларды кейде биоспирттер деп атайды. Биомассадан гидролиз жолымен алынған этанол немесе этил спирті биоэтанол деп аталады. Биоэтанол бензинмен бірге автомобильдердің іштен жану қозғалтқыштары үшін отын ретінде пайдаланылуы мүмкін. 5% дейінгі шоғырланудағы биоэтанолды қозғалтқышты түрлендірусіз бензинге қосуға болады. Рұқсат етілген қоспадағы биоэтанолдың шоғырлануы түрлендірілген қозғалтқыштар үшін 85% - ға дейін болуы мүмкін. Этанол мен бензин қоспасынан жасалған отында тек бензин отынына қарағанда күкірттің аз мөлшері бар. Бұл күкірт оксиді, қышқылданған жаңбыр мен канцерогеннің негізгі компоненті шығарындыларының төмендеуіне әкеледі. Қант қамысы, бидай және жүгері сияқты дақылдар биоэтанол өндіру үшін пайдалануға болатын табиғи биоресурстардың ең маңызды түрлері болып табылады. Өсімдік материалында әртүрлі химиялық және биохимиялық әдістермен этанолға түрлендірілуі мүмкін жалпы формула $(CH_2O)N$ көмірсулардың көп мөлшері бар. Биоотын түрінде алынатын этанолдың көп бөлігі қанттан немесе крахмалдан жасалады. Қант қамысы, қант қызылшасы және құмай биоэтанол өндірісі үшін шикізат ретінде пайдаланылатын кәдімгі дақылдар болып табылады, ал крахмал шикізаты жүгері, бидай және маниокты қамтиды. Өсімдік целлюлозасы кейіннен биоэтанол өндіру үшін қант өндіру үшін шикізат ретінде де пайдаланылуы мүмкін. Алайда, күрделі құрылым салдарынан целлюлозаны қарапайым қантқа деполимерлеу қиын. Екінші жағынан, гемицеллюлоздар ксилоз және пентоз сияқты қант құрауыштарына оңай ыдырайды,бірақ кейінгі ферменттеу үдерісі қиын, өйткені бұл үшін этанолға дейін 5-көміртегі қанттарын ашытуға қабілетті жоғары тиімді микроағзалар қажет. Лигниннің өзін отын ретінде пайдалануға болса да, ол іс жүзінде ферменттелмейді. Өсімдік шикізатынан биоэтанол өндіру үш кезеңде жүзеге асырылады. Бірінші кезеңде химиялық әдістерді пайдалана отырып өсімдік материалын алдын ала өңдеу жүргізіледі: бумен өңдеу, талшықтарды аммиакпен өңдеу, CO_2 өңдеу, қышқыл немесе сілтілі гидролиз. Әдетте бұл химиялық өңдеу жоғары температура және т. б. сияқты төтенше жағдайларда қолданылады. Гидролитикалық ферменттермен катализделетін биохимиялық гидролиз қолайлы балама болып табылады. Келесі кезеңде өсімдік материалындағы көмірсуларды қанттандыру үдерісі арқылы қарапайым қантқа түрлендіруге болады. Целлюлаза сияқты ферменттер қарапайым қантқа целлюлозаны қанықтыру үшін қолданылады. Целлюлоза гидролизінің тиімділігі кеуектілігіне, кристалдылығына және лигнин мен гемицеллюлозаның болуына байланысты. Лигнин және гемицеллюлоза целлюлазаға теріс әсер етеді, оның субстраты үшін ферменттің қолжетімділігін азайтады. Осылайша, гидролиз үдерісін лигнин мен гемицеллюлозаны алып тастау, целлюлоза кристалдылығын төмендету және алдын ала өңдеу үдерісінде кеуектілікті арттыру арқылы айтарлықтай жақсартуға болады [14]. Ферменттеу қанттың оттегі жоқ болғанда микроағзалардың әсерінен спиртке айналған кездегі соңғы кезеңі болып табылады. Алынған биоэтанолды сүзу арқылы тазалауға болады. Ашытқы – әдетте спиртті ашыту үшін қолданылатын микроағза. Ол қантты глюкоза мен фруктозаға айналдыратын инвертазаны бөледі. Бұл жаңа қосылыстар ашытқыда болатын "зимаза" деп аталатын басқа ферменттің көмегімен этанолға айналады. Биомассаның кез келген нақты түрінің қантқа айырбасталуы ферменттеу үшін бастапқы шикізат ретінде оның құндылығын анықтайды.

6.2.1.1 Биоэтанол өндірісіне қатысатын микроорганизмдер

Этанол фармацевтика, химия және тамақ өнеркәсібінде әр түрлі мақсаттарға кеңінен қолданылады. Өнеркәсіптегі этанол өндірісінің шамамен 80% - ы ферменттеу жолымен жүзеге асырылады. Микроағзалардың әртүрлі түрлері биоэтанол өндірісі үшін пайдаланылатын шикізатқа байланысты пайдаланылуы мүмкін. Ашытқы әдетте биоэтанолды өнеркәсіптік өндіру үшін қолайлы микроағзалар болып табылады, бұл үшін Saccharomyces ceveresia бүкіл әлемде сатылады. Этанолды өндірумен байланысты жылу сүйгіштердің кейбірі hermosaccharolyticum және Thermoanaerobacter ethanolicus клостридиялары деп хабарланды. Олар пентозаны және гексозаны субстрат ретінде пайдаланғаны дұрыс. Этанолдың ең жоғары шығуы (тұтынылатын глюкоза мольына 1,9 моль) Thermoanaerobacter ethanolicus жылу сүйгіш бактерияларында байқалады [15]. Биоэтанолды өндіру үшін жоғары өсу жылдамдығы мен субстраттардың кең спектрін пайдаланудың артықшылықтары ұсынылады. Сонымен қатар, көптеген жылу сүйгіштер мезофилдермен салыстырғанда жағымсыз соңғы өнімдердің аз түрлерін шығарады. Мұндай Trichoderma reesei және Aspergillus niger сияқты саңырауқұлақтар этанол өндіру үшін қант қамысы күнжарасында целлюлозаны өте жақсы түрлендіре алатын целлюлаза ферментін өндіреді. Тропикалық аймақтарда, биоэтанол Zymomonas mobilis

пайдалана отырып алынды, бірақ оның көмірсуларды ферменттеу спектрі тым кең емес, ол оның әсерін азайтады. Соңғы уақытта әртүрлі органикалық заттардың катаболизмімен байланысты бөтен гендерді анықтауда гендік инженерия танымал. Zymomonas mobilis және E. Coli этанолдың сәтті тиімді өндірушілеріне айналды [16, 17]. DuPont компаниясы жақында целлюлоза этанолын өндіру үшін генетикалық түрлендірілген Z. mobilis қолдана бастады [18].

6.2.1.2 Биоэтанолды өндіруге арналған субстраттар

Әзірге биоэтанолдың әлемдік өндірісінің басым бөлігі қант қамысы мен қант қызылшасы сияқты дақылдарға негізделген. Жүгері сияқты дәнді дақылдар сондай-ақ көптеген салаларда микроағзалардың көмегімен этанол өндіру үшін шикізат ретінде пайдаланылады. Қазіргі уақытта ғалымдар лигноцеллюлоза биомассасының кең таралуына байланысты оны субстрат ретінде зерттейді. Лигноцеллюлоза – лигнин, гемицеллюлоза және целлюлоза қоспасы. Лигноцеллюлоза – адамдар мен жануарлардың көпшілігі сіңірмеген өсімдіктің бөлігі. Бұл азық-түлік өнімі емес, мысалы, сабақтар, үгінділер және жоңқа. Лигноцеллюлоза биомассасын қантқа гидролиздеуге болады. Әртүрлі лигноцеллюлозды бастапқы материалдар үшін гидролиздің әртүрлі технологиялары қант қоспасын береді (глюкоза, ксилоза, арабиноза сияқты), олардың кейбіреулерін қарапайым микроағзаларды пайдалана отырып, биоэтанолға тиімді ферменттеу өте қиын. Биоэтанолдың жоғары шығымына жету үшін лигноцеллюлоза биомассасының гидролизінің нәтижесінде пайда болатын күрделі қанттарды ферменттеу қажет. Ол үшін күрделі қантты ашытуға қабілетті микроағзалар қажет. Гендік инженерия ксилоза сияқты күрделі қантты тиімді ферменттеуге қабілетті микроағзалардың жаңа штаммдарын әзірлеуге әкелді.

Биоэтанолды өндіруге арналған өңдеуге болатын жеуге жарамсыз өсімдік қалдықтарының саны үлкен. Қант қамысының күнжарасы – қант өнеркәсібінде кеңінен қолжетімді және арзан жанама өнім. Ол биоэтанол өндіруге арналған целлюлозды ферментпен гидролизденуі мүмкін целлюлозаға бай. Осыған ұқсас, биоэтанол өндіру үшін ағаш, қағаз массасы немесе ауылшаруашылық қалдықтары сияқты басқа целлюлоза биомассасын пайдалануға болады. Біз биоэтанол өндіру үшін сондай-ақ апельсин қабығын, агава жапырақтарының қалдықтарын, саго қалдықтарын және картоп крахмалын да пайдаланамыз.

6.2.2 Бутанол

Биобутанолды жиі қателесіп "жаңа" отын деп атайды. Ол 20 ғасырдың басынан бастап еріткіш және негізгі химиялық зат ретінде үздіксіз өндіріледі. Алайда соңғы уақытта биобутанолды қолданудың жаңа тәсілдері пайда болды, мысалы, дизель отыны мен керосинді, сүрлем консервантын, биоцидті және химия өнеркәсібі үшін С4 қосылыстарын ауыстыру ретінде. Бұл этанолға қарағанда көміртекті және сутекті көп құрайтын төрт көміртекті спирт, сондықтан оны бензинмен және басқа да көмірсутекті өнімдермен араластыру оңай. Ол этанолдан қарағанда аз агрессивті, сондықтан оны жанармай станцияларына оңай жіберуге және таратуға болады. 85% бутанол/ бензин қоспасы түрлендірілмеген бензинді қозғалтқыштарда пайдаланылуы мүмкін. Дизельдік қозғалтқышта сығылудан тұтанатын оны 30%-ға дейін араластыруға болады (дизельдің 70%). Бутанол бензин немесе спирттен әлдеқайда аз буланады. Ол іштен жану қозғалтқыштарында пайдалану кезінде аз ұшпа органикалық қосылыстарды өндіреді, өйткені бұл пайдалануды қауіпсіз етеді. Жану кезінде көмірқышқыл газы ғана пайда болады, бұл оны биоотынға қарағанда экологиялық таза етеді [14]. Бутанол төрт изомерлік нысандарда бар, атап айтқанда н-бутанол (қалыпты бутанол), 2-бутанол (екінші бутанол), изобутанол (изобутанол) және t-бутанол (трет-бутанол). Олардың энергия бөлуін және араластыру қасиеттерін ескере отырып, бензинмен салыстырғанда олардың отын тиімділігі ұқсас болды. Алайда, олардың өндірістік үдерістері әртүрлі. Негізінен н-бутанолды үлкен көлемде ферменттеу арқылы алуға болады. Шын мәнінде, крахмал мен қантты ферменттеу арқылы Н-бутанолдың өнеркәсіптік өндірісі көп ғасырлық тәжірибе болып табылады. Бұл сондай-ақ "ацетон-бутанол-этанол" немесе ацетонға, бутанолға және этанолға Clostridium acetobutylicum штаммдарының көмегімен көмірсулардың анаэробты конверсиясын қамтитын АБЭ ферменттеу (6.2 – сурет) ретінде де белгілі. Бактериялар полимерлі көмірсулардың мономерлерге ыдырауын жеңілдететін көптеген ферменттерді бөледі. Н-бутанолды ферментациялық ортадан алу және тазалау қымбат және қиын болып табылады, өйткені оның төмен шоғырлануы өнімді тежеу салдарынан ферменттелген ортада жинақталады.



6.2 – сурет. АБЭ жолы сұлбасының схемалық бейнесі.

Дегенмен, ең бастысы генетикалық түрлендірілген микробтардың көмегімен алдыңғы қатарлы технологияларды әзірлеу арқылы шоғырлануды арттыру бойынша күш-жігер жұмсалуда. Т-бутанол мұнай-химия өнімі болып табылады және оны ферменттеу үдерісі белгілі болғандай, оны өндірмейді. Изобутанолдың аз мөлшерін шарап өндіру кезінде жанама өнім ретінде ашытқы арқылы алуға болады. Алайда, бұл оның улы сипаттылығынан осы үдерісте орынсыз. 2-бутанол өндірісі бастапқыда бактериялық ферменттеу глюкозаны шикізатқа аралық өнімге айналдырғанда ішінара ферменттеуді қамтиды. Бұл аралық өнім химиялық түрлендіріледі және 2-бутанолға айналады. Н-бутанол және изобутанолмен салыстырғанда 2-бутанолдағы қайнау температурасы судан төмен болады, сондықтан ферменттеуден кейін оның қалпына келуі экономикалық тиімді болып табылады.

6.2.2.1 Биобутанолды өндіруге қатысатын микроағзалар

Бутанол анаэробты жағдайларда Clostridium acetobutylicum және Clostridium beijerinckii бактерияларымен өндіріледі. Ферменттеу үдерісінде ацетон, бутанол және этанол 3:6:1 қатынасында өндіріледі. Бұл микробтардың негізгі мәселесі өнімнің төмен шығуы болып табылады, өйткені ферменттеу сорпасында бутанолдың жиналуы олардың өсуіне кедергі келтіреді. Жақында бутанолдың жоғары шоғырлануына төтеп бере алатын acetobutylicum генетикалық түрлендірілген штаммдары әзірленді, ол бутанолдың жоғары шығымына әкеледі.

6.2.2.2 Биобутанолды өндіруге арналған субстрат

Бутанолды ферменттеу үшін өсімдік шаруашылығы өнімдерін пайдалану аса үнемді емес, ең алдымен олардың азық-түлікке деген жоғары сұранысынан, бұл шикізат бағасының тез өсуіне әкеледі. Сондықтан сабан, жапырақтар, шөп, бүлінген дәндер, жемістер және т. б. сияқты ауыл шаруашылығы қалдықтары әдетте ферменттеу жолымен бутанол өндіру үшін шикізат ретінде пайдаланылады. Өсімдік биомассасы мен балдырлар биобутанолды өндірудің басқа көздері бола алады.

6.2.3 Биодизель

(М) Әдетте "биодизель" деп аталатын өсімдік майынан жасалған этил эфирі баламалы отын ретінде көрнекті үміткер болып табылады. Биодизель өндірісі өндіріс процесінде пайда болатын қалдықтар саны сияқты соңғы бірнеше жылда айтарлықтай артты. Еуропа әлі де биодизельдің ірі өндірушісі болып табылады, ал Бразилияда АҚШ пен Еуропамен салыстырғанда соңғы бірнеше жыл ішінде өндіріс көлемінің ең жоғары өсуі байқалды. Өсімдік майының өзін отын ретінде дизельді қозғалтқыштарға пайдалануға болады, бірақ оның жоғары тұтқырлығы шектеу болып табылады, демек, қозғалтқыштың түрлендірілуін талап етеді. Өсімдік майларын катализатордың қатысуымен қайта этерификациялау процесі арқылы биодизельді отынға түрлендіруге болады. Калий және натрий алкоксидтері өсімдік майынан метил, этил, пропил және бутил эфирлерін алу үшін пайдаланылатын катализаторлар болып табылады. Қайта этерификация майдың тұтқырлығын төмендетеді. Бұл биомайлардың үлкен тармақталған молекулалық құрылымын іштен жану қозғалтқыштарында талап етілетін түрдегі тура тізбекті ұсақ молекулаларға түрлендірудің әлеуетті арзанырақ тәсілі [1]. Автомобиль қозғалтқыштарында пайдалану кезінде биодизель мұнай дизель отынымен

салыстырғанда төмен қуат пен жоғары тұтыну жылдамдығы бар айналу сәтін қамтамасыз етеді. Дегенмен, оның артықшылықтары да бар – күкірттің төменгі құрамы, тұтану температурасы, хош иісті заттар мен биологиялық ыдырау. Биодизель-дизель қоспасы 5% - ға дейін (көлемі / көлемі) әдеттегі дизельдік қозғалтқышта пайдаланылуы мүмкін. Кәдімгі дизельді қозғалтқыштарды таза биодизель үшін қолайлы бағамен өзгертуге болады. Алайда, оның кемшілігі бар – мотор майын жиі ауыстыру қажет болады.

6.2.3.1 Биодизель өндірісіне қатысатын микроағзалар

Биодизель экологиялық таза балама сұйық отын болып табылады. Биодизель жаңартылатын ресурстардан жасалады және оны неғұрлым тартымды ететін экологиялық артықшылығы бар. Микроағзалар биоотын синтезінде тікелей рөл ойнамайды. Іс жүзінде, биодизель микробиологиясы сақтау кезінде бактериялық тотығудан, сондай-ақ коррозияға әкелетін судың шарасыз болуынан мәселе болып табылады. Алайда, өсімдік майын метилді немесе басқа да күрделі эфирлерге қысқа тізбекті түрлендіруді органикалық емес еріткіштерде микробтық липазаларды пайдалана отырып, қайта этерификациялаудың бір реакциясында катализдеуге болады. Жоғары айрықша белсенділігі бар липазаларды бірқатар микроағзалардан алады, мысалы Staphylococcus warneri, Candida rugosa, Fusarium solani және т. б. осындай түрлендіру үшін зертханалық зерттеулерде сәтті сыналған. Өнеркәсіптік ауқымдағы өндіріс үдерісі әлі де әзірлену сатысында. Ферментті иммобилизациялау және цитоплазманың гиперанықталуы сияқты стратегиялар еріткіштері жоқ реакциялық жүйеде метанолиз катализі үшін әзірленеді. Соңғы жылдары бактериялардың көмегімен алынған микродизельдің жаңа тұжырымдамасы ұсынылды. Метаболизмдік инженерияның озық тұжырымдамасын пайдалана отырып, этерифицирленген липидтің бактериялармен өндіруінің эксперименттік дәлелдері бар. Осы бағытта айтарлықтай әрі қарай даму қажет [19].

6.2.3.2 Биодизельді өндіруге арналған субстраттар

Биодизельді кез келген дизельді қозғалтқышта экологиялық қауіпсіз тәсілмен түрлендірусіз пайдалануға болады. Ол экологиялық таза және жаңартылмалы, сондықтан бүкіл әлемде өсімдік майларының әр түрлі түрлерінен биодизельді әзірлеуге қызығушылық артып келеді. Қазіргі уақытта пайдаланылатын биодизельдің көп бөлігі соя майынан өндіріледі. Алайда, соя майы – биодизельдің экономикалық тиімді өндірісін өте күрделі міндет ететін азық-түлік өнімі. Биодизельдің басқа көздері қыша, жожоба, ятрофа, кокос, күнбағыс және т. б. майлары болып табылады. Мейрамханалардың қалдықтары мен жануарлар майлары сияқты қымбат емес майлар мен майлар да биодизель өндіру үшін сәтті пайдаланылды, бірақ кез келген катализатордың көмегімен биодизельге түрлендірілуі қиын еркін май қышқылдарының болуынан оның шығымы төмен болып табылады. Кейбір балдырлар липидтердің көп мөлшерін жинайды және бұл қасиет оларды биодизельдің жақсы көзі етеді. Бұдан басқа, биодизель, балдырлар өндіру үшін сарқынды сулар сияқты қалдықтарды пайдалана отырып, құнарлы жерлерді пайдаланбай өсіруге болады, бұл оларды өсімдік майына тартымды балама етеді. Прокариоттық микробалдырлар, яғни цианобактериялар (Chloroxybacteria) және эукариоттық микробалдырлар, мысалы, жасыл балдырлар (Chlorophyta), қызыл балдырлар (Rhodophyta) және диатомды балдырлар (Bacillariophyta) микроағзалардың көмегімен липидтерді өндіру үшін пайдалануға болады. Neochloris oleabundans (Тұщы су микробалдыры) және Nannochloropsis sp. (теңіз микробалдыры), өзінің жоғары майының арқасында биодизель өндірісі үшін жарамды [20].

6.2.4 Биосутек

Биосутек - бұл органикалық қалдықтардан алуға болатын әлеуетті биоотын. Сутегін энергия көзі ретінде пайдалану климаттың жаһандық өзгеруін, энергия тиімділігін және ауа сапасын жақсарта алады. Оны қазбалы отынға балама ретінде пайдалануға болады, себебі отын элементтерінде электр энергиясына оңай түрлендіріледі немесе күйеді және CO_2 шамадан тыс өндірусіз механикалық энергияға айналады. Сутегі болашақ отын ретінде, мұнайға тәуелділікті төмендету, ластануды азайту және парниктік газдар шығарындыларын азайту үшін қарастырылады. Биомассаны пиролиз немесе буды газдандыру сияқты термохимиялық конверсия үдерістерінің көмегімен сутегіге түрлендіруге болады. Оны биологиялық түрде балдырлар немесе цианобактериялар арқылы су биофотолизі арқылы алуға болады. Сутегі өндірісінің басқа биологиялық жолдары фото-ашыту мен қараңғыда ашытуды қамтиды. Фотоферменттеу кезінде сутегі органикалық заттардан фотосинтездейтін бактериялармен өндіріледі. Екінші жағынан, анаэробты организмдер «қараңғыда ашыту» үдерісінде органикалық заттардан H_2-ні өндіре алады. Қараңғыда ашыту және фотоферменттеу комбинациясы қазіргі уақытта ферменттеу жолымен сутегін алудың ең тиімді әдісі болып саналады. Бірқатар

кезеңдер пайдаланылады, біріншіден, қалдықтар қараңғыда ашыту процесінде органикалық қышқылдарға бөлінеді және бұл органикалық қышқылдар содан кейін фото-ашыту процесінде субстрат ретінде пайдаланылады. Биомассаны ферменттеу арқылы сутегін өндіру оңай қолжетімді аралас микрофлорасы бар стерильді емес субстратты талап ететін үздіксіз үдеріс болып табылады. Ферменттелетін шикізатты алу үшін шикізатты өңдеудің қарапайымдылығы биомассаның сутегіне айналуының жалпы жылдамдығын анықтайды. Түрлі реакторлық жүйелер бактериялық қантты ферменттеу арқылы сутегін өндіру үшін әзірленді. Гексозаның ортадағы шоғырлануы, температурасы, pH және реактордағы (ГҰУ) гидравликалық ұстау уақыты H_2 шығымын анықтайтын маңызды факторлар болып табылады. Сутегін ферментеуін иммобилденген жасушалары бар сұйық фазада немесе өздігінен тоғысталып түйіршіктелген жасушалар жасау арқылы жүргізуге болады. Зертханалық зерттеулердің әр түрлі деректеріне қарамастан, микробиологиялық сутегі өнеркәсіптік ауқымдағы экономикалық тиімді технологияға әлі айналған жоқ.

6.2.4.1 Биосутек өндірісіндегі микроағзалар

Бактериялардың үш түрін сутегін өндіру үшін қолдануға болады: цианобактериялар, анаэробты бактериялар және ферменттік бактериялар. Цианобактериялар сутегінің фотобиологиялық өндірісі үшін тамаша көз болып саналады, себебі оларда қоректендіруге деген қарапайым қажеттілік бар. Олар ауада (N_2 және CO_2), суда және минералды тұздарда өсе алады, онда жалғыз энергия көзі ретінде жарықпен және сутегіде судың тиімді фототүрленуін жүзеге асырады. Сутегін тез арада алу үшін цинобактерияларды нитратсыз ортада ауа атмосферасында және CO_2-де, кейіннен аргонмен және CO_2 атмосферасында инкубациялаумен өсіру тәжірибеде бар. Clostridium spp сияқты анаэробты бактериялар H_2 өндірісі үшін пайдаланылды. Ферменттеуші бактериялардың арасында аралас қышқылды ферменттеу e. coli және бутиленгликоль, ферменттелетін Aerobacter, сондай-ақ газ тәрізді сутектің пайда болуына әкеледі. Сутегінің жоғары шығымы (H_2 3,3–4,0 моль пайдаланылған көмірқышқылының мольына) caldicellulosiruptor saccharolyticus және Thermotoga elfi гипержылу сүйгіштерінен байқалды[21]. Күлгін күкіртті емес бактериялар (PNS) (мысалы, Rhodobacter түрі) сондай-ақ аноксогенді фотосинтез және фотоферментация арқылы сутегін алу үшін маңызды келешекке ие.

6.2.4.2 Биосутекті өндіруге арналған субстрат

Биомассаның әртүрлілігі термохимиялық және ферменттік үдерістер арқылы сутегін өндіру үшін қолданылды. Қабығы мен қара сілтінің қабығын бумен газдандыру сутегінің пайда болуына алып келеді. Дәнді дақылдардың сабаны, шай қалдықтары мен зәйтүн қауызы сутегін өндіру үшін ыдырауға ұшырайды. Целлюлоза – қағаз қалдықтары мен қи суспензиясы ферменттеу арқылы сутегін өндіру үшін пайдаланылады.

6.2.5 Биогаз

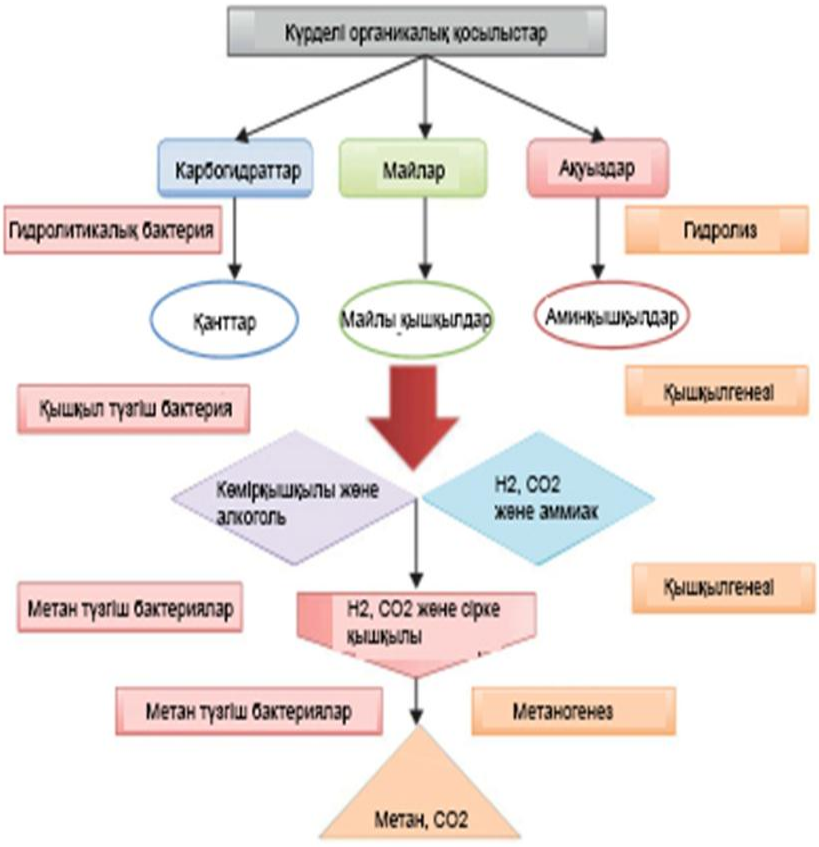
Биомассаның органикалық фракциясының анаэробты ашуын метан мен көмірқышқыл газының "биогаз"деп аталатын қоспасына бөлуге болады. Бұл күн мен жел энергиясы сияқты жаңартылатын энергия көзі. Биогаз биореакторларда қи немесе сарқынды сулар сияқты өңірлік шикізаттан өндіруге болатын экологиялық таза биоотын болып табылады. Ашыту он күннен бірнеше аптаға дейін уақыт алуы мүмкін. Биогаз негізінен метан (CH_4) және көмірқышқыл газының (CO_2) аз мөлшерде күкіртсутегі (H_2S), ылғал және силоксан (6.2-кесте) қоспасы болып табылады.

6.2 – кесте. Биогаз құрамы

Қоспа	Пайыз (%)
Метан (CH_4)	50–75
Көміртектің қос тотығы (CO_2)	25–50
Азот (N_2)	0–10
Сутек (H_2)	0–1
Сутегі сульфиді (H_2S)	0–3

Биогаздың құрамы анаэробты ашыту жағдайларына байланысты. Биогаздың негізгі құрам бөлігі метан болып табылады, ол жалпы көлемнің 50%-ын құрайды. Қалдықтарды өңдеу технологияларындағы ілгерілеу бұл шекті метанның 55-75% - ға дейін арттырды. Ерікті сұйықтықтары бар реакторларда метан шоғырлануы газды жергілікті тазарту әдістерін қолданған кезде 80-90% - ға жетуі мүмкін [22]. Кейбір жағдайларда биогаз құрамында силоксандар болады. Бұл силоксандар әдетте сабындар мен жуғыш құралдарда кездесетін материалдардың анаэробты ыдырауы нәтижесінде пайда болады. Биогаз өндіру үшін әдетте анаэробты биореактор деп аталатын биореактор жүйесі қолданылады. Биореакторда биомассаның және оның күрделі органикалық қосылыстарының қарапайым қосылыстар мен газ тәрізді өнімдерге ыдырауы орын алады. Негізінен биореакторлардың үш түрі бар: (1) тік сұйыққоймалар жүйелері, (2) көлденең сұйыққоймалар жүйелері немесе піспекті ағынды және (3) бірнеше сұйыққоймалары бар жүйелер. Биореакторлардың бірнеше басқа түрлері де жетілдірілді, мысалы, қалқымалы цилиндрмен, бекітілген күмбезбен, пластикалық түтікшелермен жасалған. Органикалық заттың анаэробты ыдырауы арқылы биогазды өндірудің өзі күрделі процесс болып табылады. Бұл бірнеше ағзалардың бірлескен әрекетін талап ететін реакциялардың қадамдық сериясын қамтиды. Жалпы үдерісті төрт кезеңге бөлуге болады (6.3 - **сурет**). Гидролиз үдерісі ретінде белгілі бірінші кезеңде көмірсулар қарапайым қанттарға, пептидтерге және еркін амин қышқылдарына бөлінеді, ал майлар микроағзалармен босатылатын целлюлазалар, амилазалар, протеаздар мен липаздар сияқты жасушадан тыс ферменттермен майлы қышқылдарға айналады.

Екінші қышқыл түзуші кезеңде гидролиз өнімдері қышқыл түзуші бактериялардың көмегімен көмірқышқыл және төменгі спирттер сияқты органикалық қышқылдарға айналады.



6.3 – сурет. Биогаз өндірісінің схемалық бейнесі.

Бұл бактериялар қосымша – анаэробты және қышқыл ортада өсе алатын болғандықтан, кейіннен ацидогенді үдерістің өнімдері сірке қышқылына (CH_3COOH), көміртегі диоксидіне (CO_2) және сутегіне (H_2) айналады. Микроағзалар сірке қышқылын өндіру үшін оттегі мен көміртекті қажет етеді

және бұл метан түзетін микроағзалар үшін қолайлы анаэробты ортаны жасайды. Ақыр соңында, метан өндіретін бактериялар ацидогенез өнімін ыдыратады және метан шығарады. Егер үдеріс жақсы теңдестірілген болса, бұл фазалар синхрондалады. Температура биогаз өндірісінің жылдамдығын анықтайтын маңызды фактор болып табылады. Биогазды температура диапазонында психрофилдер, мезофилдер мен жылу сүйгіштерді пайдалану кезінде алуға болады. Температураның жоғарылауына қарай метан өндірісінің жылдамдығы да артады. Бірақ температураның жоғарылауы ерікті аммиак шоғырлануының жоғарылауымен байланысты, бұл метан өндірісін тежеуге әкеледі. Субстраттың табиғаты мен шоғырлануы, беру жылдамдығы, pH мәні (биореактордағы кіру қоспасы 6-дан 7-ге дейін болуы тиіс), бактериялық популяция және химиялық индукторлар және т. б. сияқты басқа факторлар биогаз өндірісіне айтарлықтай әсер етеді.

6.2.5.1 Биогаз өндірісіндегі микроағзалар

Биогаз – органикалық материалды анаэробтармен анаэробтық ашыту нәтижесінде алынатын метан. Түрлі микробтар микробтардың қоректік тізбегіне қатысады және біртіндеп CH_4 және CO_2 қоспасын түзе отырып, күрделі молекулаларды бөледі. Биомасса гидролизінің бірінші кезеңіне Clostridium thermocellum, Bi-dobacterium longrum, Clostridium cellulolitticum, Bacteroides thetaiotaomicron, Enterococcus faecalis, Bacteroides capillosus және т.б. сияқты микроағзалар қатары кіреді. Ацидогенездің екінші кезеңінде Slackia heliotrinireducens, Cloacamonas acidaminovorans, Clostridium kluyveri, Clostridium acetibutilicum, Clostridium perfingens, Clostridium saccharolyticum, Caldanaerobactersubterraneus, Finegoldia magna, Enterococcusfaecium, Lactobacillus helveticus және Streptococcus pneumoniae маңызды рөл атқарады [2]. Негізінен Arboxydothermus hydrooformans, Morella thermoacetica және Pelotomaculum thermopropionicum - ден тұратын микрофлора сірке қышқылы мен CO_2 өндірісінің үшінші кезеңіне қатысады. Соңында, метагонез Methanosarcina barkeri, Methanosarcina acetivorans – ді қамтитын ацетротофтардың және Methanoculleus marisnigri, Methanoregula boonei, Methanosphaerula palustris, Methanospirillum hungatei, Methanoplanus petrolearius және Methanocorpusculum labreanum қамтитын гидрогенетрофтардың көмегімен жүзеге асады. Бұл микроағзалар өте анаэробты болғандықтан, қоршаған ортаның өзгеруіне өте сезімтал болады.

6.2.5.2 Биогазды өндіруге арналған субстраттар

Биогаз ағын сулар, муниципалдық қалдықтар, жасыл қалдықтар, өсімдік материалы және ауыл шаруашылығы дақылдары сияқты биологиялық ыдырайтын материалдарды анаэробтық ашыту немесе ферменттеу арқылы жүргізіледі (6.4 және 6.5 – суреттер). Фермерлер анаэробты реакторлардың көмегімен ірі қара малдың қиынан биогаз шығара алады. Сондай-ақ жылқы, тауық, шошқа сияқты басқа ауыл шаруашылығы жануарларының қиын да қолдануға болады. Бұдан басқа, пайдаланылған май, органикалық қалдықтарға бай өнеркәсіп ағындары, органикалық тұрмыстық немесе муниципалды қатты қалдықтар, бақша қалдықтары мен шіріген тамақ өнімдері - осының бәрін биогаз өндірісі үшін әлеуетті пайдалануға болады. Сондай-ақ ауруханалардың органикалық қалдықтары, құрамында қағаз бен мақта, ауыл шаруашылығы немесе тамақ өнімдері өндірісі, қалалық сарқынды сулар мен т.б. биогаз өндірісі үшін шығыс субстраттары болып табылады. Жүгері (собықты қоса алғанда тұтас өсімдік), шөп, беде, жас терек және тал сияқты кейбір дақылдар биогаз өндіру үшін арнайы өсіріледі.

Биогаздағы метан құрамы (%)



6.4 - сурет. Биогаздағы түрлі қалдықтардан жасалған метан құрамы [23, 24].



6.5 – сурет. Түрлі қалдықтардан биогаз өндіру мүмкіндігі [23, 24].

Субстраттың біртекті сапасын сүр шөп түрінде жасыл өсімдік материалын сақтау арқылы жыл бойы сақтауға болады. 6.4 және 6.5 – суреттерде метанның құрамы және қалдықтардың әртүрлі түрлеріндегі биогаз өндірісінің әлеуеті көрсетілген.

6.3 Болашақ перспективалар мен қорытынды

Өнеркәсіп үшін экономикалық тұрғыдан алғанда, биоотын өндірісі үшін шикізат жыл бойы кеңінен қол жетімді болуы маңызды. Бұл мағынада әсіресе басқа мақсаттар үшін биомассаның бәсекелестігінен кейбір елдердің төрт маусым ішінде жеткілікті биомассасы болмауы мүмкін. Биомасса шикізатын өнеркәсіпте әртараптандыру және өндірістік кәсіпорындарды аймақтандыру осы мәселенің шешілуін қамтамасыз етуі мүмкін. Болашақта биоотын үшін азық-түлік өнімдерінің қол жетімділігі жаһандық ауқымда барған сайын азаятын болады, себебі азық-түлік қауіпсіздігін қамтамасыз ету және ғаламшардың өсіп келе жатқан халқын тамақтандыру және ақуыздарға бай азық-түліктердің өсіп келе жатқан тұтынуын қанағаттандыру үшін тамақ өнімдеріне деген қажеттілік өсе түседі. Нәтижесінде, кез келген елеулі көлемде биоотын өндірісі үшін биомассаның мөлшерін ұлғайту негізінен өсімдіктердің тағамдық емес бөліктерінен немесе ауыл шаруашылығы қалдықтарынан шығарылуы керек. Сұйық биоотын немесе биогаз (екінші буын биоотыны) өндірісі үшін муниципалдық органикалық қалдықтарды, ауыл шаруашылығы қалдықтарын және орман және ауыл шаруашылығы қалдықтарын пайдалану мүмкіндігі бар. Алайда, биогаз үшін анаэробты ашыту жолымен қалдықтарды қайта өңдеуге елеулі салымдар қажет және екінші буын биоотыны 2020 жылға дейін биоэнергетикада маңызды рөл атқармайды деп күтілуде. Ауыл шаруашылығы қалдықтары мен орман шаруашылығынан екінші буындағы биоотынның үлесіне қатысты сақтықпен қарауға негіз бар, себебі бұл материалдар алу көлемін шектейтін экожүйенің маңызды функцияларын орындайды. Кейбір ауыл шаруашылығы қалдықтары да өте маңызды қорек көзі болып табылады. Қазіргі уақытта өндірілетін бірінші ұрпақтағы биоотын, егер биомассаны өсірудің және отын өндірудің барлық салдарларын назарға алатын болса, парниктік газдар шығарындыларының шамалы немесе нөлдік қысқаруын қамтамасыз етуі мүмкін. Биоәртүрлілікті қорғау критерийлерін және экожүйелік қызметтерін және сертификаттау схемаларын әзірлеуге қарамастан, биоотын өндірісінің тұрақтылығына және оның қоршаған ортаға әсеріне қатысты елеулі қауіптер бар. Этанол, бутанол, изопреноидтер және басқалар сияқты коммерциялық өндірістен бәсекеге қабілетті отын мен химиялық заттарды қамтамасыз ету үшін микроағзалармен амал-шарғылар соңғы жылдары айтарлықтай алға жылжыды. Шынында да, өзгертілген микроағзаларға негізделген, әсіресе ашытқы мен бактериялар түрінде бірнеше үдерістер әзірленіп, енгізілді [25]. Өнеркәсіптік үдеріс жағдайында жұмыс істеуге қабілетті микробтық штаммдарды алу міндеті әлі де күрделі болып қалып отыр. Әдетте өнеркәсіпте қолданылатын түрлендірілген штаммдарды, әсіресе ашытқы және ішек таяқшаларын пайдалану бұл мәселені шеше алады. Дегенмен, метаболизмдік инженерия стратегиясы метаболиттер синтезін гомологиялық және гетерологиялық жолдар арқылы ынталандыру үшін пайдаланылуы тиіс. Өнеркәсіпте ең жиі қолданылатын штаммдар отын мен химикаттардың өзгертілген түзушілері болса да, әдетте биологиялық әртүрлілікті мұқият талдау ұсынылады, өйткені микроағзалар табиғи түрде қосылыстардың кең спектрін шығара алады. Мұндай микроағзалардағы ферменттер мен метаболизмдік жолдар сәйкестендірілген және бөлінген соң, оларды биоотын өндірісі үшін рекомбинантты штаммдарды әзірлеу үшін пайдалануға болады. Осы биологиялық үдерістерді өнеркәсіптік пайдалануға арналған штамдар жақын жылдары пайда болуы тиіс деп күтілуде.

Қолданылған әдебиеттер

Демирбас А. Энергия және басқару туралы әңгімелер, 49-том (8), 2106-2116 беттер, 2008.
Р. Вирт, Э. Ковач, Г. Мароти, З. Баги, Г. Рахели және К. Л. Ковач, Биоотынға арналған биотехнология, 5-том, 41-бет, 2012.
М.Р. Уилкинс, Л.Сурьявати, Н.О. Мейнс, Д. Крц, Дүниежүзілік Микробиология және биотехнология журналы, 23-том, 1161–1168 беттер, 2007.
П. Винаянуваттикун, Африкалық биотехнология журналы, 10-том (9), 1666–1673 беттер, 2011.
В.С. Кумар, П. Гунасекаран, Ғылыми және өнеркәсіптік зерттеулер журналы, 64-том, 845–853 беттер, 2005.
Б.С. Диен, М.А. Котта және Т.В. Джеффрис, Биотехнологияның қолданбалы журналы, 63-том, 258–266 беттер, 2003.
Дж.Н. Нигам, Биотехнология журналы, 87-том, 1727-бет, 2001.
Б.С. Диен, М.А. Котта және Т.В. Джеффрис, Микробиологияның қолданбалы журналы. Биотехнология, 63-том, 258-266 беттер,2003.
Н. Куреши, И. С. Мэддокс, Ферменттеу және биоинженерия журналы, 80-том (2), 185–189 беттер, 1995.
Т. Ито, Ю. Накашимада, К. Сенба, Т. Мацуи және Н. Нишио, Бионауки және биоинженерия журналы, 100-том, 260–265 беттер, 2005.
Э.В. Ван Ниль, М.А. Будде, Г.Г. де Хаас, Ф.Я. Ван дер Валь, П.А. Клаасен және А.Я. Стамс, Сутегі энергетикасының халықаралық журналы, 27-том, 1391–8 беттер, 2002.
А.А. Зейдан, ред. В.Я. Ван Нил, Сутегі энергетикасының халықаралық журналы, 35-том, 1128–37 беттер, 2010.
Я. Вигель, Л.Г. Льюнгдаль, Микробиология мұрағаттары, 128-том, 343–8 беттер, 1981.
П.С. Нигам және А. Сингх, Энергия және жану туралы ғылымдағы ілгерілеу, 37-том (1), 52–68 беттер, 2011.
П. Зоммер, Т. Георгиева, Б.К. Ахринг, Биохимиялық қоғамның еңбектері, 32-том, 283–9 беттер, 2004.
Х. Янас, М. Масуда, Т. Тамаки және К. Тономура, Ферментация және биоинженерия журналы, 70-том, 1–16 беттер, 1990.
П. Су, С.Ф. Дилани және П.Л. Роджерс, Биотехнология журналы, 9-том, 139–152 беттер, 1998.
«DuPont Danisko Cellulosic Ethanol» ЖШҚ, Ферменттеу, В: технологиялар , (4 сәуір 2011 ж.), мына мекенжай бойынша қолжетімді: http://www.ddce.com/technology/fermentation. html), 2011.
Доминик, В.З. Владимир, В.Х. Шварц, Қолданбалы микробиология және биотехнология, 77-том, 23–35 беттер, 2007.
Луиза Гувея, Ана Кристина Оливейра, Үнді микробиологиясы және биотехнологиясф журналы, 36-том, 269–274 беттер, 2009.
Е.В. Ван Ниль, М.А. Будде, Г.Г. де Хаас, Ф.Я. ванн дер Валь, П.А. Клаассен және А.Я. Стамс, Сутегі энергетикасының халықаралық журналы, 27-том, 1391–8 беттер, 2002.
Б. Ричардс, Ф.Г. Херндон, В.Дж. Джевелл, Р.Дж. Каммингс және Т.Э. Уайт. Биомасса және биоэнергетика, 6-том (4), 275–274 беттер, 1994.
Б. Мурсек, П. Виндис, М. Янсекович, Материалтану және өндіріс технологиясы саласындағы жетістіктер журналы, 37-том, 652–659 беттер, 2009.
А. Олкеми, Боларинва және О. Эстер Угохи, Ғылыми зерттеулер мен әзірлемелер журналы, 12-том, 34–45 беттер, 2010.
Я. Вигель, Л.Г. Льюгдаль, Микробиология мұрағаттары, 128-том, 343–8 беттері, 1981.

7 Биоотын өндірісіндегі микробалдырлар – ағымдағы мәртебесі мен болашағы

Навнит Сингх Чаудхари
Биотехнология факультеті, мырза Падампат Сингхания атындағы университет (SPSU), Удайпур-313001, Раджастан (Үндістан)

Қысқаша мазмұны

Энергия кез келген елдің әлеуметтік-экономикалық дамуында басты рөл атқарады, бұл өмір сүру деңгейі мен өмір сүру сапасын арттыруға әкеледі. Энергияға ағымдағы қажеттілік негізінен жаңартылмайтын қазба отын түрлері есебінен қанағаттандырылады. Болашақта қазбалы отынның сарқылуы мен жаңартылмауына байланысты әлем экономикасы дамушы елдер тарапынан энергияға өсіп келе жатқан жаһандық сұранысты қанағаттандыру өте қиын болуы мүмкін.

Жаңартылатын көздерден биоотын өндірісі қазбалы отынға тәуелділікті төмендетуі және қоршаған ортаны және экономикалық тұрақтылықты сақтауға көмектесуі мүмкін. Қазіргі уақытта микробалдырлар/цианобактериялар сияқты микроағзаларды пайдалануға, биодизель, бисутек, биогаз және биоэтанол / биобутанол сияқты биоотынның әртүрлі түрлерін өндіруде бірнеше тәсіл қолданылады.

Биоотын өндірісіне арналған құрамында биомассасы жоғары микробалдырлар және майлы майлары бар және биоотынның әр түрлі түрлерінің әлеуетті көздері ретінде қарастырылады. Микробалдырлардың/цианобактериялардың көптеген түрлері іріктеу, өңдеу, экстракциялау, бөлу үшін зерттелді және олардың кейбіреулері жер және су ресурстарына шектеулерді ескере отырып энергияға тез өсіп келе жатқан сұранысты қанағаттандыру үшін микробалдырлардан тиісті биоотынды өндіру үшін генетикалық және метаболикалық түрлендірілді.

Кейбір биотехнологиялық, экологиялық және экономикалық мәселелер кезінде биоотынды микробалдырлардан өндіру әлеуетті тұрақты болады.

Түйін сөздер: биоотын, микробалдырлар, биосутек, биодизель, биогаз (биосинтез), биоэтанол, цианобактериялар, генетикалық және метаболизмдік инженерия.

7.1 Кіріспе

Энергетика кез келген елдің әлеуметтік-экономикалық дамуында басты рөл атқарады, бұл өмір сүру деңгейі мен сапасын арттыруға әкеледі. Қазіргі уақытта биоотынды зерттеу дамушы экономикалар тарапынан энергияға әлемдік сұраныстың өсуіне және мұнайдың әлемдік бағасының жақында өсуіне байланысты үлкен қызығушылық тудырып отыр. World Energy Outlook халықаралық энергетикалық агенттігінің деректері бойынша энергияға деген сұраныс 2030 жылға дейінгі кезеңде 40% - ға артуы мүмкін. Сұйық биоотынға деген сұраныс 2000 жылдан 2007 жылға дейін үш есеге артты. Биоотын әлемдік энергия тұтынудың 10% - ын қамтамасыз етеді, ал сұйық биоотын көлік отынының тек 1,5% - ын құрайды. Коммерциялық биоотынның төрт негізгі түрі бар: (i) микробтық фотолиз және ферменттеу арқылы лигноцеллюлоза биомассасынан алынған биосутек, (ii) ауыл шаруашылығы және мал қалдықтарынан немесе анаэробты ашыту жолымен лигноцеллюлоза биомассасынан алынған биогаз, (iii) қанттан, крахмалдық дақылдардан және қанттандыру және ферменттеу арқылы лигноцеллюлоза биомассасынан алынған биобутанол және биоэтанол (iv) майлы дақылдар мен лигноцеллюлоза материалдарынан алынған биодизель. Қазіргі уақытта бірнеше бастапқы материалдардан жасалған спирт, сутегі, биодизель және биогаз сияқты биоотынның әртүрлі түрлерін өндіру үшін микроағзаларды пайдаланудың көптеген тәсілдері зерттеледі. Тағамдық және тағамдық емес майлар биодизель өндірісі үшін шикізат бола алады. Биодизель өндіру үшін тағамдық майлар пайдаланылса, бұл шығындарды есепке ала отырып тиімсіз болып табылады,өйткені ол негізінен өсімдік майы пайдаланылғанда тамақ дайындау құнын арттырады. Өсімдік шикізатынан этанолды өндіру бойынша зерттеулерді 1898 жылы неміс ғалымдары бастады және Бірінші дүниежүзілік соғыс кезінде Құрама Штаттарда жалғасты. Бұл үдерістер сүректен глюкоза өндіру үшін тотығуды пайдалануды және анаэробты микроағзалармен кейінгі ферменттеуді қамтиды. Бірақ тағамдық май өндірісі әлдеқайда жоғары емес Үндістан сияқты елдерде ятрофа, понгамия, махуа және т. б. сияқты өсімдіктерден тағамдық емес майларға ерекше көңіл бөлінеді. Шикізаттың фермер шаруашылығы деңгейінде биодизельді өндіру үшін қолжетімді болуы үшін, бұл

өсімдіктерді ауыл шаруашылығы, тозған, қараусыз қалған жерлерде өнеркәсіптік көлемде өсіруге болады. Жердің болуы тағамдық емес майдан биоотын өндіру үшін негізгі шектеу болып саналады. Бұл егіс алқаптарына бәсекелестік жағдай жасайды, соның салдарынан ауыл шаруашылығы шикізатынан алынған азық-түлік өнімдеріне бағалар өсуі мүмкін. Сонымен қатар, майлы дақылдардан, өңделген аспаздық май мен жануар майынан жасалған биоотын көлік отынына деген сұранысты қанағаттандыру үшін жеткіліксіз болуы мүмкін. Жоғарыда көрсетілген шектеулер микробалдырлардан биодизель алуды зерттеу арқылы айтарлықтай дәрежеде болдырмауға болады. Микробалдырлар триглицеридтердің перспективалы және әлеуетті көзі болып табылады және кейбір жағдайларда майдағы микробалдырлардың өнімділігі ең жақсы майлы дақылдар майларының өнімділігінен едәуір асады [1]. Микробалдырлардағы май мөлшері 20-дан 50% - ға дейін өзгереді және кейде 5% үздік ауыл шаруашылығы майлы дақылдармен салыстырғанда құрғақ биомассаның салмағы 80% - ға жетуі мүмкін. Өсімдіктер сияқты микробалдырлар да май өндіру үшін күн сәулесін пайдаланады, бірақ олар ауыл шаруашылығы өсімдіктеріне қарағанда тиімді. Майлы дақылдарға қарағанда, микробалдырлар тез өседі және оларды өсіру үшін аз жер қажет. Әдетте олардан май алу үшін бірнеше жыл қажет болғанда, олар өсімдіктермен салыстырғанда өздерінің биомассасын 24 сағат ішінде екі есе өсіреді. Микробалдырларды тұщы, сортаң немесе сортаңданған су немесе дәстүрлі ауыл шаруашылығы үшін қолайлы емес жер сияқты басқа дақылдарды өсіруге жарамсыз орталарда өсіруге болады. Биодизель өндіру үшін микробалдырларды пайдалану ауыл шаруашылығы дақылдарынан алынған азық-түлік, азық немесе басқа да өнімдер өндірісіне теріс әсер етпейді. Микробалдырлардан алынған май катализатордың қатысуымен күрделі алкил эфиріне (биодизельді отын) айналады және глицерин басқа өнеркәсіптік мақсаттар үшін пайдалануға болатын негізгі жанама өнім ретінде бөлінеді. Соңында, май экстракциясынан кейін биомассаны биоотын, мал азығы немесе органикалық тыңайтқыш ретінде пайдалану үшін этанол немесе метанға қайта өңдеуге болады. Микробалдырлардан жасалған биодизель энергетикалық қорлардың тұрақтылығын сақтау және парниктік газдар шығарындылары нәтижесінде климаттық өзгерістерді төмендету үшін зор әлеуетке ие. Жиырмасыншы ғасырдың ортасындағы зерттеулер түрлі саңырауқұлақтар мен бактериялардың целлюлозаны және басқа да өсімдік полимерлерін ыдырату қабілетін айқын көрсетті. Мұндай зерттеулер негізінен қазбалы отынның мол, қауіпсіз және арзан жеткізілімдерінің болуына байланысты академиялық қызығушылық танытты. Жаңартылатын көздерден биоотын өндірісі қазбалы отынға тәуелділікті төмендетіп, қоршаған ортаны және экономикалық тұрақтылықты сақтауға көмектесуі мүмкін. Қазіргі уақытта өндірілетін биоотынның биомассасы – бұл бүкіл әлемде, әсіресе дамушы елдерде азық-түліктің жетіспеуі мен қанағаттанбаушылықты тудырады деп есептелетін адамның азық-түлік қоры. Осылайша, микробалдырлар биоотын үшін баламалы шикізатты олардың жылдам өсуінің, парниктік газдарды ұстау қабілетінің және липидтердің жоғары құрамының арқасында қамтамасыз ете алады және микробалдырлар адам мен жануарлар үшін азық-түлік дақылдарының өсіміне әсер етпейтінін назарға ала отырып, қамтамасыз ете алады. Сонымен қатар, оларды жыртылмаған жерлерде және сортаңданған суда өсіруге болады. Бұл тарауда негізінен сұйық биоотын және жанама өнімдер өндірісіндегі микробалдырлар әлеуеті талқыланады. Липидтердің жоғары құрамы, жоғары өсу жылдамдығы, штаммдарды тез жақсарту қабілеті, жанама өнімдердің пайда болуы және жыртылған жерлерден бас тарту сияқты көптеген пайдалы қасиеттер микробалдырларды тұрақты отын портфолиосына тамаша қосымша етеді. Осылайша, биоотын өндірісі мен жанама өнімдер өндірісінің үйлесімділігіне көңіл бөле отырып, экологиялық және экономикалық өміршең платформа ретінде микробалдырларды орнату үшін үлкен талап бар, бұл экономикалық өміршеңдік және осы әлеуетті биоотын көзін кеңінен қолдану үшін маңызды стратегия болып табылады.

7.2 Биоотын өндірісіндегі микробалдырлар

Биоотын әдетте органикалық заттардан алынған қатты, сұйық немесе газ тәрізді отын деп аталады. Биоотын өндірісі туралы пікірталастардың басым бөлігі экожүйелерді жоғалту, жаһандық жылыну, мұздықтардың ауытқуы, теңіз деңгейінің артуы, биоәртүрліліктің жоғалуы немесе азық-түлік бағасының артуы сияқты жоғары өсімдіктерге және оларды пайдалануға байланысты мәселелерге арналды [2, 3]. Микроағзалар негізіндегі бірнеше нұсқалар іркіліссіз жаңартылатын энергияның көп мөлшерін өндіруге мүмкіндік береді. Адам қоғамдарының энергияға деген қазіргі қажеттілігі қазбалы отынға деген сыни тәуелділікті ынталандырады. Осылайша, микробалдырлардан жасалған биоотынға деген қызығушылық өсуде, бұл шикі мұнайдың шарықтау шегіндегі бағаларынан, энергетикалық қауіпсіздіктен, парниктік газдардың шығарылуынан және ауыл шаруашылығы азық-түлік тауарларына бәсекелестіктен туындаған. Микробалдырларда биоотын өндірісі үшін үлкен әлеует бар,

себебі майдың құрамы ең жақсы ауылшаруашылық майлы дақылдардың 5% салыстыру үшін 70% - дан аспауы мүмкін. Микробалдырлар тұщы суда және теңіз ортасында тіршілік ететін бір жасушалы микроскопиялық ағзалар болып табылады. Микробалдырлар біздің планетамыздағы ең көне тірі ағзалардың бірі болып саналады. Микробалдырлар мен биоотын арасындағы байланыс микробалдырлардың өз автотрофалық қабілетіне байланысты болашағы зор болып табылады. Микробалдырларға тек су, атмосфералық CO_2 және іс жүзінде шығынсыз қолжетімді биомассаны синтездеу үшін күн сәулесі қажет. Өсімдіктерден әлдеқайда әртүрлі микробалдырлардың 300 000-нан астам түрі бар [4]. Бұл хлорофилл негізгі фотосинтетикалық пигмент болып табылатын және репродуктивті жасушалардың айналасындағы өнім бермейтін қабығы жоқ тамырлардан, сабақтардан және жапырақтардан айырылған таллофиттер [5]. Микробалдырлардағы фотосинтез механизмі түтікті өсімдіктердің механизміне ұқсас және олар әдетте олардың жасушалық құрылымы мен функциясының қарапайымдылығына байланысты күн энергиясының тиімді түрлендіргіштері болып табылады. Сонымен қатар, микробалдырлар жасушалары сулы суспензияда өсетін болғандықтан, олар суға, CO_2 және басқа да қоректік заттарға тиімді қолжетімділікке ие [6]. Қалыпты жағдайларда автотрофты микробалдырлар күн сәулесін пайдаланады және биоотын өндірісі үшін пайдалануға болатын көмірсулар мен липидтер түрінде оларды сіңіру үшін атмосферадан органикалық емес көміртекті шығарады [7]. Әдетте, микробалдырлар олардың түстеріне сәйкес жіктеледі. Микробалдырларды жіктеудің қазіргі заманғы жүйелері келесіге негізделген: i) пигменттер түрлері, ii) қосалқы заттардың химиялық сипаты және iii) жасушалық қабырғаның құрамдас бөліктері [6, 7]. Микробалдырлардың кейбір түрлеріндегі май құрамының 80% - ға дейін болуы мүмкін екені анық. Бұрын айтылғандай, кейбір микробалдырлар 24 сағат бойы өзінің биомассасын екі есе көбейте алады, ал олардың өсу барысында екі еселенудің ең қысқа уақыты шамамен 3,5 сағат, бұл микробалдырларды биоотын өндірісі үшін тамаша жаңартылатын көз етеді.

7.3 Биоотын өндірісіндегі цианобактерияларды микробалдырлармен салыстыру

Цианобактериялар, басқаша көк жасыл балдырлар деп аталатын, олардың фотосинтезге деген керемет қабілетімен, күн энергиясын 10% - ға дейін биомассаға түрлендіре алады, мысалы, жүгері немесе 1% - ға қарсы қант қамысы немесе 5%, балдырлар қол жеткізген дәстүрлі энергетикалық дақылдармен тіркелген. Микробалдырлар сияқты фотосинтетикалық цианобактериялар биоотынды өндіру үшін экономикалық тиімді және экологиялық тұрақты әдіспен қолданылуы мүмкін [8]. Цианобактериялар - бұл құрамында оттегі бар фотосинтетикалық бактериялар, олар көміртекті жалпы органикалық байланыстыруда, оттегі өндірісінде және азот айналымында маңызды рөл атқарады. Цианобактериялар күн энергиясын ұстап, атмосфералық CO_2 пайдалы өнімдерге қайта өңдеуге қабілетті микроб жасушаларының тамаша фабрикасы ретінде игерілуі мүмкін. Цианобактериялар миллиардтаған жыл бұрын табылған және атмосфералық оттегінің пайда болуында басты рөл атқарды, ақыр соңында балдырлар мен жасыл өсімдіктердің хлоропластына айналады. [9]. Цианобактериялар өзінің метаболизмінде, құрылымында, морфологиясында және мекендеу ортасында алуан түрлілік танытады. Сонымен қатар, цианобактериялар мен микробалдырлардың өсуге қарапайым талаптары бар және жарықты, CO_2 және басқа органикалық емес қоректік заттарды тиімді пайдаланады. Цианобактериялар мен микробалдырлар – бұл сутекті және оттегі фотосинтезін қалыптастыруға қабілетті жалғыз белгілі ағзалар. Күн радиациясын пайдалана отырып, H_2 микроағзалардың биологиялық өндірісі үлкен қоғамдық қызығушылық тудырады, өйткені ол ең мол табиғи ресурстардан, күн энергиясы мен судан жаңартылатын энергия тасымалдаушыға үміт береді.

Оларды цианобактерияларда, көмірсутектерде және изопреноидтарда тікелей синтездеу арқылы бензин, биодизель және реактивті отын және этанол өндірісі үшін көмірсулар өндіру мақсатында сутегі сияқты энергия өндірісі үшін шикізат материалын алу үшін зерттеді. Бұдан басқа, барлық балдырлар биомассасы биосинтетикалық газды өндіру, сутегіні немесе метанды өндіру үшін гидротермалды газдандыру, анаэробты ашыту және электр энергиясын өндіру үшін бірлесіп жағу жолымен метан өндіру үшін қайта өңделуі мүмкін. Цианобактериялар мен микробалдырлар жүйелері биоэнергияның тұрақты өндірісіне ықпал ете алатындықтан, осы жүйелерден энергетикалық өнімдер жұртшылықтың игілігі болмас бұрын, әртүрлі биотехнологиялық, экологиялық және экономикалық проблемаларды еңсеру қажет. Цианобактериялар мен микробалдырлардан биоотын өндірісінің бірнеше аспектісі бар, олар бүкіл әлемде зерттеушілер мен кәсіпкерлердің қызығушылығын тудырды [9]. Артықшылықтары мынадай:

Екеуі де суды электрондар доноры ретінде пайдалана отырып, оттегі фотосинтезін орындай алады.
• Цианобактерияларды, сондай-ақ микробалдырларды өнеркәсіптік өндіру үшін жаппай өсіру жер бетіндегі кәдімгі азықтық және майлы дақылдармен салыстырғанда олардың жоғары тығыздығын және жоғары өнімділігін ескере отырып тиімді орындауға болады.
• Екеуі де азықтық емес негіздегі шикізат ресурстары болып табылады және өндірілмейтін жерлерді пайдаланады
• Екеуі де тұщы су, сортаңданған су, теңіз суы және сарқынды су сияқты су көздерінің кең ауқымын пайдаланады.
• Екеуі де биоотын және бағалы жанама өнімдер шығарады

7.4 Биоотын өндірісінде цианобактериялар мен микробалдырларды қолдану

Ең алдымен, макробалдырлар индустриясы жеке тұтыну үшін азық-түлік өнімдеріне бағдарланған, олардың үлесіне теңіз балдырларының жалпы әлемдік құнының 83-90% келеді. Тиімді оттегі фотосинтез, тамақтануға қарапайым қажеттілік, өсудің жоғары жылдамдығы және алмасу өнімдерін жинақтау немесе бөлу қабілеті сияқты жоғары өсімдіктерге тән микробалдырлардың кейбір маңызды қасиеттері жақын болашақта микробалдырлар биотехнологиясының мақсаттылығын басты негіздеуді қамтамасыз етеді. Бұдан басқа, қолданыстағы микробалдырлар түрлерінің үлкен қоры (бағалау бойынша, 100 000-нан 300 000-ға дейін) - жоғары қосылған құны бар көптеген өнімдерді, мысалы, дәрумендерді, пигменттерді және көп қанықпаған май қышқылдарын әлеуетті өнеркәсіптік игеруді қамтамасыз ететін бірегей биоәртүрлілік суқоймасы болып табылады. [10, 11]. Бұл қосылыстар биоөңдеу тәсілін ескере отырып, микробалдырлардан биоотын өндірісінің бәсекеге қабілеттілігін арттыруға қолайлы ықпал етуі мүмкін. Балдырлардан биоотынды әзірлеуге бағытталған ғылыми-зерттеу жетістіктері ірі фотобиореакторларда микро балдырлармен операциялардың экономикалық өміршеңдігіне, биомассалар мен алмасу өнімдерін жеткілікті жоғары деңгейлерге және бөліп алынатын қалыптарға дейін өңдеуге байланысты соңғы жылдары айтарлықтай өсті [12, 13]. Соңғы алты онжылдықтағы зерттеулер цианобактериялар мен микробалдырлар биоотынның алдында әртүрлі химиялық жартылай өнімдер мен көмірсутектерді өндіретінін көрсетті. Сондықтан, отынға арналған микробалдырлар / цианобактериялар қазіргі уақытта қазбалы отыннан алынатын өнімдердің әлеуетті алмастырушысы болуға уәде береді. Микробалдырлар мен цианобактериалды биомассаны тамақ көзі немесе шикізаттың әртүрлі түрлері ретінде тікелей пайдалануға болады. Антиоксиданттар, пигменттер, дәрілік заттар және биоактивті қосылыстар сияқты маңызды биомолекулаларды алуға болады. Анаэробты жағдайларда қайнату кезінде биомасса биогазға (биометанға) түрленуі мүмкін. Цианобактериялардың фотосинтетикалық жүйесі тікелей H2 өндіруіне екі бастапқы реакцияның нәтижесінде пайда болатын электрондарды бұзуға қабілетті. Кальвин кезеңі көмірсулар, ақуыздар, липидтер мен май қышқылдарын өндіруге әкеледі. Көмірсулар биологиялық ыдырау арқылы биоэтанолға қайта өңделеді. Липидтер биодизельге айналуы мүмкін. Май қышқылдары биологиялық ыдырау үдерісінде ацетат, бутират және пропионат түзеді, олар тұрақтанғанда CH4, H2 және е түзеді [14].

7.4.1 Жоғары өсімдіктерден микробалдырлардың артықшылықтары

Қазіргі уақытта ірі сериялы өндіріс үшін ең көп таралған және ақталған биоотынның осы екі түрі – олар жүгері немесе қант қамысы этанол және майлы дақылдардан жасалған соя немесе пальма майы сияқты биодизель [15]. Бұл азық-түлік дақылдары қызығушылық тудырады және өзін жақсы көрсеткен агротехниканың және крахмалдардың, қант пен майлардың бөлінуінің қарапайым, қымбат емес үдерістерінің арқасында биоотын өндірісі үшін шикізат материалы ретінде кеңінен қолданылады. Алайда, биоотын өндірісі үшін азық-түлік дақылдарын пайдалану тек ішінара шешім болып табылады және жаңартылатын отын түрлеріне сұранысты толық қанағаттандыра алмайды. Мысалы, Құрама Штаттарда жүгері этанолы бар жаңартылатын отынға 2020 жылғы федералды мандатын алу үшін қазіргі уақытта елде қолжетімді астықтың шамамен 100% - ы талап етілетін еді [16]. Соңғы жылдары отын қолдану саласында пайдаланылатын тағамдық дақылдарға сұраныстың артуы азық-түліктің жетіспеуіне, азық-түлік тауарларына бағаның өсуіне және ауыл шаруашылығы жерлерінің ластануына байланысты алаңдаушылыққа әкелді [7]. Аталған мәселелерге келетін болсақ, микробалдырлар азықтық немесе целлюлозды материалдардан жасалған жер биомассасымен салыстырғанда көптеген артықшылықтарға ие биоотын өндірісі үшін жаңартылмалы көз болып табылады. Төменде дәстүрлі жер үсті өсімдіктерінен жасалған биомассамен салыстырғанда биоотын өндіру үшін тартымды жаңартылатын көз ретінде теңіз балдырларының (макробалдырлар мен

микробалдырлар) артықшылықтары келтірілген [8, 17, 18]. Бұл артықшылықтар төменде келтірілген.

- Дәстүрлі жер үсті өсімдіктері күн энергиясын аз тиімді сіңіреді және микробалдырлармен салыстырғанда 10% - ға жетуі мүмкін
- Олардың екі еселенуінің болжамды уақыты (~ 24 сағат) кез келген майлы дақылға қарағанда айтарлықтай жылдам болады, және, негізінен, күн сағатының минимумында ауа райына байланысты емес.
- Олар тіпті суару үшін жердегі дақылдарға қарағанда аз суды талап етеді
- Өнеркәсіптік нитратты және фосфатты тыңайтқыштармен толықтырылған кәдімгі теңіз суы және акваөсіру өнімдерінде қол жетімді бірнеше қосымша микробиогендік элементтер микробалдырлар үшін талап етілетін жалғыз қоректік заттар болып табылады, өйткені атмосфералық CO_2 тегін қол жетімді, ал олардың галофильді сипаты бактериялар сияқты тез өсетін микроағзалармен салыстырғанда экологиялық артықшылықтарды қамтамасыз етеді.
- Теңіз балдырлары фотон конверсиясының жоғары тиімділігіне ие және осылайша, күн сәулесі, CO_2 және органикалық емес қоректік заттар сияқты табиғи байлықтарды ассимиляциялау барысында биомассаны тез синтездеуі мүмкін.
- Штаммдардың тез дамуы үшін теңіз балдырлары бөлу жолымен көбейтілетін бір жасушалы ағзалар болып табылатынын ескере отырып, жоғары өнімді технологиялар қолданылуы мүмкін. Бұл ауыл шаруашылығы өсімдіктерінде жылдар алатын үдерістерді бірнеше айға дейін азайтуы мүмкін.
- Жер бетіндегі биомассаға қарағанда аудан бірлігіне балдырлардың өнімділігі едәуір жоғары.
- Оларды дәстүрлі ауыл шаруашылығы үшін пайдаланылмайтын жерде өсіруге болады және олар судан қоректік заттарды алып тастағанда өте тиімді болады. Осылайша, балдырлардан биоотын өндірісі жер үсті өсімдіктерімен салыстырғанда жерді пайдалануды азайтады.
- Микробалдырлардың CO_2-ні бекіту қабілеті жердегі биомассамен салыстырғанда жоғары мөлшерде.
- Микробалдырлар гемицеллюлозадан және лигниннен айырылған және осы себеппен, жер үсті өсімдіктерінің көпшілігінде лигноцеллюлоза биомассасымен салыстырғанда, полимердің бұзылуы салыстырмалы түрде жеңіл өтуі мүмкін.
- Балдырлар өндірістік штамдары, сондай-ақ, өзіне тән ерекшеліктерді жақсартуға және құнды жанама өнімдерді өндіруге жол бере отырып, биотехнологиялық болуы мүмкін, бұл балдырлар биоотынына қазбалы отынмен экономикалық бәсекелесуге мүмкіндік береді. Микробалдырлар жыртылған жерлерді қажет етпейді, олар теңіз ортасының әртүрлі жағдайларында өсірілуі мүмкін, оның ішінде тұщы, сортаң және тұрмыстық ағынды суларда. • Микробалдырлардың сортаңданған немесе сарқынды суларда өсу қабілеті тұщы суды және өңделетін жерді талап ететін азық-түлік дақылдарымен бәсекелестікті болдырмау үшін биоотынды тұрақты өндіру үшін шешуші мәнге ие.
- Әлеуетті биоотынды дақылдар ретінде зерттелетін микробалдырлардың түрлері әртүрлі жердегі өсімдіктерге қарағанда ұқсас қарым-қатынастары едәуір кең топтардан тұрады.
- Олар су ортасында өсірілетініне қарамастан, микробалдырларға жер бетіндегі дақылдарға суару суымен салыстырғанда, суды жаңартудың төмен жылдамдығы талап етіледі.
- Оларды сортаңданған суларда өсіруге болады және олар пестицидтерді қолдануды қажет етпейді.

7.4.2 Биоотын өндірісіндегі микробалдырларды SWOT-талдау

Ірі ауқымды, келешегі бар және экономикалық негізделген жұмысқа келетін болсақ, биоотын өндірісі үшін қажетті сипаттамалар бірнеше кедергілермен шектелген. Күшті және әлсіз жақтарына, мүмкіндіктері мен қауіптеріне қысқаша талдау (SWOT) мұнда қысқаша сипатталған [18]:

Артықшылықтары:

- Микробалдырлар атмосфера мен түтін газынан әрқашан қолжетімді күн сәулесі мен CO_2 (көміртегі көзін) пайдаланады.
- Барлық микробалдырлар энергияға бай май өндіруге қабілетті, ал микробалдырлардың бірқатар түрлері табиғи түрде жалпы құрғақ биомассада майдың жоғары деңгейін жинақтайды.
- Теңіз микробалдырлары тұзы күшті ортаға шыдайды, бұл бактериялар сияқты галофильді

емес микробиологиялық жыртқыштардың көпшілігімен салыстырғанда бәсекеге қабілетті артықшылығы болып табылады.
- Микробалдырлардың өз бетімен өмір сүруші ағзалары су ортасының кең түрлерінде, тұщы судан қаныққан тұзды ерітіндіге дейін өседі.
- Әлеуетті миллион түрлері бар балдырлардың әртүрлілігі зерттеушілерге өндірістік штаммдарды сәйкестендіру үшін көптеген нұсқаларды береді, сондай-ақ осы өндірістік штаммдарды жақсарту үшін пайдалануға болатын генетикалық ақпарат көздерін ұсынады.
- Микроскопиялық балдырлардың физиологиялық жағдайын биоактивті қосылыстардың синтезін бақылау мақсатында метаболизмді түрде өзгертуге болады.

Кемшіліктері:
- Биохимиялық оңтайландыру микробалдырларға қатысты қиын, өйткені метаболизмдік жолдардың көпшілігі толығымен белгілі емес және толықтай зерттелмеген.
- Микробалдырлардың аз мөлшері мен планктонды таралуына байланысты олардың қоректік ортасынан бөлінуі қиын.
- Іздестірілетін жасушаішілік алмасу өнімдері үшін жасушалық қабырғаның бұзылуы қиын болып табылады және белгісіз қоспаларға әкеледі.
- Жасушаішілік реакцияларды кешенді бақылау микробалдырлардағы зат алмасуды реттеудің пайда болатын құрылымы салдарынан қиын.

Әлеуетті мүмкіндіктер:
- CO_2 түтін газдарының маңызды құрамдас бөлігі болып табылады және парниктік әсері арқылы жаһандық жылынудың себебі болып табылады
- Микробалдырлардың екінші метаболизмінің индукциясы күйзелісінің бірнеше түрінде өсуді тоқтатады және липидтер синтезін іске қосады.
- Микробалдырлар геномдарын зерттеу арқылы алмасу өнімдері өндірісін күшейту үшін метаболизмдік және гендік инженерия құралдарын әзірлеу

Қауіп-қатерлер:
- Шамадан тыс сұйылту және CO_2-нің суда атмосфералық нашар ерігіштігі салдарынан микробалдырлардан биомассаны және липидтерді өндіру төмен.
- CO_2 –нің микробалдырлармен сіңуі РН-тің жағымсыз ұлғаюына әкеледі, бұл H_2CO_3-тің түзілуіне және судың иондалуына әкеледі.
- Қазіргі уақытта микробалдырлар үшін қол жетімді шарттар алмасу өнімдерінің нақты синтезіне есептелмеген, сондықтан сынамалар әдісі мен үлгілік ортаның қателері жалпы қабылданған тәжірибе болып табылады.
- Күн сәулесіне жалға алынған жерлер мен реакторларға күрделі шығындарды қолдау үшін қажет болатын тығыздығы жоғары микробалдырлар дақылдарына ену қиын.
- Экономикалық бағалау барлық биоөңдеу әдістемесін қамтуы тиіс, сондықтан тауарлар үшін төлеуге және қоршаған ортаға әсер етуге жол беру шешім қабылдау үдерісінің бір бөлігі болып табылады
- Басты міндеттер: штаммдарды оқшаулау, қоректік заттарды алу және пайдалану, өндіруді басқару, өнімді жинау, жанама өнімдерді әзірлеу, отын өндіру, қалдық биомассаны тазалау және кәдеге жарату болып табылады.

Алмасу өнімдері бөлінгеннен кейін қалған микробалдырлар биомассасының қалдықтарын кәдеге жарату және жағу ластануға әкеледі.

7.5 Биоотын өндірісіне арналған микробалдырларды таңдау

Микробалдырлар майдың өнімділігі тұрғысынан жоғары өсімдіктермен салыстырғанда айқын артықшылықтарды қамтиды. Триглицерид түрінде жинақталған липидтерді синтездеуден басқа, олар күйзелістің жекелеген түрлерінің салдарынан олардың елеулі санының пайда болуын тудыруы мүмкін [19]. Алайда, микробалдырлардың ерекше жабайы штаммдарын сәтті іріктеу үшін көп стандартты стратегияны қарастыру керек [19, 20]. Бұл стандарттар келесідей:

Микробалдырлар штаммдарының өсу жылдамдығы.
- Липидтердің саны мен сапасы, әсіресе ацилглицеролдағы май қышқылдарының қалдықтарының шоғыры.

- Температура, қоректік заттардың түсуі, жарықтандыру қажеттілігі және микробалдырлар мен бактериялардың басқа түрлерімен бәсекелестік сияқты өңдеу режиміне реакциясы.
- Қоректік заттарға қажеттілік және CO_2-ні сіңіру жылдамдығы, азотты және фосфорды аз дәрежеде қажет ету (әсіресе, сортаң сулар мен ауылшаруашылық ағындарын іздеу қажет болғанда).
- Биомассаны жинау, мұнай өндіру және одан әрі өңдеу оңай.
- Тамақ өнімдері, косметикалық препараттар немесе фармацевтикалық өнімдер үшін қосылған құны жоғары химикаттарды бір мезгілде алу мүмкіндігі.
- Соңында, штаммды таңдауды реакторды өсіру және құрылымына арналған ортаны пайдалана отырып, интерактивті режимде жүргізу керек.

Алдыңғы SWOT-талдау бөлімінде сипатталғандай, биодизельді өндіруге арналған микробалдырларды таңдаудың күшті жақтары мен мүмкіндіктері ұсынылған. Дегенмен, әлсіз жерлер мен тәуекелдерден туындайтын технологиялық кедергілер ұтымды тәсілді талап етеді, бұл ретте өзіндік және қайталама параметрлер микробалдырлар метаболизмінде рөл атқарады. Сондықтан биодизельді өндіру үшін іріктелетін микробалдырлардың нақты штаммдары келесі мәселелерді жоспарлы түрде шешуі тиіс [18, 19, 21].

- Жедел өсу емес, оңтайлы өсу, сондықтан эмпирикалық тәсілдердің орнына құрылымдық модельдер мен объективті оңтайландыруды іздеу керек.
- Глицеридтер синтезіне қарама – қарсы алкан липидтерінің саны мен сапасын есепке алу мүмкіндігі үшін.
- CO_2 бөлінуінің орнына, азот пен фосфорды сіңіруден басқа секвестрлеуді арттыру үшін өткізгіштігі.
- Гетеротрофты емес, автотрофты, қалдықтар мен ағындарда қоректік заттарды пайдалануға арналған алмасу өнімдері.
- Фотосинтез және энергия үнемдеу тиімділігін арттыру мақсатында жарықтың түсуі емес, трансмиссия қажет.
- Келесі қайта өңдеуге өзге мазмұндағы жоғары шығындарды төмендету үшін қайта өңдеуді бөлу емес, біріктіру талап етіледі.
- Өнімнің (-дердің) бөлінуіне жәрдемдесу үшін липидтердің жиналуы емес, шығарылуы.
- Экономикалық тепе-теңдікке қарсы экологиялық тұрақтылық, сондықтан барлық тиісті факторлар биодизельді отынға баға белгілеу кезінде ескеріледі.

7.6 Биоотын және жанама өнімдер өндірісіне арналған микробалдырларды өсіру

Фотохимиялық синтездің көмегімен күн энергиясын жинау табиғаттың керемет жетістіктерінің бірі болып табылады. Микробалдырлар фотосинтез жүргізу және органикалық емес заттарды ұстап алынған энергияны пайдалана отырып қарапайым қантқа айналдыру үшін жеткілікті көміртегі мен жарықтың қорына тәуелді болады. Кез келген жағдайда, олар зат алмасудың бірден көп түрін пайдаланады, яғни гетеротрофты, миксотрофты, фотогетеротрофты және фотоавтотрофты. Олар сондай-ақ өсу жағдайына жауап ретінде метаболизмдік қозғалыстарға ұшырауы мүмкін [19]. Chlorella vulgaris, Haematococcus pluvialis және Arthrospira platensis (Spirulina) типтік мысалдары болып табылады, олардың барлығы фотоавтотрофты, гетеротрофты және миксотрофты жағдайларда өсе алады [20] немесе фотоавтотрофты, гетеротрофты және миксотрофты тұрғыда әрекет ететін Selenastrum capricornutum және Scenedesmus acutus [22]. Фототрофты өсіру кезінде микробалдырлардың түріне байланысты 5−тен 68%−ға дейін өзгеріп тұратын липидтер құрамының айтарлықтай өзгеруі байқалады, бұл ретте қолда бар деректер бойынша липидтердің ең көп өнімділігі Chlorella spp үшін 179 мг L-1 d-1 құрайды [19]. Микробалдырлардың өсу жылдамдығын анықтайтын негізгі факторлар жарық, мінсіз температура, өсу ортасы, аэрация, pH, CO_2 талаптары мен жарық және қараңғылық кезеңдері болып табылады. Микробалдырлардың өсуі үшін қажетті маңызды қоректік заттардың кейбірі NaCl, $NaNO_3$, $MgSO_4$, CaCl2, KH_2PO_4, лимон қышқылы және кейбір микроэлементтер.

Әртүрлі микробалдырларды өсіру үшін қатаң бақыланатын зертханалық (жабық фотобиореакторлардан) әдістерден бастап сыртқы су айдындарында (ашық тоғандарда) болжанатын әдістерге дейін өсірудің әртүрлі жүйелерін пайдалану арқылы ауқымды зерттеулер жүргізілді.

Қалқаланған фотобиореакторлар оңай ластанатын дақылдар үшін неғұрлым қолайлы, ал ашық жүйелер төтенше өсу жағдайында және pH-і жоғары қоршаған ортада (мысалы, Spirulina) немесе тұзды ортада құтаятын (мысалы, Dunaliella spp.), немесе өте тез өсетін (мысалы, Chlorella spp.) микробалдырлар үшін қолайлы. Ең көп таралған жүйелер кіші тереңдік ірі суқоймаларын, тоғандарды, айналмалы тоғандар мен бұруға арналған арнасы бар суқоймаларды қамтиды [23–25]. Ашық суқоймаларының негізгі артықшылықтарының бірі – жабық жүйелердің көпшілігіне қарағанда, оларды салу және пайдалану оңай [26]. Алайда, ашық суқоймаларының негізгі кедергілер жасушалардың жарықтың нашар тұтынуын, булану шығынын, CO_2 атмосфераға шашырауын, сондай-ақ судың көп мөлшерін, жердің қажеттілігін және биомассаның төмен өнімділігін қамтиды [27]. Микро және макробалдырларды өсіруге арналған тоғандардың жер үсті жүйелері ашық теңіз суында өсірумен салыстырғанда бірқатар артықшылықтарға ие, мысалы, қоректік заттарды қарапайым қолдану және ауа-райының, аурулардың және жыртқыштықтың алдын алу. Бұл ретте, жер үсті жүйелері микро және макробалдырлар үшін арзан қоректік заттар көзі ретінде қалдықтарды қамтамасыз ету үшін балық сияқты басқа түрлердің аквамәдениетімен біріктірілуі мүмкін. Ашық суқоймаларының жүйелері, шын мәнінде, салыстырмалы түрде қымбат емес, ал микробалдырлардың фототрофты өсуіне қойылатын негізгі талаптар атмосфералық CO_2 және тек бірнеше қолжетімді микроэлементтерге (күн сәулесінен басқа) келеді. Осы артықшылықтармен қатар, биоотын нарығына биомассаны беру үшін ашық тоғандары бар жүйелерді қолдану қазіргі заманғы тәжірибемен салыстырғанда айтарлықтай кеңейту үшін тоған салу мен технологиялар шығындарын қысқартуды талап етер еді [28].

Ашық суқоймаларына балама шешім жабық тоғандар (жабық биореакторлар) болып табылады, онда қоршаған ортаны бақылау ашық суқоймаларынан әлдеқайда жақсы. Жабық биореакторлық жүйелер ашық тоғандарға қарағанда қымбатырақ және фотобиореакторларға қарағанда әлдеқайда арзан. Жабық түрдегі фотобиореакторлар электр станциясының жануының газ тәрізді өнімдерін тазарту және/немесе сарқынды сулардан қоректік заттарды жою қасиетіне ие, сонымен қатар жұмысты биодизельдің соңғы құнына қосылған барынша қатаң санитарлық-гигиеналық шараларды сақтай отырып, зарарсыздандырылған жағдайларда орындауды талап етеді. Жабық фотобиореакторлар көп түрлерді өсіруге, оларды басым мөлшерде өсіруге және вегетациялық кезеңді ұзартуға мүмкіндік береді. Әдетте жабық тоғандар спирулинаны өсіру кезінде қолданылады [29]. Екінші жағынан, олар жарық беру мен биомассаның өнімділігін жақсарту үшін жасалған ажыратқыш формалардың көмегімен жарықтың өту жолын оңтайландыруға мүмкіндік береді. Олар реактордың қызмет көрсету аймағының ауданына қарағанда 10 есе жоғары болуы мүмкін үстіңгі бетінің үлкен ауданы бойынша күн сәулесін бөле алады және буланудан құтылуға болады. Бұл микробалдырларды классикалық жерде өсіру мүмкін емес қуаң аудандарда да өсіруге мүмкіндік береді. Жабық фотобиореакторлардың тік реакторлар, жазық пластиналы реакторлар, сақиналы реакторлар, полиэтилен пакеттерінен жасалған құрылғылар және құбырлы реакторлардың әр түрлі нысандары сияқты әртүрлі түрлері бар, олардың барлығы механикалық немесе ауамен көтерілу арқылы араластырылады [30]. Реактордың жоғары құны мен қосалқы энергияға деген қажеттілік тежеуші факторлар болып табылады. Дегенмен, реакторлар саласындағы жалғасып жатқан зерттеулердің келешегі бар деп табылады және арзан және одан да көп энергия тиімді үлгілерге әкеледі [27].

Кәріз жүйесін және сарқынды суларды тазарту станцияларында микробалдырларды өсіру қоршаған ортаға екі есе пайда әкеледі деп күтілуде, өйткені бұл әдіс сарқынды сулардан қоректік заттарды алу және оларды биодизель өндіру мақсатында майларға айналдыру үшін қолданылуы мүмкін, осылайша атмосфераның ластануын төмендетеді [31]. Микробалдырларды өсірудің тағы бір үнемді жолы – теңіз суы (тұзды су). Теңіз суы – бұл микробалдырлардың өсуі үшін қажетті қоректік заттардан тұратын әртүрлі мөлшерде ерітілген, тұрақты құрамы бар тұз ерітіндісі. Теңіз суында 70 – тен астам элемент ерітілген, оның алтауы барлық ерітілген тұздардың > 99%-ын құрайды; олардың барлығы электр зарядталған атомдардың иондары немесе натрий (Na+) атомдарының топтары, хлор (Cl^-), магний (Mg_2+), калий (K+), сульфат (SO_2-) және кальций (Ca_2+) түрінде кездеседі [32].

7.7 Микробалдырларды жинау және кептіру

Ірі ауқымды фотобиореакторларды (PBR) өңдеу үшін инженерлер шығыны аз, сондай-ақ қымбат емес ашық жүйелерде тиімді өсіп келе жатқан түрлерді әзірлеу үшін күш-жігерді біріктіретін инженерлер мен биологтар елеулі қиындықтарға тап болады [26]. Микробалдырларды өсіру жүйелері жарықтың енуін шектеу салдарынан (әдетте 1-5 г/л диапазонында) және микробалдырлар жасушаларының шағын өлшемінен (әдетте 2-20 мкм диаметрдегі диапазонында) алынатын биомассаның өте төмен шоғырлануы болады. Микробалдырлар биомассасының өнімін жинау үшін

әртүрлі технологиялар, оның ішінде химиялық флокуляция, тұндырып бөлу, сүзу және центрифугалау зерттелді. Микробалдырлар дақылдарына егін жинау, сусыздандыру (кептіру) және отын бастамашыларының экстракциясы сияқты өңдеу кезеңдері қажет. Келесі үдерістерді таңдау дақылдың, шикізаттың және қалаған өнімнің түріне байланысты. Судың жоғары құрамы және азоттың (N) және фосфордың (P) жоғары құрамы бар отынды алу микробалдырларды кейіннен қайта өңдеуге негізгі шектеу болып табылады. Бұдан басқа, энергия шығындары, қондырғының орналасу орны, тасымалдау, судың сапасы және қалдықтарды қайта өңдеу мәселелері сияқты басқа да экономикалық және тәжірибелік мәселелер маңызды мәселені білдіреді, үлкен назар аударуды талап етеді және микробалдырларды отынға қайта өңдеу бойынша қолайлы стратегияны әзірлеу мақсатында тиісті түрде шешілуі тиіс [14, 33].

"Өнімді жинау" термині қалаған өнімнің қажеттілігіне байланысты қалың терілген пастаны/құрғақ массаны алғанға дейін балдырлардың өлшенген бөлшектерінің шоғырлануына жатады. Негізгі әдістер сүзуді, центрифугалауды, тұндырып бөлуді және қалқытуды қамтиды. Сүзу, мәні бойынша қарапайым үдеріс, әдетте сору сорғысының көмегімен әртүрлі жарғақшаларда орындалады. Сүзудің ең үлкен артықшылығы-бұл өте төмен тығыздықты жасушаларды жинауы мүмкін. Дегенмен, осы уақытқа дейін сүзгіні ластау, жасушалық массаны тиімді қалпына келтіру және жууға қойылатын талаптар сияқты әртүрлі мәселелер ең үлкен кедергілер болды [14, 34]. Кейбір әдістер, мысалы, кері ағын вакуумы, бөлшектер шөгуін болдырмау үшін сүзгіш үстінен араластырғыш қалақпен тікелей вакуум және сүзу қондырғысындағы басқа да өзгерістер, бұл үдерісті экономикалық тұрғыдан орынды етеді [35]. Центрифугалау-бұл центрден тепкіш күш қолдану арқылы түтік түбінде балдырлар жасушаларының шөгу әдісі. Центрифугалау технологияларының ең үлкен артықшылығы-көп мөлшерде су мен дақылдарды өңдеудің жоғары өнімділігі. Коммерциялық және өнеркәсіптік масштабта центрифугалау әдістері ұзақ мерзімді негізде экономикалық орынды болады [36]. Флокуляция – бұл флокулянттар (химиялық қоспалар) жасушалық қосылыстардың мөлшерін арттыру үшін қосылатын әдіс. Кейбір әлдеқашан зерттелген химиялық қоспалар – бұл ашудас ұны, әк, целлюлоза, тұздар, полиакриламидті полимерлер, беттік белсенді заттар, хитозан және басқалар. РН суспензияны реттеу және биофлокуляция (басқа организммен бірге өсіру) химиялық қоспалардың басқа нұсқалары болып табылады. Флокуляция үшін әрдайым тұндырып бөлу немесе флотация қажет. Әрине, флокуляция көптеген ескі азғындаушы дақылдарды тұндырып бөлуге әкеледі, әйтпесе тұндырып бөлуді жылдамдату үшін мәжбүрлі флокуляциямен әрдайым тұндырып бөлу немесе флотация қажет. Флотацияны туғызу үшін, ауа жасушалардың суспензиясы арқылы газданады, соның нәтижесінде жасушалық кластерлер бетіне шығып, жоғарғы қабат қақ сияқты жойылады [14, 36–38]. Липидтерді/биоөнімдерді одан әрі экстракциялау және/немесе термохимиялық өңдеу алдында биомассаны кептіру тағы бір қадам болып табылады, оны назарға алу қажет. Сусыздандыру және кептіру құрғақ массаның жоғары шоғырлануына жету үшін пайдаланылады. Кептіру үшін қажетті жылуды қамтамасыз ету үшін барабанды кептіргіштер және басқа да термокамералар пайдаланылады [39, 40]. Дегенмен, шығындар уақыт пен температураның ұлғаюымен қатты өседі. Төмен ылғалдылық жағдайында ауада және күнде кептіру мүмкін. Бұл микробалдырғыш биомассаны өңдеу үшін қолданылған кептірудің ең арзан әдістері болуы мүмкін. Дегенмен, бұл әдіс ұзақ уақытты қажет етеді, үлкен кептіру алаңын талап етеді, сондай-ақ кейбір биореактивті өнімдерді жоғалту қаупі пайда болады. Төмен қысымда сөрелік кептіру -бұл зерттелген тағы бір арзан кептіру технологиясы [14, 39].

7.8 Микробалдырларды өңдеу, экстракциялау және айыру

Микробалдырлар жасушалық қабырға химиясы, судың көп мөлшері және олардың жасушаларының аз мөлшері сияқты бірнеше қатынаста дәстүрлі биомассаның бастапқы шикізатынан ерекшеленеді. Бұл айырмашылықтар ерекше экстракция техникасының маңыздылығын атап көрсетеді. Биомассаны/биоотынды экстракциялау үшін механикалық, химиялық және ферменттік әдістер қолданылады. Биодизель өндірісі липидтердің жасушаішілік орналасқан жерінен босатылуын талап етеді, бұл органикалық еріткіштердің көп мөлшерін пайдалануды болдырмау үшін ең тиімді және үнемді тәсілмен жасалуы тиіс. Бұл, мысалы, ДНҚ және хлорофилл сияқты басқа жанама өнімдерді айтарлықтай қалпына келтірмей, сұйық биоотынның көлемін барынша арттыруы тиіс [4]. Жоғарыда айтылғандарды ескере отырып, ең алдымен жасушалардың ыдырауын қолдану керек, себебі микробалдырлардың көпшілігі күшті жасушалық қабырғаға ие. Сығындының жалпы шығуы көбінесе жасушалардың бұзылу дәрежесі мен сапасына байланысты. Бірнеше әдістерді қолдануға болады және таңдау микробалдырлар мен нысаналы алмасу өнімінің (-дерінің) қабырғасына байланысты. Олар механикалық әсерге (мысалы, жасушалық гомогенизаторлар, бисерлік диірмендер, ультрадыбыс, автоклавтау және тозаңдаумен кептіру) немесе механикалық емес әрекетке (мысалы,

мұздату, органикалық еріткіштермен экстракция, осмостық есеңгіреу және қышқыл негізіндегі реакциялар немесе ферментті реакциялар) негізделген. [20]. Жасушалық құрылым биомолекулаларға қол жеткізу үшін елеулі кедергі болып табылады, ал биомассаны кез келген әрі қарай өңдеу алдында механикалық тұрғыда бұзылуы тиіс. Олардың ішінде ең көп таралғаны: (i) мұздату және еріту [41, 42], (ii) сұйық азотта мұздату кезінде жасушаларды ұсақтау [43], (iii) кейіннен ұсақтаумен молекулалық кептіру, (iv) сығымдау (экспеллердің көмегімен), (v) ультрадыбыстық өңдеу, (vi) шарлар мен (vii) гомогенизаторлар. Химиялық әдістер мыналарды қамтиды: (i) Гександы еріткіштің әдісі [44], (ii) Сокслет экстракциясы (гексан/петролей эфирі) [45], (iii) еріткіштердің екі жүйесі [46], (iv) аса шектен асқан флюидтік экстракция (метанол немесе CO2) [47], (v) жоғары қысым кезінде еріткішпен жедел экстракциялау, (vi) аса шектен асқан су экстракциясы [48, 49], (vii) сығу (құрамында су бар екі фазалық жүйе және т. б.) және (VIII) трансэстерификация [51]. Ферментативті экстракция целлюлоза және ксиланаза сияқты ферменттерді жасушалық қабырғаларды бұзу үшін қолданады, бұл фракцияны жеңілдетеді. Алайда, осы экстракция үдерісіне жұмсалатын шығындар қазіргі уақытта бұл үдерісті тиімсіз етеді. Осмостық есеңгіреу – бұл ерітіндідегі жасушалардың үзілуіне әкелуі мүмкін осмостық қысымның кенеттен өзгеруі. Осмостық есеңгіреу жасушалық құрам бөліктерінің босауына әкеледі. Липидтер жасушаларының бұзылуынан кейін жасушалық дебристен шығарылуы тиіс. Бұл үдеріс құрамында моно -, ди - және триацилглицеринді құрам бөліктері бар қалпына келетін бейтарап липидтерді ұлғайту және жабыспайтын материалдардың бірлескен экстракциясын азайту үшін липидтермен байланысты болуы тиіс. Биомассада, негізінен, органикалық еріткіштерді пайдалана отырып, қатты денені сұйықтықпен бөліп алу қолданылады, өйткені ол елеулі тозуды болдырмау үшін жылдам және айтарлықтай тиімді. Бірнеше еріткіштерді, мысалы, гександы, этанолды (судағы көлемі бойынша 96%) немесе олардың қоспасын қолдануға болады. Сондай-ақ, ультрадыбыстық, микротолқынды және аса шектен тыс көміртегі диоксидінің экстракциясы сияқты экстракцияның бірқатар балама әдістері назар аудартты [19, 52].

7.9 Микробалдырлардан жасалған биоотын және жанама өнімдер

Микробалдырлар / цианобактериялар – бұл өзінің қарапайым құрылысының арқасында тез өсетін фотосинтезді микроағзалардың біртекті емес тобы. Олар биоотынның әр түрлі түрлерін өндіру үшін зерттелді, соның ішінде биодизель, биоэтанол және биометр бар. Биоотын өндірісін экономикалық мақсатқа ету үшін коммерциялық мүдделіліктің жанама өнімдері үшін қалған балдырлар биомассасын пайдалану қажет. Жылдам өсіп келе жатқан сұранысты қанағаттандыру үшін шектеулі жер және су ресурстары шегінде барлық талаптарға сай келетін микробтық биоотынды өндіру мүмкін болды.

7.9.1 Биодизель

Биодизель – бұл алкил эфирлерінен (негізінен метил, бірақ этил және пропил) тұратын, мұнайдан шықпаған дизельді отын. Биодизель әртүрлі жануарлар мен өсімдік көздерінен (рапс, соя, күнбағыс және пальма сияқты майлы дақылдардан) триглицеридтер моноспиртпен (көбінесе метанолмен немесе этанолмен) реакцияға кіретін моноалкольді трансэстерификациялау үдерісінің көмегімен өндіріледі. Дегенмен, микробалдырлар мен цианобактерияларды пайдалану қолайлы балама болуы мүмкін, өйткені балдырлар планетадағы мұнайдың ең тиімді биологиялық продуценті, биоомассаның әмбебап көзі болып табылады және көп ұзамай Жердегі ең маңызды жаңартылатын отын дақылдарының бірі бола алады [8, 53]. Балдырлардан жасалған биодизельді тәжірибелік зерттеу 1978 жылы басталған және Энергетика министрлігінің демеушілігімен су биотүрлері бағдарламасы арқылы АҚШ-тың ұлттық зертханаларында қаржыландырылды. Микробалдырлардан жасалған биодизель өндірісінде көптеген артықшылықтар бар және ол үшінші буын биоотыны деп аталды. Басқа майлы дақылдардан айырмашылығы, микробалдырлар өте тез өседі және олардың көпшілігі майға өте бай. Микробалдырлар әдетте 24 сағат бойы өзінің биомассасын екі есе көбейтеді, ал экспоненциалды сатысында өсу кезінде биомассаның екі еселеу уақыты әдетте 3,5 сағатты құрайды. Микробалдырлардағы майдың құрамы құрғақ биомассаның салмағы бойынша 80% - дан, ал майдың деңгейі 20-50% - дан асады, айтарлықтай кең [1, 54, 55]. CO_2 арқылы өсетін фотосинтетикалық балдырлардан жасалған биодизель биоотын ретінде үлкен әлеуетке ие. Атап өтерлігі, автотрофты балдырлар фотосинтетикалық табиғатына байланысты биоотынды өндіруде бастапқы өсімдік материалдарымен бәсекелеспейді. Керісінше, балдырлар улайды, нәтижесінде, атмосферадағы CO_2 жаһандық жылыну процесіне ықпал ететін газ мөлшерін азайтады. Бұл ағзалар биодизельді өндіру кезінде өсімдік майларын ауыстыру ретінде қарастырылады. Балдырлардан биодизель өндіру ең көп пайдалы энергияны қамтамасыз етеді, өйткені мұнайдың биодизельге айналуы отынның басқа

түрлеріне түрлендіру әдістеріне қарағанда әлдеқайда аз энергия сыйымдылықты болып келеді. Бұл ерекшелігі биодизель балдырдан ең қолайлы соңғы өнім жасады. Балдырлардан биодизель өндіру құрамында жоғары май бар штаммдарды таңдауды және майды жинаудың, алудың және майды биодизельге айналдырудың экономикалық тиімді әдістерін әзірлеуді талап етеді. Балдырларды арнайы жасанды су айдындарында биодизель өндіру үшін өсіруге болады деп болжануда. Балдырлар тоғандарда жұқа беткі қабат түрінде өседі, сондықтан биодизельдің үлкен мөлшерін алу үшін шақырымдар мен өсу шақырымдарын жинау керек. Үлкен тоғандар микробалдырларды үдерісті экономикалық тұрғыдан орынды ететін мөлшерде өсіру үшін қажет. Табиғи көлдерде немесе мұхит жағалауларында микробалдырлар өсіру ұсынылды [55]. Бұған қосымша, қазіргі уақытта субстраттар ретінде қанттарды пайдалана отырып биодизель өндіру үшін гетеротрофты балдырларды пайдалану бойынша зерттеулер жүргізілуде. Гетеротрофты балдырлар фототрофты балдырлармен салыстырғанда анағұрлым жоғары өсу тығыздығына қол жеткізетін артықшылыққа ие. Сонымен қатар, гетеротрофты балдырлардың күңгірт өсуі фототрофты балдырлармен салыстырғанда инженерлік мәселелер тудырмайды [55, 56]. Дегенмен, балдырлардың инвазивтілігі қоршаған ортаға қауіп төндіруі мүмкін, өйткені өсірілген балдырлар экожүйені бұзады және одан озады. Биодизель өндірісінің экономикасы өндіріс технологиясындағы жетістіктердің арқасында жақсаруы мүмкін. Фотобиореакторларда алынған сұйылтылған сорпалардан алынған балдырлардың биомассасын алудың тиімді әдістері аса маңызды технологиялық мәселелер болып табылады. Микробалдырлардың өнімділігін арттыруға арналған басқа қосымша әдіс генетикалық және метаболизмдік инженерия болып табылады. Бұл әдіс бәрінен бұрын микробалдырғыш дизельді өндіру экономикасының жақсаруына әсер етуі мүмкін [14, 53]. Өңдеу шығындарын төмендететін дәстүрлі үдерістің келешегі бар баламасы табиғи жағдайларда трансэстерификация болып табылады. Бұл үдеріс майлы қышқылдарды биомассаның ішінде тікелей алкил эфиріне түрлендіруге мүмкіндік береді, осылайша іріктемелі экстракция кезеңін жояды және өнімді жинау кезінде биомассаны кептіру қажеттілігін жояды. Кешенді алкогольдің мұндай түрі биодизельдің жоғары шығуына әкеледі, бұл әдеттегі үдерістерге қарағанда 20% - ға жақсы, сондай-ақ қалдықтар саны азаяды [57].

7.9.2 Биосутек

Молекулалық сутегі биоотынның ең келешегі бар түрлерінің бірі болып табылады, өйткені жағу кезінде ол CO_2 (парник әсерін тудыратын газ) бөлмейді, бірақ жану кезінде массаның бірлігіне энергияның көп мөлшерін бөледі. Сутегі отын элементтері технологиясындағы жетістіктер H2 жану кезінде қарапайым суды бөлетінін, бұл шикізатты ерекше тартымды ететінін түсінеміз. Газ тәрізді сутегі болашақ энергия тасымалдаушы ретінде қарастырылады, себебі ол жаңартылады. Сутегі өндірісімен салыстырғанда сутегі биологиялық өндірісі фотоэлектрохимиялық немесе термохимиялық процестер түрінде бірқатар артықшылықтарға ие. Сутегі табиғи жолмен әртүрлі тәсілдердің көмегімен алынуы мүмкін, оның ішінде биомайлардың бу риформингі, органикалық материалдардың қараңғыда ферментелуі және фотоферментациясы және микробалдырлардың ерекше түрлерімен катализделген су фотолизі.

Қазіргі уақытта биосутекті өндіру бойынша қазіргі заманғы зерттеулер орталығында үш негізгі үдеріс бар. Ең тікелей тәсіл – фотосинтездеуші микроағзаларды (цианобактериялар және микробалдырлар) биосутегін өндіру үшін пайдалану. Фотосинтетикалық микроағзалар күн сәулесін пайдалана отырып, судың бір молекуласынан суды электрондарға және оттегіге ажырату қабілетіне ие. Алынған электрондар энергия өнімділігі (электрондардың көлік тізбегі арқылы), Кальвин кезеңін пайдалана отырып, биомассаны өндіру және қант өндірісі үшін пайдаланылады. Басқаша айтқанда, олар гидрогенез ферменттерімен сутегіге түрлендірілуі мүмкін. Бұл жүйенің тартымдылығы – бұл суды субстрат және күн сәулесі ретінде энергия көзі ретінде пайдаланады. Сондықтан теориялық тұрғыдан бұл тәсіл арзан сутегін өндіру үшін болашағы өте зор. Екінші тәсіл сутегі өндірісі үшін аноксигендік фотогетеротрофты микроорганизмдерде (күлгін түйіршікті емес бактериялар) нитрогеназ ферменттерін пайдалануға қатысты. Нитрогеназ функциясы №2 газ тәрізді азотты аммонийге айналдыруға арналған, бұл қоректік ортада органикалық немесе бейорганикалық азот көздері болмаған кезде азотжинақтаушы микроағзаларға өсуге мүмкіндік береді. Нитрогеназ ферменттері сондай-ақ оттегінің болмауы және жарықтың болуы кезінде электрондар мен протондардан сутегіні өңдеуге қабілетті. Жарықта және оттегі болмаған кезде күлгін күкіртті емес бактериялар циклдық аноксигендік фотосинтез арқылы аденозинтрифосфат (АТФ) және электрондарды, сондай-ақ органикалық субстраттардан көміртекті ала алады. Органикалық субстраттардан алынған электрондар нитрогеназ ферменттерін пайдалана отырып сутегін алу үшін пайдаланылуы мүмкін. Күкіртті емес күлгін бактериялардың мұндай фотогетеротрофты өзгергіштігі

теориялық тұрғыдан көміртегі метаболизмі үдерісінде пайда болатын электрондардың 100% сутегін өндіруге бағыттауға мүмкіндік береді, себебі анаболикалық бактериялар үшін қажетті электрондардың фотосинтезі арқылы биосинтетикалық реакциялар алуға болады. Бұл әдісті зерттеуді Вашингтон университетінің Кэролайн Харвуд тобы rhodopseudomonas palustris күлгін түйіршікті емес бактерияның үлгісі ретінде пайдалана отырып жүргізді, ал қосымша генетикалық амал-шарғылардың көмегімен 7,5 мл сутегі/литр мәдениетті өндіруге қабілетті R. palustris штаммы алынды, сондай-ақ алдын ала технологиялық жобалар ұсынылды. [18, 55, 58, 59]. Үшінші тәсіл органикалық субстраттарды, мысалы қант, линглоцеллюлоза биомассасын, анаэробты ферменттеу үшін өнеркәсіптік, тұрмыстық және ауылшаруашылық қалдықтарын пайдалана отырып ферменттік бактериялармен сутегін алу болып табылады. E. coli, Enterobacter aerogenes және Clostridium butyricum сияқты соңғы ферменттеу өнімі ретінде сутегін өндіретін микроағзалардың бірнеше топтары белгілі. "Қараңғылық ферменттеу" реакциясы жарық энергиясын талап етпейді, сондықтан олар күн мен түн бойы үздіксіз органикалық қосылыстардан сутегін өндіруге қабілетті. Дегенмен, сутегі өндірісі ферменттік микроағзалармен пайдаланылатын электрондардың бірнеше акцепторларының бірі ғана болып табылады, ал басқа да ферменттеудің соңғы өнімдері сутегіден тыс пайда болады [55, 60, 61].

Фотосинтетикалық микроағзалардың көмегімен биологиялық сутегін алу үшін, мысалы, айқын жабық қорап сияқты қарапайым күн реакторын пайдалану талап етіледі, ал екінші жағынан, сутегі электрохимиялық өндірісі үшін күн энергиясы негізінде суды ыдырату арқылы энергияға қойылатын жоғары талаптары бар күн батареяларын пайдалану талап етіледі. Дегенмен, оның технологиялық өміршеңдігі едәуір дәрежеде табиғи газдың бу риформингінің классикалық үдерістерін, мұнайды айдауды және көмірді газдандыруды ауыстыруға қабілетті үлкен ауқымда H_2 өндірудің экономикалық тиімді сарқылмайтын жүйелерін әзірлеуге байланысты. [14, 19]. Сутектің бөлінуі көптеген фототроф ағзалардың ерекшелігі болып табылады, оның ішінде микробалдырлардың, цианобактериялардың және анаэробты фотосинтетикалық бактериялардың бірнеше жүздеген түрлері бар. Қазіргі уақытта Chlamydomonas reinhardtii эукариотикалық сутегінің ең үздік фотосинтетикалық өндірушісі болып табылады, және де Nostoc және Synechocystis цианобактериялары да H2 өндірісі үшін үміткерлер ретінде көп үміт күттіретін мәртебе бар [62, 63]. Микробалдырлармен сутектің бөлінуі қараңғыда анаэробты инкубациялық кезеңнен кейін туады; гидрогеназа (простетикалық топ ретінде Fe бар) осындай инкубация кезінде көрінеді және ерекше белсенділігі жоғары H2 өнімін жанама жарықпен катализациялайды. Бұл фермент ядрода кодталады, бірақ кемелденген ақуыз орналастырылған және хлоропласт стромасында жұмыс істейді. Сутегін өндіру үшін фотосинтетикалық аппаратпен жарықты сіңіру маңызды мәнге ие, себебі ол электрондар мен протондарды босататын судың тотығуын тудырады және аталған электрондардың ферредоксинге (Fd) ауыстырылуын жеңілдетеді. Осылайша, бұл ферредоксин Fe-гидрогеназа үшін электрондардың физиологиялық доноры болып табылады, сондықтан ол бұл ферментті микробалдырлар хлорқайнауқатында электрондардың көлік тізбегімен байланыстырады [19, 64, 65]. Цианобактерияларды блашақ энергия тасымалдаушы, молекулалық сутегін (H_2) өндіру үшін пайдалануға болады. Цианобактериялар оттекті фотосинтездің екі негізгі реакциясы нәтижесінде пайда болатын электрондарды тікелей H_2 өндіруге, оларды күн энергиясы мен судан жаңартылған H2 өндіру үшін тартымды етеді. Цианобактериялар H_2 өндірісінің екі табиғи жолын пайдалана алады. Бірінші жол - H_2 өндіретін нитрогеназдармен азотты бекіту, ал екінші жол H_2 өндіру үшін екі бағыттағы гидрогеназаның белсенділігін пайдаланады. Нитрогеназаларға АТФ талап етіледі, ал екі бағыттағы гидрогеназалар H_2 өндірісі үшін АТФ талап етпейді, бұл оларды айтарлықтай үлкен айналымы бар H_2 өнімі үшін неғұрлым тиімді және қолайлы етеді [9, 14, 66–68].

7.9.3 Биоэтанол

Цианобактериялар мен балдырлар глюкоза мен сахарозаны бөлуге қабілетті. Анаэробты қараңғыда ашыту нәтижесінде бұл қарапайым қанттар этанол шығарады. Этанолды қоректік орталардан тікелей өндіруге болатын жағдайда, өңдеу биоотынның бәсекелестік үдерістеріне қарағанда капитал мен энергиядан әлдеқайда аз пайдаланылуы мүмкін. Бұл үдеріс биомассаны судан бөлу, сондай-ақ майларды экстракциялау және өңдеу қажеттілігін іс жүзінде жояды. Дегенмен, этанолды биоотын үшін ең жақсы қосылыс емес деп айтуға болады. Мысалы, этанолдың суда ерігіштігі оны құбыр арқылы айдау үшін жарамдылығын төмендетеді және сумен араластыруды жеңілдетеді. Бұдан басқа, этанолдағы энергия мөлшері ұзын тізбекті спирттер үшін 86% - ға қарағанда стандартты мұнай қоспасының осындай көлемінің шамамен үштен екісін құрайды [54]. Бірнеше себептер бойынша, осы уақытқа дейін әдебиетте микробалдырлардан биоэтанолды өндіру туралы зерттеу ақпараттары мен

деректердің аз ғана санына қол жетімді болды; (1) микробалдырлардан биодизель өндіруге үлкен көңіл бөлінді, өйткені кейбір штаммдар табиғи жолмен өз жасушаларында липидтердің көп санын жинай алады; (2) азот тапшылығымен өсіру әдісі (энергия мен құнды үнемдеу үшін), микробалдырлар жасушаларының ішіндегі липидтердің құрамы көмірсулар синтезінің жолын бұғаттау жолымен едәуір жоғарылайды, ал көмірсулар биоэтанол өндірісі үшін негізгі субстрат болып табылады; (3) биодизельдің биоэтанолға, сәйкесінше 37,3 МДж/кг және 26,7 МДж/кг-ға қарағанда калориялығы анағұрлым жоғары. Дегенмен, микробалдырлардың бірінші және екінші ұрпақтарының биоэтанол шикізатының басқа түрлерімен салыстырғанда биоэтанол өндірісі үшін жоғары шикізат болып табылатыны анықталды. Бірінші буынның биоэтанолы қант қамысы мен қант қызылшасы сияқты тағамдық шикізат негізінде құрылады, бұл ретте осы шикізат қорларын шамадан тыс пайдалану "тамақ және отын" мәселесін тудырады және орманды кесу мен тиімсіз жер пайдалануды қоса алғанда, бірқатар экологиялық мәселелерді көтереді. Екінші ұрпақтың биоэтанолы ағаш, күріш сабақтары және жүгері сабаны сияқты лигноцеллюлоза биомассасынан өндіріледі. Бастапқы кезеңде лигноцеллюлоза биомассасы лигниннің күрделі құрылымын ыдырату және аморфты целлюлозаға айналдыру жолымен кристалды целлюлоза үлесін азайту үшін алдын ала тазартылуы тиіс [69, 70].

Биоэтанол энергия тәуелділігіне ықпал ету және парниктік газдар шығарындыларын азайту үшін өте маңызды болуы мүмкін. Биоотын сияқты жаңартылатын балама нұсқаларды қолдану арқылы мұнайды біртіндеп ауыстыру туралы өте күшті пікірталастар бүкіл әлемдегі саяси және экономикалық күн тәртібінде басымдыққа ие [71]. Жерге, дәстүрлі ферменттелген дақылдарға байланысты еңбек пен уақытқа жұмсалатын шығындарды болдырмау үшін цианобактериялар мен микробалдырлардан биоэтанол өндірудің балама әдістерін әзірлеу қажет. 1996 жылы Йеда мен бірлескен авторлар [72] микробалдырларды ферменттеудің екі кезеңді үдерісін патенттеді. Бірінші кезеңде этанолдың пайда болуы үшін микробалдырлар анаэробты ортада ферменттеледі. Ферменттеу үдерісінде пайда болатын CO_2 балдырларды өсіру кезінде қоректік зат ретінде өңделуі мүмкін. Екінші кезең анаэробты дигерлеу үдерісі үшін метан өндіруге арналған қалған балдырлық биомассаны пайдалануды қамтиды, содан кейін электр энергиясын өндіруге түрлендірілуі мүмкін. 2006 жылы Буш пен Холл 1996 жылы патенттелген Йед пен бірлескен авторлардың технологиясы бір жасушалы еркін жүзуші балдырларға қатысты шектеулерге байланысты коммерциялық бейімделмегенін атап өтті [72, 73]. Олар ашытқы ферменттеу үдерісін патенттеді, Saccharomyces cerevisiae және Saccharomyces uvarum, және этанол өндіру үшін балдырларды ферменттеу сорпасына қосылды. 2010 жылы Харун және соавторлар [74] биоэтанолды өндіруге арналған ашытқыларды ферменттеу арқылы субстрат ретінде Chlorococum sp. микробалдырларының жарамдылығын зерттеді. Олар салмағы бойынша 38% - ға жуық өнімділік деңгейіне жетті, бұл биоэтанолды өндіру кезінде келешегі бар субстрат ретінде микробалдырлардың жарамдылығын растайды [14].

7.9.4 Биогаз биогенді отын ретінде

Биомасса оттегінің жоқтығында жоғары температурада өңделетін кезде өнімдер үш кезеңде жүргізіледі: бу күйі, сұйық күй және қатты күй. Биогаз, метан мен көмірқышқыл газының қоспасы анаэробты жағдайларда органикалық қалдықтардың метаногенді ыдырауы нәтижесінде пайда болады. Биогаз өндірісіне ацетат ыдырауымен және гидрогенотрофты (сутегі тұтынатын) метанопродуцентпен бірге ферментер және/немесе синтрофаның белгілі бір дақылы көмегімен қол жеткізуге болады. Бұған қосымша, белгісіз дақылдар (мысалы, сиыр қиындағы немесе сарқынды сулардағы микроағзалар) биогаз өндірісі үшін инокулятор ретінде пайдаланылуы мүмкін [55, 75). Биомасса сияқты органикалық материалдар анаэробты дигерлеу және ферменттеу арқылы биогаз өндіру үшін пайдалануға болады. Органикалық биополимерлер (яғни көмірсулар, липидтер және ақуыздар) гидролизденеді және мономерлерге ыдырайды, содан кейін ферменттік ыдырау арқылы метанға бай газға айналады. Көміртегінің қос тотығы биогаздағы (шамамен 25-50%) екінші негізгі құрам бөлігі болып табылады және басқа интерференделуші қоспалар сияқты метанды пайдалану алдында алып тастау тиіс [14, 53]. Сығылған табиғи газ түріндегі метан көлік құралдары үшін отын ретінде пайдаланылады және бензин, жанармай және дизель отыны сияқты қазба отынына қарағанда экологиялық таза болып табылады. Кез келген жағдайда жергілікті деңгейде биогаз қолданылуы мүмкін еді және қазіргі уақытта қолданылады және пайдаланылады. Мысалы, ағынды суларды өңдеу қондырғылары және қалдықтарды көму полигондары сияқты биогаз өндіретін кәсіпорындар зауыттың жұмысы үшін пайдалану кезінде өндірілген биогаздарды қолдана алады, бұл оларды энергетикалық бейтарап етеді. Жергілікті, тұрғын ауқымда биогазды пайдалану дамушы елдердің ауылдық жерлерінде пайдаланылуы мүмкін. Үндістан азық-түлік және электр дайындауға арналған

биогаз өндіруге арналған коммуналдық қызметтерсіз, ауылдық үйлермен қосылған жанас шұңқырларда өндірілген биогазды пайдалануда үлкен табысқа ие болды [76]. Бұл жұмыста егуге арналған материал ретінде сиыр қи қолданылған. Қазіргі уақытта мұндай әдістер күріш сабанын және құрамында аз қоректік заттар бар, шикізатқа енгізіле алмаған және қазіргі уақытта өртелетін басқа да ауыл шаруашылығы қалдықтарын өңдеу үшін Египетте қарастырылады.

7.9.5 Жанама өнімдер

Балдырлық биомассаның барлық бастапқы құрамды бөліктері, яғни көмірсулар, майлар (майлар), ақуыздар және әртүрлі органикалық емес және күрделі органикалық молекулалар экономикалық тұрғыдан орынды биоотынды өндіру үшін тиісті технологияларды пайдалана отырып, түрлендірудің химиялық, ферменттік немесе микробиологиялық құралдарының көмегімен әртүрлі өнімдерге қайта өңдеу қажет. Технологияларды пайдалану, ең алдымен, түпкілікті өнімдердің сипатымен және өңір мен шикізат құнына байланысты өзгеруі мүмкін жүйенің экономикасымен анықталатын болады. Көптеген коммерциялық өнімдер микробалдырлардан алынды. Олардың қатарына адам мен жануарлардың азық-түліктері, көп қанықпаған май қышқылдары, антиоксиданттар, бояғыш заттар, тыңайтқыштар мен топырақтың құрылым жасаушылары, сондай-ақ биологиялық флокулянттар, биологиялық ыдырайтын полимерлер, косметика, фармацевтикалық препараттар, полисахаридтер және зерттеу мақсаттары үшін тұрақты изотоптар жатады [14, 77].

7.9.5.1 Қоректендіру және тыңайтқыштар

Адам денсаулығына тағамдық қоспа ретінде микробалдырлар мен цианобактериялардың биомассасын тұтыну қазіргі уақытта тек бірнеше түрлермен шектелген, олар Spirulina (Arthospira), Chlorella, Dunalliella және, аз дәрежеде, Nostoc және Aphanizomenon. Дегенмен, болашақта нарық өседі деп күтілуде. Микробалдырлар мен цианобактериялар сондай-ақ ұлулар, шаян тәрізділер (асшаяндар) және балықтар аквакультурасында жем ретінде пайдаланылады. Ең жиі қолданылатын түрлері Chaetoceros, Chlorella, Dunaliella, Isochrysis, Nannochloropsis, Nitzschia, Pavlova, Phaeodactylum, Scenedesmus, Skeletonema, Spirulina, Tetraselmis және Thalassiosira. Ақуыз құрамы және қанықпаған май қышқылдарының деңгейі бір мезгілде микробалдырлар үшін азықтың тағамдық құндылығын анықтайды. Микробалдырлар мен цианобактериялардың биомассасы сондай-ақ жақсартылған иммундық реакция, фертильділік, сыртқы түрі, сиырларға, жылқыларға, шошқаларға, үй құстарына және тіпті иттер мен мысықтарға арналған жемдік қоспа ретінде массаның ұлғаюы сияқты әлеуетті артықшылықтармен пайдаланылды. Үй құстарының рациондарында биомасса салмағы 5-10% деңгейіне дейін әдеттегі ақуыздарды ішінара ауыстыру ретінде қауіпсіз пайдаланылуы мүмкін. Жануарларға арналған жемде қолданылатын негізгі түрлері Spirulina, Chlorella және Scenesdesmus [14, 56, 78). Микробалдырлар биомассасы ылғал байланысқан қабілетін, сарқылған топырақтың минералдық құрамын жақсарту үшін және өсімдік тыңайтқыш ретінде қолданылады. Сонымен қатар, биометрді өндіру үшін тыңайтқыш ретінде анаэробты дигерлеу кезінде пайда болатын эффлюентті пайдалануға болады [48].

7.9.5.2 Биомолекулалар

Цианобактериялар өндіретін фикобилипротеиндер, фикоэритрин, фикоциан және аллофикоцианин тағамдық бояғыштар, косметикада пигменттер ретінде және клиникалық немесе зерттеу зертханаларында флуоресценттік реагенттер ретінде пайдаланылады. Микробалдырлар өндіретін бояғыш заттар тамақ өнімдері, косметика және зерттеулер үшін табиғи бояғыштар ретінде немесе жануарларға арналған жемдерде пигменттер ретінде пайдаланылады. Пайдалы тағам нарығы үшін сатылатын бірқатар антиоксиданттар, сондай-ақ микробалдырлар өндіріледі. Ең танымалы - Dunaliella salina β-каротин, ол сығынды түрінде немесе тұтас жасушалық ұнтақ түрінде сатылады. Бұдан басқа, биополимерлер және биоыдырайтын пластиктер, косметика, фармацевтикалық препараттар және биоактивті қосылыстар, полисахаридтер және зерттеуге арналған тұрақты изотоптар микробалдырлар мен цианобактериялар түрлерінен алынған басқа да маңызды жанама өнімдер болып табылады [14, 41, 42, 56, 78–83]. Микробалдырлар мен цианобактерияларды көп қанықпаған май қышқылдарында (ҚҚМҚ) жоғары болуына байланысты өсіруге болады: ҚҚМҚ, оларды адам тамағына және жануарларға арналған жемге олардың емдік-профилактикалық қасиеттеріне байланысты қосуға болады. Ең жиі кездесетін ҚҚМҚ: арахидон қышқылы (AA), докозагексаен қышқылы (DHA), гамма-линолен қышқылы (GLA) және эйкозапентаен қышқылы (EPA), жоғарыда көрсетілгендей, арахидон қышқылы Porphyridium синтезделген, докозагексаен қышқылы - Crypthecodinium және Schizochytrium, гамма-линолен қышқылы – Arthrospira, ал

эйкозапентаен қышқылы - Nannochloropsis, Phaeodactylum және Nitzschia [56, 78, 81].

7.10 Биоотын өндірісіндегі қиындықтар мен кедергілер

Бүкіл әлемде өнеркәсіп салалары экономикалық орынды үдерістерге шоғырланды. Өнімнің коммерциялық бағасына қолжетімді шикізат бағасы, жер құны, су ресурстары, көлік шығындары және т.б. сияқты көптеген факторлар әсер етеді. Нәтижесінде табысты стратегия бір жерде сәтсіздікке ұшырауы мүмкін немесе керісінше. АҚШ-та орналасқан "PetroSun" компаниясы теңіз суы бар тоғанды өсіру үшін пайдаланады, ал "Aqua Flow Binomics" жабайы балдырлардан биоотын өндіретін алғашқы компания болуға тырысады. Компания " Solazyme Inc ."Сан-Франциско қаласында (АҚШ) орналасқан, өсу үшін қант қосылған қараңғыда балдырлар өсіреді. Биоотын экономикалық жағынан тиімді болуы үшін компаниялар қосымша өнімдерге арналған қалдық балдырлар биомассасына назар аударады. Өнеркәсіптің көршілес салалары және олардың шикізатқа, тамақ көздеріне, әлеуметтік қолайлылыққа және басқа да осыған ұқсас аспектілерге деген қажеттіліктері биоотынды және жанама өнімдерді таңдауда көмектесе алады. Бока-Ратонда (АҚШ) орналасқан "Нептун" өнеркәсіп кәсіпорындарының патенттелген "Aqua-Sphere" жүйесі бар, онда балық қалдықтары биоотын және метанға арналған балдырлардың өсуі есебінен қосымша табыс көздерін құру үшін пайдаланылады. Массачусетс штаты (АҚШ) Кембридждегі "GreenFuel Technologies" олар энергоқондырғыдан шығарылатын 80% CO_2-ге дейін ұстай алатын жүйені әзірледі. Компанияның негізгі зерттеуі өнімділікті арттыру және қалаған өнімдерді қарапайым және арзанырақ алу мақсатында цианобактерияларды немесе микробалдырларды гендік инженерия немесе басқа да әдістердің көмегімен басқаруға бағытталған. "Aurora Biofuels" компаниясы Беркли қаласындағы Калифорния университетінде әзірленген патенттелген технологиялық тәсіл арқылы биодизельді тиімді жасау үшін генетикалық түрлендірілген балдырларды пайдаланады, ол басқа өндіріс тәсілдеріне қарағанда 125 есе жоғары және бағасы 50% - ға аз биоотын жасайды деп мәлімдейді [14, 19]. Микробалдырлардан биоотын өндірісі технологиялық жүзеге асырылды, ал липидтерге бай микробалдырлардың биомассасын пайдалану ауыл шаруашылығы дақылдарымен салыстырғанда жыртылған жерлерді пайдалануды едәуір қысқартуы мүмкін. Алайда, мұндай жерлердің сапасы мен санына қатысты кейбір мәселелер әрбір нақты жағдайда шешілуі тиіс. Өкінішке орай, микробалдырлар биодизелі экономикалық мақсатқа әлі жете алмады. Ең үлкен мәселе микробалдырлар биомассасын өндіруге және биодизель үшін липидтерді экстракциялауға/бөлуге қатысты жоғары шығындарға байланысты. Микробалдырлардың құрылымы биоэнергияның сарқылмайтын өндірісіне ықпал етуі мүмкін,алайда, осы жүйелерден энергетикалық өнімдер нарыққа түспес бұрын түрлі биотехнологиялық, экологиялық және экономикалық мәселелерді еңсеру қажет.

7.10.1 Биотехникалық міндеттер

Негізгі биотехникалық міндеттер микробалдырлар мен цианобактерияларды өсіру, ірі масштабты өндіру, жинау, бөлу, экстракция және гендік инженерия болып табылады.

7.10.1.1 Өсіру және ірі сериялы өндіріс мәселелері

- Өнеркәсіптік өндірудің басым көпшілігі өнімділігі төмен және өнімділігі аз қарапайым жасанды су айдындарында болады [1].
- Тұрақты буландырғыш тоған өндіру өте жоғары тұздық немесе жоғары pH сияқты экстремалды шарттармен. спирулина және Dunaliella сияқты дақылдардың шектеулі саны үшін ғана табысты болып табылады.
- Өсірудегі болашақ жетістіктер үшін жабық жүйелер қажет болуы мүмкін, себебі микробалдырлардың барлық түрлері жоғары селективті жағдайларда өседі. Алайда, олардың жоғары құны соңғы уақытқа дейін айтарлықтай дәрежеде олардың өнеркәсіптік қолданылуын жоққа шығарды.
- Шамадан тыс жарық қарқындылығы фотобаяулатуға немесе қызып кетуіне әкелуі мүмкін. Осылайша, жарықты бөлу және оны фотобиореактордың ішінде пайдалану биореакторды жобалау кезіндегі негізгі биотехникалық міндеттердің бірі болып табылады.

7.10.1.2 Жинау, дайындау және іріктеу қиындықтары

- Микробалдырлар мен цианобактериялардың қатты сұйылтылған суспензиялық мәдениетін

қалпына келтіру және жинау үшін соңғы шығындар, энергияға қажеттілік және технологиялық уақыт өте жоғары, себебі бұл дақылдар жоғары тығыздықты және биомассаның мөлшерін қалпына келтіру үшін сүзуді, центрифугалауды, тұндыруды және флокуляцияны талап етеді [84].

- Өнімді жинаудың заманауи тәсілдері арзан энергетикалық өнімдерді өндіру мақсатында ірі ауқымды және арзан жинау үшін қолданылмайды
- Төмен энергия тұтынумен техникалық қабылдау -бұл индукцияланған флокуляция арқылы балдырлардың қоныстануы. Алайда балдырлық биомассаның флокуляциясы әлі күнге дейін аз зерттелген, бұл осы жинау үдерісін бақылауды қиындатады [14].
- Микробалдырлардан липидтерді алу – майдың шығуын қиындататын мықты жасушалық қабырғаның салдарынан биотехнологиялық мәселе болып табылады.
- Бұған балама аса сыни сұйықтықтарды пайдалану болып табылады, бірақ үдеріс шығындарды арттыратын арнайы жабдықты талап етеді

7.10.1.3 Өзгертілген штаммдарды алудағы гендік инженерияның қиындықтары

- Бар деп есептелетін балдырлардың 10 000 түрінен бірнеше мың ғана осы зерттеулердің көп санының болмауына байланысты штаммдарды түрлендіру үшін коллекцияларда сақталады.
- Химиялық құрамға микробалдырлардың бірнеше жүздеген түрі ғана зерттелген және тек бірнеше түрлері өнеркәсіптік мөлшерде өсіріледі.
- Қазіргі уақытта гендік инженерия әдістерін пайдалана отырып, метаболизмдік инженерия олардың өнімділігін арттыру және өнімді өсіру мен жинау үшін оңтайландыру мақсатында қажетті болып табылады.
- Микробалдырлардың генетикалық түрлендірілген штаммдарын ірі масштабты өсіру қоршаған ортаның ағып кету және ластану қаупімен және табиғи штаммдармен айқасумен байланысты.
- Генетикалық түрлендірілген штамдар ауада үлкен қашықтықтарға ауысып, тыныштық кезеңінде түрлі қатал жағдайларда аман қалуы мүмкін.
- Генетикалық түрлендірілген штаммдарды өсіру қоғамдық денсаулық сақтау және қоршаған орта үшін салдарлары әдейі болмауы мүмкін.
- Рекомбинантты ақуыз синтезі, инженерлік фотосинтез және жақсартылған метаболизмі бар балдырлардың трансгендік штаммдарының қатарын дамыту микробалдырлар жасаудың келешегін ынталандырады.

7.10.2 Экология мәселелері

Цианобактериялар мен микробалдырлардың негізгі артықшылығы – олардың CO_2 қалдықтарын қайта өңдеу және суды тазалау сияқты қосымша экологиялық пайданы алу қабілеті. Алайда, осы артықшылықтарды жүзеге асыру үшін кейбір кедергілерден өту қажет. Бұл мәселелер төменде қарастырылады.

7.10.2.1 Көміртектің қос тотығын өңдеу

- Фотосинтетикалық үдерісті толтыру үшін арзан CO_2 көзі қажет, себебі атмосферадағы CO_2 шоғырлануы фотосинтез жасайтын ағзалардың өсуін шектейді.
- Егер балдырларды өсіру мақсаты қазбалы отынмен жұмыс істейтін электр станцияларындағы CO_2 өнеркәсіптік шығарындыларын секвестрлеу болып табылса, онда түнгі уақытта және бұлтты күндері балдырлар өсімін молайту коэффициентін баяулатады және осылайша CO_2 аз сіңіреді.
- Түнде CO_2 ағынын жеңу үшін газ қоймаларын орнату қажеттілігі маңызды.
- Микробалдырлар жүйелерін өнеркәсіптік дайындауды орындағанға дейін, аудан тұрғысынан тиімді күрделі әдістердің көмегімен өнеркәсіптік немесе электр станцияларынан CO_2 микробалдырлармен ірі ауқымды аулау және CO_2 микробалдырларымен қайта айналуы үшін жердің шектеулі қолжетімділігі мәселесін шешу қажет [85].

- Сонымен қатар, балдырларды өсіру арқылы көміртегінің қос тотығы өнеркәсіптік өнімдерінің (CO_2) секвестрленуі уақытша қор болып табылатынын, себебі ол балдырларды түрлендіру және оны энергия ретінде пайдалану кезінде бөлінетінін атап өткен жөн.

7.10.2.2 Биогендер мен жерге қажеттілік

- Микробалдырларда биогендерге қажеттілік өсімдіктерге қарағанда жоғары, әсіресе N және P құрамы жоғары.
- Ірі масштабты өсіру қоршаған орта мен экономикаға әсер етуі тұрақсыз болуы мүмкін азоттың және фосфордың үлкен мөлшерін қамтуы мүмкін.
- Микробалдырлар ағынды суларды және сұйық қалдықтарды тазалау үшін пайдаланылды, өйткені олар органикалық қалдықтардың бактериялық флорасының құрамы үшін ерітілген оттегіні қамтамасыз етеді.
- Сарқынды сулардан қоректік заттарды өңдеудің негізгі шектеулері аудан мен уақыт бірлігінде қолдануға болатын өте төмен жүктеме, азотты және фосфорды шектеулі алып тастау, жерге деген жоғары қажеттілік және сарқынды сулардан балдырлар жасушаларын алудың жоғары құны болып табылады.
- Биогендерді анаэробты дирегирлеу арқылы өңдеу қоректік заттармен болатын мәселенің шешімі болуы мүмкін, бірақ бұл үдеріс органикалық N және P бар балдырлар қалдықтарын ыдыратуы мүмкін, бұл цианобактериялар мен микробалдырлар үшін пайдалануға болатын аммоний мен фосфаттың құйылуына әкеледі.
- Балдырлардың фотосинтездейтін құрамының гендік технологиясы азотты тыңайтқыштарға қажеттілікті азайту үшін азотты сіңіруге мүмкіндік беру үшін қажет.
- Микробалдырлар дәстүрлі энергетикалық дақылдардан әлдеқайда жоғары өнім мөлшерін береді және, сәйкесінше, әлдеқайда аз жерді талап етеді.
- CO_2 және биогендердің қалдықтарын жоғары өндіру және кәдеге жарату үшін қанша жер қолжетімді және жарамды екені түсініксіз.

7.10.3 Экономика мәселесі

Энергияны жаппай өндіру үшін цианобактериялар мен микробалдырлардың дамуы өне бастаған күйде болады. Осыған байланысты қымбат өнімдерді ұсақ сериялы өндіріс үшін пайдаланылатын ең заманауи технологиялардағы болжамды шығындарды негіздеу аса маңызды болып табылады. Балдырларды өсіру және қайта өңдеу инфрақұрылымда да, пайдалану үдерісінде де энергияны тұтынады. Дақылдануға және өнімді жинау үдерісіне байланысты микробалдырларды өндіруге арналған энергетикалық шығындар энергия қайтарымынан асып кетуі мүмкін. Дегенмен, реактор конструкциясының жалғасып жатқан зерттеулерінің келешегі бар деп табылады және арзан әрі энергия үнемдейтін құрылымдарға әкеледі. Микробалдырлардан биоотын өндірісінің экономикалық көрсеткіштерін азотсіңіргіш балдырлар жағдайында тамақ өнімдерін, жем-шөп пен құнды өнімдерді бірлесіп өндіруден, сарқынды суларды тазартудан және тыңайтқыштардың таза құнынан қосымша табыс алу есебінен жақсартуға болады [14, 27]. Биоотын өндірісінің үнемді стратегияларын әзірлеу бойынша микробалдырлар жүйелерін пайдалануды жақсарту үшін мынадай тармақтарды ескеру қажет.

- Балдырлардан биоотын өндіру жөніндегі жобаларды іске қосуға арналған күрделі шығындарға жерге, инфрақұрылым жасауға, биореакторларға, еңбекақы төлеуге және әртүрлі үстеме шығыстарға жатқызылуы мүмкін.
- Өндірістік ауқымдарда табысты өндіріс үшін өнімділіктің ең жоғары деңгейіне жету мақсатында зерттеулерді айтарлықтай қаржыландыру қажет болады.
- Өндірістік шығындар биогенді заттарға, өнімді жинауға және сусыздандыруға, экстрагирлеуге және бөлуге, техникалық қызмет көрсетуге, құрам бөліктерін ауыстыруға, тасымалдауға және үстеме шығыстарға арналған шығыстарды қоса алғанда, өсіруге арналған шығыстарды қамтуы мүмкін.
- Бүкіл әлемде бірқатар компаниялар мен үкіметтік ұйымдар әртүрлі әдістемелер мен жобаларды әзірледі және өнеркәсіптік ірі сериялы өндіріске сметалық есеп дайындады.
- Биоотын зауыттарына арналған балдырлар электр станцияларына іргелес жерлерде (CO_2

пайдаланылған газдардан отынға айналдыру үшін), ағынды суларды тазарту станцияларында немесе теңіз суында (жерді және тұщы суды үнемдеу үшін) тиімді дами алады.

- Егер біз атмосферада CO_2 таза өсімін қысқарту бойынша іс-әрекет жасамасақ, жаһандық жылыну шапшаңдайды.
- Қазбалы отынды пайдалану қоғам отынның баламалы түрлері сияқты жаңартылатын энергия көздерін өте көп мөлшерде ұсынғанда ғана азаяды.
- Ұзақ мерзімді болашақтағы ең жақсы нұсқалардың бірі – биоэнергетика, онда күн энергиясы биомасса түрінде ұсталып, энергияның пайдалы түрлеріне айналады.
- Табысты биоэнергетика екі маңызды мәселеге тап болады. Біріншісі қазып алынған отыннан өндірілген 13 ТВт энергияның елеулі үлесін ауыстыру үшін биомассадан алынған жеткілікті отын өндіреді. Екінші міндет қоршаған ортаға елеулі зиян келтірмей биоэнергияны өндіру және тамақпен қамтамасыз ету жүйесінде болып табылады.
- Талқылауда тұрған биоэнергетиканың көптеген нұсқаларынан көпшілігі екі жағдайда да сәтсіздікке ұшырайды. Дегенмен, микробалдырлар мен цианобактериялар негізіндегі биоэнергия нұсқалары қоршаған ортаға немесе адам қызметіне зиян келтірмей, үлкен көлемде жаңартылатын энергия өндіру үшін әлеуетке ие.

7.11 Биоотын және биоэнергия өндірісіне арналған микробалдырлардың гендік және метаболизмдік инженериясы

Бүгінгі күні балдырлардың тек бірнеше түрі генетикалық манипуляцияларға сәтті ұшырады. Бұл өзгертулер қызығушылық тудыратын үдерістерде маңызды рөл атқаратын жаңа гендерді анықтау үшін индукцияланған кездейсоқ мутагенез түрінде келді. Биологиялық функцияны өзгертуге арналған құрал ретінде сондай-ақ гетерологиялық гендердің айқындалуын пайдаланды, және көптеген балдырлардың ядролық геномдары дәрілердің әсеріне төзімді гендермен тең репортер – гендерді пайдалана отырып түрлендірілді. Хотя существуют природные микроорганизмы, способные усваивать экстракты водорослевого сахара, экономически целесообразное производство биотоплива из микроводорослей требует более продуктивного превращения смешанных сахаров в гидролизаты водорослей устойчивыми штаммами. Балдырлардан жасалған биоотынды өндіру балдырлардың гидролизаттарына аралас қанттардың тұрақты штаммдармен өнімді қосылуын талап етеді. Сутегі мен қант негізіндегі биоотын өндірісі мұнай отынын пайдалануға теориялық тұрғыдан әсер етуі мүмкін. Микробалдырлар адамға немесе жануарларға пайдалы және қолданыстағы мұнай отындарына барынша жақын сипаттамалары бар қайталама алмасу өнімдері мен қоректік заттардың қатарын өндіруге қабілетті. Олардың ішінде болашағы барлары – терпендер, біздің қолданыстағы отын құрылымымен үйлесімді май қышқылдарынан тыс әлеуетті балғын отын көзін ұсынады. Басқа бағалы және жанама өнімдер омега-3 және омега-6 сияқты ұзақ тізбекті көп қанықпаған май қышқылдары (ҰТКҚМҚ) және лютеин, зеаксантин, ликопен, биксин, каротин және астаксантин сияқты пайдалы каротиноидтардың кең шоғыры болып табылады. Микробалдырлар токсиндер, витаминдер, антибиотиктер, стериндер, лектиндер, микоспорин тәрізді аминқышқылдары, галоидтандырылған қосылыстар мен поликетидтер сияқты коммерциялық әлеуеті бар көптеген басқа да ерекше молекулаларды синтездеуі мүмкін. Микробалдырлардан жасалған қосымша болмашы өнеркәсіптік өнімдер тағамдық және тәжірибелік бояғыштар (Arthrospira және Porphyridium) ретінде пайдаланылатын фикобилипротеиндер, косметикаға арналған сығындылар (Nannochloropsis және Dunaliella) және зерттеу үшін пайдаланылатын тұрақты изотопты биомолекулалар болып табылады. Осылайша, гендік және метаболизмдік инженерия – бұл жоғары қосылған құны бар көптеген өнімдердің оңтайлы мазмұнын алу үшін әлеуетті алгоритм болып табылады. Биоотынды дамыту үшін энергетикалық тұрақтылық пен климаттың өзгеруіне қатысты алаңдаушылықтың өсуіне байланысты гендік және метаболизмдік инженерия стратегиясын қолдану қажет. Фотосинтетикалық микроағзалар осы мәселелерді перспективалық шешуді ұсынады және сонымен бірге CO_2 шығарындыларын азайту арқылы өсіп келе жатқан экологиялық мәселелерді шешеді.

7.11.1 Гендік және метаболизмдік инженерияның әлеуетті мүмкіндіктері

Микробалдырларда биоотын өндірісін және энергетикалық өнімділігін арттыру үшін гендік инженерияны қолдану туу үдерісінде болса да, соңғы уақытта осы ағзалардағы орталық көміртек алмасуын басқару үшін пайдаланылатын микробалдырлар жүйесінің модельдерінің көмегімен

генетикалық құралдарды дамытуда елеулі табыстарға қол жеткізілді. Мүмкін, осы жетістіктердің көпшілігін өнеркәсіптік пайдаланылатын ағзаларға да қолдануға болады. Келесі бөлім биоэнергия өндірісі үшін биотопты негіз ретінде цианобактерияларды/микробалдырларды жақсарту мақсатында қарастыруға болатын гендік және метаболизмдік инженерияның әлеуетті бағыттарына арналған.

- Цианобактериялардың геномын секвенирлеу олардың әлеуетін биоотынның келесі ұлы көздерінің бірі ретінде тексеруі тиіс.
- Метаболизмдік жолдардың амал-шарғыларын жасау жасушалық функцияларды қалаған өнімдер синтезі бағытын қайта бағыттай алады.
- Метаболизмдік инженерия мутагенез арқылы немесе трансгендерді енгізу арқылы ағзаның жасушалық механизмін тікелей бақылауға мүмкіндік береді [86].
- Көптеген ғылыми-зерттеу жұмыстары микробалдырлар/цианобактериялардың жасушалық қабырғасының қасиеттерін өзгертуге, сутегіге немесе басқа өнімдерге арналған жаңа гендерді түрлендіруге, липидтердің синтезін арттыруға, тиімді заттарды – негізін қалаушылар мен басқа да қызықты және пайдалы салаларды іздеуге бағытталған. Аризона штатының зерттеушілері фотосинтезден кейін өздігінен түзуге арналған микробтарды генетикалық бағдарламалау арқылы биоотын өндірісін арзандату және жеңілдету әдісін тапты деп санайды, бұл биоотынның негізін қалаушыларын қалпына келтіру жеңіл және әлеуетті аз шығынды етеді. Гендер бактериофагтан алынды [87–90].
- Соңғы жылдары PS I және PS II кванттық тиімділігін арттыра отырып және электрондар ағынын ферменттер жағына бағыттай отырып, тилакоид жарғақшалары арқылы тиракоид жарғақшалары арқылы тиракоидты градиенттер ағынын ферменттер жағына бағыттай отырып, нитрогеназа, гидрогеназа сияқты бөліп шығаратын H2 ферменттерді активтікке және аса айқындауға бағыттау арқылы цианобактериялар штаммдарының мақсатты гендік инженерия әдісімен сутегі өндірісін кез келген басқа бәсекелес жолдың жағына қарай жақсартуға әрекет жасалды [9, 14].
- Asada және оның әріптестері цианобактерияға Clostridium pasteurianum гидрогеназасын, Synechococcus PC7942, цианобактериялар үшін гендік инженерия кешенін жасап, жоғары тәжірибе жасауға тырысты. Олар цианобактериалды жасушаларда электриндуцирлеу кезінде клостридиальді гидрогеназаның ақуызы фотожүйелер өндіретін электрондарды алу арқылы сутегін өндірумен айналысатынын көрсетті. [91].
- Этанолды жоғары тиімділікпен өндіру үшін фотосинтетикалық цианобактерияларды гендік трансформация, штаммның немесе үдерістің дамуы және бейінді метаболизмдік модельдеу/талдау арқылы өңдеуге болады. "Dexter and Fu, 2009" компаниясы пируватдекарбоксилаза (pdc) және алкогольдегидрогеназа II (adh) гендерін Zymomonas mobilis – тен Synechocystis PCC 6803 sp-ке өзгертті. Бұл штамм CO2 фототрофты әдіспен этанолға айналдыруы мүмкін [92].
- Балдырлардан айырмашылығы, цианобактериялардың жақсы әзірленген гендік-инженерлік әдістері бар, бұған этанол мен бутанолды қоса алғанда, бірінші буын биоотын өндірісіне арналған цианобактериялардың гендік инженериясы куә бола алады. Бұдан басқа, цианобактериялар еркін май қышқылдарын (ЕМҚ), биодизель негізін қалаушылары, жасушадан тыс ортаға, шығыстағы өнімнің бөлінуін жеңілдетеді. Бұл белгілер цианобактерияларды биодизельді шикізаттың әлеуетті көзі ретінде зерттеуді ынталандырады.
- Микробалдырлар, фотосинтетикалық майдың табиғи өндірушілері, биодизель саласындағы көптеген зерттеулердің ортасында орналасқан. Цианобактериялар балдырлар сияқты майды табиғи түрде өндірмейді. Ацетил-CoA-карбоксилазаны (ACCase) асыра айқындау липидтердің биосинтезін күшейту үшін қолданылды [86].
- Метаболизмдік инженерия теңіз балдырларынан алуға болатын қантты ферменттеуді жақсарту үшін қолданылды. Галактоза Цейлон мүк қызыл балдырларынан 23% гидролизатты құрайтын Қызыл теңіз балдырларының гидролизатындағы негізгі қант қоспасы болып табылады. Осыған байланысты, S.cerevisiae зерттеуінің көмегімен галактозаны этанолға дейін ферменттеуді кеңейту мақсатында ғылыми-зерттеу жұмыстары жүргізілді. Ашытқы S. cerevisiae жабайы түрдегі галактозада ыдырауға қабілетті, бірақ этанолдың шығуы мен өнімділігін шектейтін екі негізгі мәселе бар. Біріншіден, этанолды өндіру және галактозадан шығару жылдамдығы глюкозаға қарағанда әлдеқайда төмен [93–

97].

- Генетикалық трансформация, бәлкім, H2 өнімін жақсарту әрекеттерінде айтарлықтай әлеуетке ие, әсіресе C. reinhardtii жағдайында, себебі оның гені толығымен анықталған және бүгінгі күнге белгілі H2 үздік продуценттерінің бірі болып табылады. Бірнеше мутанттар алынды және мутациялар әртүрлі деңгейде орындалды, мысалы гидрогеназа ферменті, сульфат-пермеаза және рибулозо-1,5-бисфосфаткарбоксилаза (RuBisCO), сондай-ақ PSI және PSII фотожүйелерінде де [98].
- Микробалдырларды өсірудің техникалық және физиологиялық параметрлері сутегіні өндірудің тиімділігін арттыру үшін оңтайландырылды. Мысалы, "Scoma and Torzillo" компаниясы жарық қарқындылығы, хлорофилл шоғырлануы және C.reinhardtii-да H_2 өндіру кезінде дақылдарды араластыру арасындағы өзара байланыс туралы хабарлады [98, 99].
- Жарық энергиясын жоғалту фотохимиялық белсенді реакциялық орталықтардың артық қанығуын алдын алатын гендік инженерия көмегімен II (PSII) фотожүйенің жарық беретін антеннасын қысқарту жолымен азайтылуы мүмкін. Бұл стратегия фотозақымдауды азайтудан тұратын қосымша артықшылыққа ие, сонымен бірге керісінше жағдайда шашырап, мәдениетке тереңірек еніп, сол арқылы H_2 жиынтық шығысын ұлғайтатын жарыққа мүмкіндік береді. In vitro жасушалық – культуралдық сынақтары биомассаны өндіру тиімділігін екі есе арттыратыны, ал мұндай штаммдардың тиімділігін бағалау үшін қазіргі уақытта нақты жағдайларда ашық ауада сынақтар жүргізілетіні көрсетілді. Reinhardtii Stm6 штаммының көрнекі мысалдарының бірі болып табылады, ол оның жабайы түріне қарағанда H2-ден 5 есе көп өндіруге қабілетті [19, 99-101].

7.11.2 Көптеген елдерде қолданылатын даму және күш-жігер

Негізгі метаболизмдік желілермен генетикалық амал-шарғылар саласындағы жетістіктер көптеген бағалы қосылыстарды өндіру үшін тартымды платформаны қалыптастырады. Рекомбинантты ақуыздардың айқындалуын, құрастырылған фотосинтезді және метаболизмді күшейтетін трансгендік штаммдардың қатарын әзірлеу биоотын жасау үшін түрлендірілген микробалдырлар мен басқа да теңіз балдырларының келешегін ашады. Қазіргі уақытқа дейін теңіз балдырларына, жер бетіндегі биомассамен салыстырғанда, әлі күнге дейін аз көңіл бөлінді, алайда, экономикалық тиімді жаңартылатын отынды іздеудегі кезек күттірмейтін мәселелерге, сондай-ақ жер бетіндегі биоотынды дақылдарға байланысты мәселелердің салдарынан микробалдырлардан биоотынды әзірлеуге барлық күш-жігер мен инвестициялар салынады. Төменде микробалдырлар мен теңіз балдырларынан биоотын өндіру үшін бүкіл әлем бойынша көптеген елдер қабылдайтын кейбір әзірлемелер мен күш-жігер келтірілген [86, 96]:

- Еуропадағы Ұлыбритания мен Ирландияның "Теңіз биомассасынан экотұрақты отын" бірлескен жобасы ("Биомара" жобасы) [102] "Теңіз биомассасынан үшінші буынды биоотынның өміршеңдігі мен мақсаттылығын көрсетуге бағытталған. Теңіз микробалдырларын өсіру және жинау үдерісі Шотландияда сәтті құрылды, жоба этанол өндірісін және/ немесе теңіз балдырларынан метан түзілуін зерттейді. "Statoil "және" Bio-Architecture Lab "("BAL") сондай-ақ Норвегия мен Еуропада теңіз балдырларынан (микробалдырлар) этанол мен жанама өнімдердің сериялық өндірісін іске қосуға ұмтылады.
- АҚШ-та АҚШ Энергетика министрлігінің энергетикалық зерттеулер агенттігі (ARPA-E) технологиядағы инвестициялар туралы келісім аясында "DuPont" және "BAL" жүзеге асырылатын теңіз балдырларының биомассасын изобутанолға түрлендіру үдерісін әзірлеуді қолдайды. Бағдарлама теңіз балдырларының аквакультурасын жақсартуға, теңіз балдырларының биомассасын ашытылатын қантқа түрлендіруге, қанттан изобутанол өндіруге және өндірістік үдерісті экономикалық және экологиялық оңтайландыруға бағытталған [103].
- Жапонияда "Mitsubishi" ғылыми-зерттеу институты басқаратын Азиялық жоба 2012 жылы теңіз балдырларының қалдықтарын пайдалана отырып, этанол өндірісінің басталуын көрсетуді, 2016 жылға дейінгі мерзімде өсіру технологиясын әзірлеуді және 2020 жылға қарай технологиялық үдерісті реттеуді жоспарлап отыр. Ал 2020 жылға қарай Оңтүстік Кореяның ұлттық Энергетика министрлігі жылына 400 миллион галлон этанол өндіру

мақсатында 10 жылдық жобаға кірісті. Филиппин үкіметі сондай-ақ Оңтүстік Кореядан теңіз балдырларынан биоэтанол технологиясы бар этанол өндіретін зауыт құрылысына 5 миллионнан астам АҚШ долларын инвестициялады.

- Теңіз балдырларының биомассасынан биоэтанолды сериялық өндіруді іске қосу барысында бірнеше биотехнологиялық компаниялар бар, оның ішінде "Butamax", "Seaweed Energy Solutions", "Green Gold Algae "және" Sciences, Inc». Кейбір Азия елдерінде азық-түлік өнімдері үшін он жыл бойы коммерциялық ауқымда өсірілетін теңіз балдырлары мен микробалдырларды өсіру жақсы жолға қойылғандықтан, оларды біріктіре алатын бірлескен күш-жігер, теңіз балдырларының биомассасын биоотынға айналдыру саласындағы озық білім және өнімді өсіру мен жинаудың қалыптасқан ірі көлемді технологиялары теңіз балдырларынан биоотынды дамытуға жәрдемдесу үшін пайдалы болады. Мысалы, "Novozymes теңіз балдырларынан биоэтанол үдерісін әзірлеу үшін Үнді «Sea6 Energy» компаниясымен ынтымақтасады, ал бірінші компания биоконверсия үдерісінің дамуына назар аударса, ал екіншісі жағалаудағы теңіз балдырларын өсіру туралы өз білімдерімен бөліседі.

7.12 Қорытынды және болашаққа перспективалар

Микробалдырлар, оның ішінде теңіз балдырлары және цианобактериялар, қарапайым құрылымы арқасында тез өсетін прокариотикалық және эукариотикалық фотосинтетикалық микроорганизмдердің біртекті емес тобы болып табылады. Оларды биодизель, биоэтанол, биосинтез және бисутекті қоса алғанда, биоотынның әртүрлі түрлерін өндіру үшін зерттеді. Биоотынды микробалдырлардан өндіру әлеуетті экотұрақты. Жер және су ресурстарының шектеулілігі шегінде энергияға тез өсіп келе жатқан сұранысты қанағаттандыру мақсатында барлық талаптарға жауап беретін микробалдырды биоотынды өндіруге болады. Микробалдырлардан жасалған биодизельмен байланысты бар кедергілерді тиімді жою үшін базалық білімдерде де, технологиялық мақсаттылықта да кенеттен өзгеру талап етіледі және соның салдарынан микрообалдырлармен жанама түрде биодизель өндірісі толығымен бәсекелестік үдеріс болады. Микробалдырлардан биомассалар мен биодизель өндірісін оңтайландыру үшін келесі бағыттарды артық көру керек:

- Липидті өнімділікті оңтайландыру эмпирикалық модельдерге емес, механикалық модельдерге негізделуі тиіс.
- Глицеридтерді жылжытудың орнына алкандардың тікелей синтезі ұсынылуы тиіс.
- CO_2 – ні ортаның көлеміне көпіршікті емес, кеуекті бос талшықтар арқылы жүргізген жөн.
- Органикалық қалдықтар көп мөлшерде болған жағдайда гетеротрофты метаболизм қолданылуы мүмкін.
- Жасушалармен жарықты сіңіруді барынша пайдалану.
- Липидтерді біріктіріп бөлу өндіріс және мақсатты өнімді бөлу технологиясымен алмастырылуы тиіс.

Технологияларды дамыту, соның ішінде фотобиореакторларды әзірлеудегі жетістіктер, микробалдырлар биомассасының өнімін жинау, кептіру және басқа да кейінгі өңдеу технологиялары табыстылықтың артуына әкелуі мүмкін маңызды салалар болып табылады, яғни микробалдырлардан биоотынды тиімді коммерциялық іске асыру қол жетімді стратегия болып табылады. Биокатализаторды әзірлеуге келетін болсақ, күш-жігер жұмылдырылуы керек:

- Микробалдырлардан бұрын белгісіз генетикалық ресурстарды жинау, оның ішінде қолайлы иелері мен генотеканың қолжетімділігін кеңейту үшін геномдық бірізділікті анықтау.
- Ядролық айналудың дәстүрлі әдістерін жетілдіру және жаңа әдістерін әзірлеу.
- Липидті алмасу өнімдерінің реттелетін гиперайқындалуымен үйлесімді маркерлік және репортер гендерін зерттеу.
- Жасушалық синтездің метаболизмдік жолдарын анықтау және липидтердің жиналуы/ бөлінуі.
- Бұқаралық алмасу және жарықты өткізу жылдамдығына арнайы арналған фотобиореактордың жаңа конфигурацияларын жобалау.
- Липидтерді жинау, экстракциялау және тазартуды қамтитын бөлу бойынша жұмыс

технологиясын жоспарлау және оңтайландыру.

Биобарлаудың қажетті белгілері бар балдырлардың түрлерін (мысалы, липидтердің жоғары құрамы, өсу жылдамдығы, өсу тығыздығы және / немесе бағалы жанама өнімдердің болуы) оларды шығыны аз ортада өсіру кезінде анықтау үшін маңызы зор. Осы стратегияның мүмкіндіктеріне қарамастан, оқиғалардың неғұрлым ықтимал дамуы, биобарлау мұнай бағасы бойынша бәсекеге қабілетті түрлерді анықтауға мүмкіндік бермейді және осы штаммдарға экономикалық өміршеңдікті беру үшін кейінгі гендік инженерия мен будандастыруды талап етеді. Технологиялық балдырлар үшін липидтердің биогенезін жақсартудан және өсімдіктерді қорғауды жақсартудан бағалы ферменттерді немесе ақуыздың жанама өнімдерін өндіруге дейін бірқатар мүмкіндіктер енді ғана жүзеге асырыла бастады. Бірде-бір тұрақты технология қиындықсыз өтпейді, бірақ ұзақ мерзімді салдарды әділ есепке алмай, осы технологияларды соқыр жылжыту ұзақ мерзімді салдарлары олардың қысқа мерзімді пайдасынан асып түсетін стратегияларды қабылдауға алып келуі мүмкін. Микробалдырлар медицинада, тамақ және косметикалық өнеркәсіпте кең қолданылатын жаңа биоөнімдердің алуан түрлілігін өндіре алады. Микробалдырларды өсіруді және биорафрафиндеу стратегияларын пайдалана отырып биоотын өндірісін біріктіру микробалдырлардан биоотынды пайдаланудың жалпы экономикалық табыстылығын едәуір арттырады деп күтілуде. Сапалы серпілістер өнімнің шығымын бір мезгілде ұлғайту кезінде өңдеуге арналған шығындарды төмендетуге қабілетті технологияларды жобалау мен әзірлеу шын мәнінде қажет. Сайып келгенде, бай қаржыландырылатын ғылыми-зерттеу және тәжірибелік-конструкторлық жұмыстар ҒЗТКЖ бағдарламалары түрінде кешенді зерттеу жергілікті жағдайларда үдерістерді генетикалық жақсарту және оңтайландыру үшін арнайы бейімделген микробалдырлар штаммдарын таңдауға көмектесе алады. Атап айтқанда, биоөңдеу мәселесі ерекше маңызға ие болады, өйткені ол баламалы көлемді немесе жұқа химиялық қосылыстарды өндіру есебінен өңделген биомассаны жаңғыртуға мүмкіндік береді, бұл микробалдырлар биотехнологиясының жалпы экономикалық мүмкіндігіне оң үлес қосады.

Экологиялық мәселелерге деген реакцияны кейінге қалдыру мүмкін емес, соның ішінде жаһандық жылынуға, әйтпесе адамзатқа қауіп төнуі мүмкін.

Микробалдырлардан өндірілетін биоотын энергетикалық қауіпсіздік саласындағы жұмбақтардың бірі болып табылады, өйткені болашақта ол дәстүрлі қазба отын түрлерін ауыстыра алады. Энергияны пайдалану тиімділігі және үнемдеу жөніндегі шаралармен, сондай-ақ тұтынушылардың мінез-құлқындағы негізделген өзгерістермен біріктіріп, олар жақын болашақта энергетикалық қажеттілік үшін пайдалы болуы мүмкін.

Пайдаланылған әдебиеттер

Ю. Чисти, Биотехнология, 25-том, 306–394 беттер, 2007.
А. Пандей, Өсімдік негізіндегі биоотын бойынша анықтамалық, CRC Press, Francis & Taylor's, Бока-Ратон, АҚШ, 297-бет, 2008.
Е.Гнансуну, К. Ларош и А. Пандей, Арнайы шығарылым J. Sci. Ind. Res, 67, 837–1040 беттер, 2008.
S.A. Scott, M.P. Davey, J.S. Dennis, I. Horst, C.J Howe, D. Lea-Smith, жәнеA.G. Smith, Cur. Opin. Biotechnol, Том 21, стр. 277–286, 2010.
L. Brennan and P. Owende, Renew. Sust. Energy Rev, 14-том, 557–577 беттер, 2010.
G. Dragone, B. Fernandes, A.A. Vicente, and J.A. Teixeira, "Third generation biofuels from microalgae in Current Research", Technology and Education, Topics in Applied Microbiology and Microbial Biotechnology, A. Mendez- Vilas (ed.), Formatex, pp.1355–1366, 2010.
P.J. Rojan, G.S. Anisha, K. Madhavan, и P. Ashok, Bioresour. Technol., 102-том, 186–193 беттер, 2011.
Y. Li, M Horsman, N. Wu, C.Q. Lan, және N. Dubois-Calero, Biotechnol. Prog, 24-том, 815–820 беттер, 2008.
P. Tamagnini, E. Leitao, P. Oliveira, D. Ferriera, F. Pinto, D.J. Harris, T. Heidom, and P. Lindblad, FEMS Microbiol. Rev, 31-том, 692–720 беттер, 2007.
T.R. Lorenz and G.R. Cysewski, Trends Biotechnol, 18-том, 160–167 беттер, 2000.
R. León, M. Martín, J. Vigara, C. Vilche, и Vega, Biomol Eng, 20 -том, 177–182 беттер, 2003.
M.K. Kim, J.W. Park, C.S. Park, S.J. Kim, K.H. Jeune, M.U. Chang, және
J. Acreman, BioresTechnol, 98-том, 2220–2228 беттер, 2007.
J.F. Sánchez, J.M. Fernández, F.G. Acién, A. Rueda, J. Pérez-Parra, және
E. Molina, ProcBiochem, 43-том, 398–405 беттер, 2008.
A. Parmar, N.K. Singh, A. Kaushal, S. Sonawala, және D. Madamwar, Bioresour. Technol., 102-том, 1795–1802 беттер, 2011.
D. Somma, H. Lobkowicz, және J.P. Deason, Clean Technol. Environ. Policy, 12-том, 373–380 беттер, 2010.
C.S. Jones, S.P. Mayfield, Curr. Opin. Biotechnol, 23-том, 346–351 беттер, 2011.
A.M.J. Kliphuis, L. de Winter, C. Vejrazka, D.E. Martens, M. Janssen, жәнеR.H. Wijffels, Biotechnol. Prog, 26-том, 687–696 беттер, 2010.
Malcata F. Xavier, Trends in Biotechnology, 29-том, Issue 11, 542–549 беттер, 2011.
H.M. Amaro, A.C. Guedes, және F.X. Malcata , Appl Energ, 88-том , 3402–3410 беттер, 2011.

T.M. Mata, A.A. Martins, and N.S. Caetano, Renew Sust Energ Rev, Vol. 14, pp. 217–232, 2010.
R.H. Wijffels and M.J. Barbosa, Science, Vol. 329, pp. 796–799, 2010.
K. Chojnacka and F.J. Marquez-Rocha, Biotechnol, Vol. 3, pp. 21–34, 2004.
G. Oron, G. Shelef, and A. Levi, Biotechnol. Bioeng, Vol. 21, pp. 2165–2173, 1979.
C.V. Seshadri and S. Thomas, Biotechnol. Lett, Vol. 1, pp. 287–291, 1979.
A. Vonshak, Z. Cohen, and A. Richmond, Biomass, Vol. 8, pp. 13–25, 1985.
M.A. Borowitzka, J Biotechnology, Vol. 70, pp.313–321, 1999.
C. Posten and G. Schaub, J. Biotechnol, Vol. 142, pp. 64–69, 2009.
G Roesijadi, S.B. Jones, L.J. Snowden-Swan, and Y. Zhu, "Macroalgae as a Biomass Feedstock: A Preliminary Analysis", U.S. Department of Energy under contract DE-AC05–76RL01830 by Pacific Northwest National Laboratory, 2010.
C. Santillan, Experientia, Vol. 38, pp. 40–43, 1982.
R.M.A. el-Shishtawy, S. Kawasaki, and M Morimoto, Biotechnol Tech, Vol. 11 , pp. 403–407, 1997.
L. Metcalf and H.P. Eddy, Waste Water Engineering, (second Ed.) McGraw-Hill, San Francisco, 1980.
T. Matsunaga, H. Takeyama, H. Miyashita, and H. Yokouch, Adv. Biochem. Eng. Biot, Vol. 96, pp. 165–188, 2005.
R. M. Knuckey, M. R. Brown, R Robert, and D. M. F.Frampton, Aquacult. Eng, Vol. 35 (3), pp.300–313, 2006,
J.A. Borchard, and C.R. Omelia, J. Am. Water Works Assoc, Vol. 53, pp. 1493–1502, 1961.
M.K. Danguah, L. And, N. Uduman, N. Moheimani, and G.M. Forde, J. Chem. Technol. Biotechnol, Vol. 84 , pp. 1078–1083, 2008.
C.G. Golueke and W.J. Oswald, J. Water Pollut. Con. F, Vol. 37, pp. 471–498, 1965.
D.S. Parker, "Performance of alternative algal removal systems". University of Texas Water Research Publication, no. 9, Ponds as a Wastewater Treatment alternative, University of Texas, Austin, 1975.

A. Sukenik, W. Schroder, J. Lauer, G. Shelef, and C.J. Soeder, Water Res, Vol. 19, pp. 127–129, 1985.
J. Prakash, B. Pushpuraj, P. Carbzzi, G. Torzillo, E. Montaini, and R Materassi,
Int. J. Solar Energy, Vol. 18 , pp. 303–311, 1997.
H. Desmorieux, and N Decaen, J. Food Eng, Vol. 77, pp. 64–70, 2006.
N.K. Singh, A. Parmar, and D.. Madamwar, Bioresour. Technol., Vol. 100, pp. 1663–1669, 2009.
A. Parmar, N.K. Singh, and D. Madamwar, J. Phycol, Vol. 86 , pp. 285–289, 2010.
B. Soni, U. Trivedi, and D Madamwar, Bioresour. Technol., Vol. 99, pp. 188–194, 2008.
M Cartens, E. Moina Grima, A. Robels Medina, A. Gimenez, and J Ibanez Gonzalez , J. Am. Oil Chem. Soc, Vol. 73 , pp. 1025–1031, 1996.
P.K. Park, E.Y. Kima, and K.H. Chub, Sep. Purif. Technol, Vol. 53, pp. 148–152, 2007.
T. Lewis, P.D. Nichols, and T.A.McMeekin, J. Microbial. Methods, Vol. 43, pp. 107–116, 2000.

M. Herraro, A. Cifuentes, and E. Ibanez, Food Chem, Vol. 358, стр. 136–148, 2006.
B. Metting, W.J. Zimmerman, I. Crouch, and J van Staden, "Agronomic Uses of Seaweed and Microalgae," in I. Akatsuka ed., Introduction to Applied Phycology, SPB Academic Publishing, The Hague, Netherlands, стр. 589–627, 1990.
R.S. Ayala, and L. Castro, Food Chem, Vol. 75, pp. 109–113, 2001.
M.A. Hejazi, C. de Lamarlie, J.M.S. Rocha, M. Vermue, J. Tramper, и R.H. Wijffels, Biotechnol. Bioeng, Vol. 79, 29–36 беттер, 2002.
A.P. Carvalho, and F.X. Malcata, J. Agr. Food. Chem, Vol. 53, 5049–5059 беттер, 2005.
A. Richmond, Handbook of microalgal culture: biotechnology and applied phycol- ogy, Blackwell Science, 2004.
B. Hankamer, F. Lehr, J. Rupprecht, J.H. Mssgnug, C. Posten, и O Kruse,
Physiol. Plant, Vol. 131 , 10–21 беттер, 2007.
54. J. Tollefson, Nature, Vol. 451, pp. 880–883, 2008.
S. Elshahed Mostafa, Journal of Advanced Research, Vol. 1, (2), 103–111 беттер, 2010.
P. Spolaore, Joannis- C. Cassan, E. Duran, and A. Isambert, J. Biosci. Bioeng, 101-том, 87–96 беттер, 2006.
E.A. Ehimen, Z.F. Sun, and C.G. Carrington, Fuel, 89-том, 677–684 беттер, 2010.
F.E. Rey, E.K. Heiniger, and C.S. Harwood, Appl. Environ. Microbiol, 73 –том (5), 1665–1671 беттер, 2007.
J.L. Gosse, B.J. Engel, F.E. Rey, C.S. Harwood, L.E. Scriven, and M.C. Flickinger,
Biotechnol. Prog, Vol. 23 (1), 124–130 беттер, 2007.
P.C. Hallenbeck, and D Ghosh, Trends Biotechnol, Vol. 27 (5), 287–297 беттер, 2009.
L.T. Angenent, K. Karim, M.H. Al Dahhan, B.A. Wrenn, and R Domíguez Espinosa, Trends Biotechnol, 22 (9), 477–485 беттер, 2004.
C.N. Dasgupta, J.J.G ilbert, P. Lindblad, T. Heidorn, S.A. Borgvang, и
K.D. Skjanes, Int J Hydrogen Energ, Vol. 35 , pp. 10218–10238, 2010.
O. Kruse, and B Hankamer, Curr Opin Biotechnol, Vol. 20 , pp. 257–263, 2010.
T. Happe, B. Mosler, and J.D. Naber, J Biochem, Vol. 222 , 769–774 беттер, 1994.
A. Melis, L. Zhang, M. Forestier, M.L. Ghirardi, and M Seibert, Plant Physiol, 122, pp. 127–136, 2000.
S.A. Angermayr, K.J. Hellingwer, P. Lindblad, and M.J. Teixeira de Mattos,
Curr. Opin. Biotechnol, 20-том, 257–263 беттер, 2009.
D.B. Levin, P. Lawrence, and L Murry, Int. J. Hydrogen Energy, 29-том, 173– 185 беттер, 2004.
H. Sakurai, and H. Masukawa, Mar. Biotechnol, Vol. 2, стр. 128–145, 2007.
C.A. Cardona, and O.J. Sánchez, BioresourTechnol, Vol. 98, 2415–2457 беттер, 2007.
M. K. Lam, and T. K. Lee, Biotechnology Advances, Vol. 30 (3), 673–690 беттер, 2012.
L.A. Demain, J. Ind. Microbiol. Biotechnol, 36-том, 319–332 беттер, 2009.
R .Ueda, S. Hirayama, K Sugata, and H Nakayama, US Patent 5578,472 (1996)
R.A. Bush, and K.M. Hall, Process for the production of ethanol from algae. US Patent 7135,308, 2006.
R. Harun, M.K. Danquah, and M Forde Gareth, J. Chem. Technol. Biotechnol,
85-том , 199–203 беттер, 2010.

N. Youssef, D.R. Simpson, K.E. Duncan, M.J. McInerney, M Folmsbee, T Fincher, и R.M. Knapp, Appl. Environ. Microbiol, 73-том (4), 1239–1247 беттер, 2007.
B.P. Singh, M.R. Panigrahi, and H.S. Ray. Energy Sources, 22-том (7), 649– 658 беттер, 2000.
T.H. Willke, and K.D. Vorlop, Appl. Microbiol. Biot, Vol. 66, pp. 131–142, 2004.
J.R. Beneman, J. Ind. Microbiol, Vol. 31, pp. 247–256, 1990.

M.A. Borowitzka, Curr. Microbiol, Vol. 3, pp. 372–375, 1986.
G.F. Wu, Q.Y. Wu, and Z.Y. Shen, Bioresour. Technol., Vol. 76, pp. 85–90, 2001.
R.J. Radmer, and B.C. Parker, J. Appl. Phycol, Vol. 6, pp. 93–98, 1994.
S. Philip, T. Keshavarz, and I Roy, J. Chem. Technol. Biot, Vol. 82, pp. 233–247, 2007.
M. Olaizola, Biomol. Eng, Vol. 20, 459–466 беттер, 2003.
J. Benemann, and W Oswald, "Systems and economic analysis of microalgae, ponds for conversion for CO2 to biomass". Final Report to the US Department of Energy, Pittsburgh Energy Technology Centre, 1996.
E.B. Sydney, W. Sturm, J. Cesar de Carvalho, V. Thomas- Soccol, C. Larroche,
Pandey, и C.R. Soccol, Bioresour. Technol., 101-том, 5892–5896 беттер, 2010.
J.N. Rosenberg, G.A. Oyler, L. Wilkinson, и M.J. Betenbaugh, Curr. Opin. Biotechnol, 19-том, 430–436 беттер, 2008.
X. Lui, және Curtiss III, Proc. Nat. Acad. Sci, 106-том, 21550–21554 беттер, 2009.
A. Leonard, C.J. Rooke, C.F. Meunier, H. Sarmento, J.P. Descy, және B.L. Su,
Energy Environ. Sci., Vol. 3, 370–377 беттер, 2010.
L. Brennan, and P Owende, Renew. Sust. Energy Rev, 14-том, 557–577 беттер, 2010.
D. Song, J. Fu, and D Shi, Chin. J. Biotechnol, Vol. 24, pp. 341–348, 2008.
Y. Asada, and J Miyake, J. Biosci. Bioeng, 88-том, 1–9 беттер, 1999.
J. Dexter, and P. Fu, Energy Environ. Sci, 2-том, 857–864 беттер, 2009.
D.P. Chynoweth, HortScience, 40-том, 283–286 беттер, 2005.
S. Ostergaard, L. Olsson, M. Johnston, and J Nielsen, Nat. Biotechnol, 18-том, 1283–1286 беттер, 2000.
S. Ostergaard, L. Olsson, and J. Nielsen, Metabolic Microbiol. Mol. Biol. Rev, 64, 34–50 беттер, 2000.
N Wei, J. Quarterman, and J Yong-Su, Trends in Biotechnology, Vol. 31 (2), 70–77 беттер, 2013.
C. Bro, S. Knudsen, B. Regenberg, L. Olsson, and J Nielsen, Appl. Environ. Microbiol, 71, 6465–6472 беттер, 2005.
G. Torzillo, A. Scoma, C. Faraloni, A. Ena, and U Johanningmeier, Int J Hydrogen Energy, 34-том , 4529–4536 беттер, 2009.
J. Beckmann, F. Lehr, G. Finazzi, B. Hankamer, C. Posten, L. Wobbe, иO. Kruse, J Biotechnol, 142-том , 70–77 беттер, 2009. беттер
J.H. Mussgnug, S. Thomas-Hall, J. Rupprecht, A. Foo, V. Klassen, A. McDowall,
P.M. Schenk, O. Kruse, and B Hankamer, Plant Biotechnol J, 5-том, 802–814 беттер, 2007.
101. A. Melis, Plant Sci, 177-том, 272–280 , 2009.
http://www.biomara.org/
http://arpae.energy.gov/ProgramsProjects/OtherProjects/BiomassEnergy/ MacroAlgaeButanol.aspx

8 Биоэтанол өндірісінің үдерістері

Мохаммед Дж. Тахерзаде, Патрик Р. Леннарссон1, Оливер Тейхерт және Хакан Нордхольм2
1Инженерия мектебі, Бурос Университеті, Бурос, Швеция
2Lantmännen Agroetanol AB, Норчёпинг, Швеция

Қысқаша мазмұны

2011 жылы өндіріс көлемі 86 миллиард литрден астамды құраған этанол әлемдік отын нарығында үстем биоотын болып табылады. Қазіргі уақытта этанол крахмал және қант көздерінен, 1-ші буын этанол деп аталатын, ал лигноцеллюлозды этанол (2-ші ұрпақ) өнеркәсіптік қолдану үшін әлі қолданылмаған. Әдетте, өндіріс алдын ала тазартуды, қант полимерлерінің ферменттермен немесе қышқылдармен ықтимал гидролизін, ашытқылармен ферменттеуді, мысалы, сүзіп тазарту, гидратсыздандыру және булау сияқты кейінгі үдерістерді қамтиды. Сонымен қатар, этанолды әлемдік өндіру мен тұтыну этикалық және әлеуметтік мәселелерді тудырды, мысалы, азық-түлік пен отынға қатысты. Бұл тарауда биоотын өндірісі үдерісінің толық сипаттамасы қарастырылады.

Түйін сөздер: этанол, ферменттеу

8.1 Кіріспе

Этанол (C_2H_5OH) - мөлдір, түссіз, тез тұтанатын сұйық химиялық зат. Бірнеше мың жыл бойы оны су ерітіндісінде алкогольді сусын ретінде өндірген және пайдаланған. Этанолдың өнеркәсіптік қолданылуы да бар (мысалы, жуу құралдарында, гигиеналық косметикада, лак-бояу материалдары мен фармацевтикалық препараттарда) және жүз жылдан астам уақыт бойы тасымалдау үшін отын ретінде пайдаланылды. Николас Отто этанолды 1897 жылда ойлап тапқан іштен жану қозғалтқышында пайдаланды [1]. Алайда этанол 1973 және 1979 жылдары екі мұнай дағдарысы болған кезде 1970 жылға дейін отын нарығына елеулі әсер еткен жоқ. 1980-ші жылдардан бастап этанол отын нарығында баламалы отын ретінде, сондай-ақ бензин үшін тотығу қоспасының негізгісі болды. Этанол синтетикалық мұнай мен табиғи газдан немесе биологиялық әдіспен қанттан, крахмалдан және лигноцеллюлоза материалдарынан алынуы мүмкін. Биологиялық әдіспен жасалған этанол кейде ферменттік этанол немесе биоэтанол деп аталады. Биоэтанолды отын ретінде қолдануда CO_2–нің таза шығарындылары жоқ немесе оларды қатты шектейді және CO_2 таза шығарындыларын азайту үшін климаттың өзгеруі туралы Киото хаттамасын (1997 ж.) орындауды қамтамасыз етуге қабілетті [3]. Дегенмен, "бірінші буын этанолы" деп аталатын қант пен дән негізіндегі этанолдың тұрақтылығы жөнінде көптеген сыни ескертулер айтылды. Бұл тарауда жаһандық нарық және биоэтанол өндірісі қысқа қарастырылады.

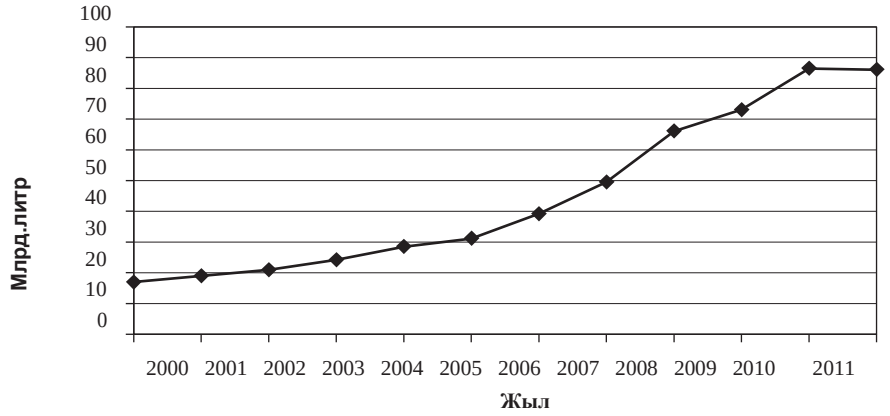
8.2 Биоэтанолдың әлемдік нарығы және болашақ перспективалары

Этанол шикізат материалының әртүрлі түрлерінен өндіріледі. Ферменттік этанол дәндерден, сірнеден, қамыс шырынынан, жемістерден, артық шараптан, сүт сарысуынан және құрамында қарапайым қант пен олардың полимерлері бар басқа да ұқсас көздерден алынады. Екінші жағынан, синтетикалық этанол майдан алынады, мысалы, этилен гидратациясы арқылы [4]:

$$\text{Май} \longrightarrow CH_2CH_2 \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2OH \text{ (этанол)} \quad (8.1)$$

Дегенмен, биоэтанол әлемдік нарықта толығымен басым, ол әлемдік жылдық өндірістің 95% - дан астамын құрайды [5]. Этанолдың көп бөлігі отын ретінде пайдаланылады, бұл әлемдік нарықтың кеңеюінің негізгі себебі болып табылады. 2011 жылы 2000 жылы 17,0 млрд.литрмен салыстырғанда 86,1 млрд. литр (68 млн. тонна) этанол өндірілді (8.1 – сурет) [6].

Әлемдегі этанолды екі басым ел Құрама Штаттар мен Бразилия болып табылады, оларға сәйкесінше 2011 жылы этанолдың әлемдік өндірісінің 63% (54 млрд.литр) және 24%-дан (21 млрд. литр) келеді. Алайда, 2010 жылмен салыстырғанда Бразилиядағы этанол өндірісі ішінара қант құрағының нашар өнімі салдарынан 18%-ға қысқарды, ал ол кезде Құрама Штаттардағы өндіріс артты. Басқа әлемдік өндірушілерден ықыласқа лайықтылары - Қытай (2.1 миллиард литр), Канада (1.8 миллиард литр),



8.1 – сурет. 2000 жылдан бастап отын этанолының жалпы әлемдік өндірісі [6].

Франция (1.1 миллиард литр) және Германия (0.8 миллиард литр) [6].

8.3 Биоэтанол өндірісінің жалпы үдерісі

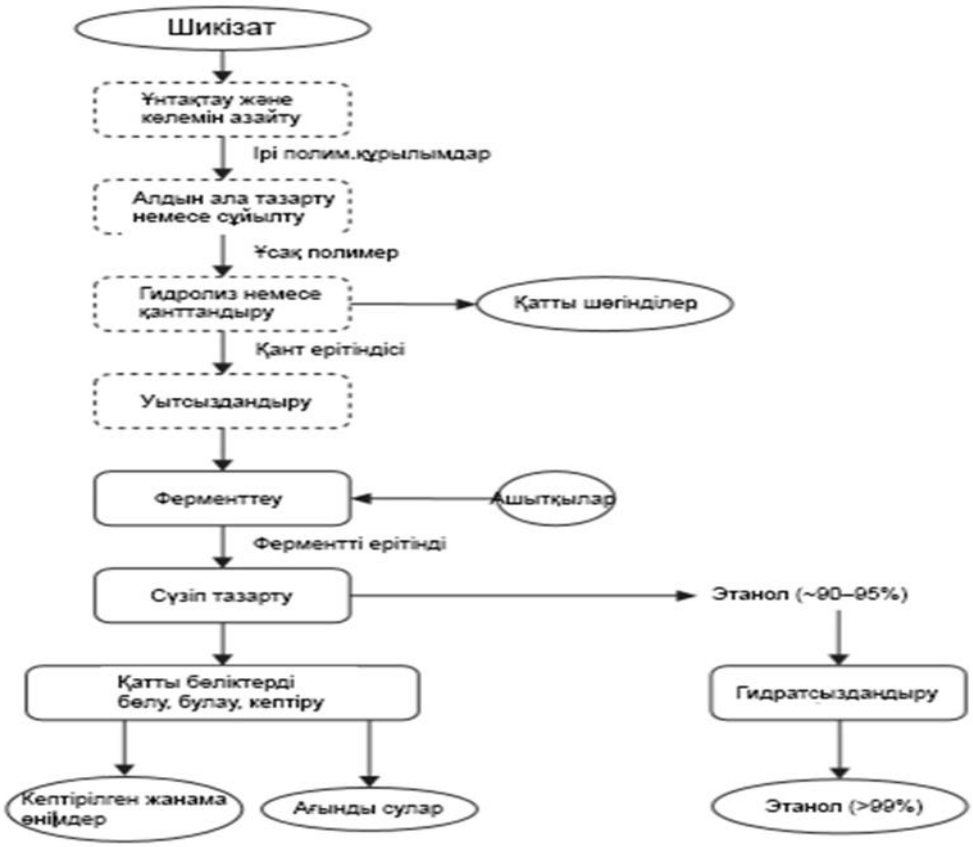
Этанол өндіру процесі қолданылатын шикізатқа байланысты. Бұл үдерістердің жалпы оңайлатылған көрінісі 8.2 – суретте көрсетілген, ал үдерістің әр түрлі элементтерінің қысқаша сипаттамасы осы тарауда берілген. Егер шикізат ретінде сірне және қамыс шырыны сияқты қант заттары пайдаланылса, онда ұсақтаудың, алдын ала өңдеудің, гидролиздің және детоксификациялаудың қажет еместігін айта кеткен жөн.

Ұсақтау, сұйылту және қанттандыру үдерістері әдетте крахмалды материалдардан ашытылатын қантты өндіру үшін қажет, ал ұсақтау, алдын ала өңдеу және гидролиз әдетте лигноцеллюлоза материалдарынан этанол өндіру үшін қолданылады. Сонымен қатар, егер биореакторларда уытты субстрат берілмесе, онда детоксикациялық қондырғы әрқашан қолданыла бермейді.

8.4 Шикізат материалынан қант өндіру

Қант заттары (қамыс шырыны және сірне сияқты), крахмал материалдары (бидай, жүгері, арпа, картоп және маниок сияқты) және лигноцеллюлоза материалдары (ағаш материалдарының қалдықтары, сабан және басқа да ауыл шаруашылығы қалдықтары сияқты) этанол өндірісі үшін шикізат болып саналады. Осы танымал шикізаттан қолжетімді немесе өндірілген басым қант:

- Қант заттарындағы глюкоза, фруктоза және сахароза
- Крахмалды материалдардағы глюкоза
- Целлюлозадан және маннозадан жасалған глюкоза немесе лигноцеллюлозалы материалдардан жасалған гемицеллюлозадан жасалған ксилоза



8.2 – сурет. Шикізаттың әртүрлі түрлерінен этанол өндірудің жалпы технологиялық сұлбасы

Этанолды өндіретін бактериялардың көпшілігі глюкоза, фруктоза, галактоза және манноза сияқты әртүрлі гексозаларды және сахароза, лактоза, целлобиоза және мальтоза сияқты дисахаридтердің шектеулі мөлшерін пайдалана алады, бірақ олардың полимерлері өте сирек.

8.3 – кесте. Түрлі субстраттарды өңдеу.

Субстрат	Алдын ала өңдеу немесе сұйылту	Гидролиз немесе қанттандыру	Уытсыздандыру
Қант шикізаты	Жоқ	Жоқ	Әдетте жоқ
Крахмалистые материалдар	Иә	Иә	Жоқ
Лигноцеллю-лозалы материал	Иә	Иә	Гидролиз әдісіне байланысты

Демек, целлюлоза және крахмал сияқты күрделі полисахаридтерді қарапайым қант немесе дисахаридтерге айналдыру қажет. Ферменттеу алдында өңдеуді талап ететін субстраттардың әртүрлі түрлері 8.1-кестеде көрсетілген.

Бұл бөлімде крахмалды материалдардан жасалған қант өндірісі талқыланады; лигноцеллюлоза материалдары 8.5-бөлімде талқыланады.

8.4.1 Кристалды материалдан жасалған қант шәрбаты

Құрамында крахмал бар және этанол өндірісі үшін жарамды шикізаттың әртүрлі түрлері бар. Осы мақсатта өнеркәсіпте жүгері кеңінен қолданылады. Дегенмен, бидай, қара бидай, арпа, тритикале, сұлы және құмай сияқты басқа да бірнеше дақылдар бар; және этанол өндірісі үшін шикізат ретінде пайдаланылатын картоп және маниок сияқты тамыржемістілер. Дәнді дақылдарда шамамен 50-70%

крахмал, 8-12% ақуыз, 10-15% су және аз мөлшерде майлар мен талшықтар бар. Ауыл шаруашылығы дақылдары тамырларының құрамы құрғақ негіздегі дәнді дақылдардың құрамына ұқсас, бірақ тамырындағы судың мөлшері әдетте 70-80% құрайды. Әрбір шикізат материалының нақты құрамы қолданылатын материалдардың түрі мен әртүрлілігіне байланысты және әдебиетте табылуы мүмкін (мысалы, [2, 7]). Микроағзалар көміртегі мен энергия көзі ретінде осы материалдардан крахмалды пайдаланады, ал ақуыз құрамының бөлігі азот көзі ретінде пайдаланылады.

Крахмал екі фракциядан тұрады: амилоза және амилопектин. Әдетте крахмалдың шамамен 20% құрайтын амилоза – бірнеше мыңнан жарты миллионға дейін түрленуі мүмкін молекулалық массасы бар □-глюкоза сұйықтығының желілік торы бар полимер. Амилоза суда ерімейтін полимер болып табылады. Крахмалдың негізгі массасы – бұл да глюкоза полимері болып табылатын амилопектин. Амилопектин молекулалық тізбектердегі тармақтардың едәуір санын қамтиды. Тарамдар амилоза сегменттерінің ұшынан, орташа алғанда 25 глюкоза бірлігінен тұрады. Амилопектин молекулалары әдетте амилозға қарағанда ірірек, молекулалық массасы 1-2 мг/моль шегінде. Амилопектин суда ериді және жоғары температураларда суды сіңіріп, гель құра алады.

Этанолды өндіру кезінде гидролиз крахмалды микроағзалар үшін қолжетімді ашытылатын қантқа айналдыру үшін қажетті шарт болып табылады. Крахмалды қант мономерлеріне дәстүрлі түрде айналдыру үшін екі кезеңді гидролиз үдерісі қажет: крахмалдың ірі молекулаларын олигомерлерге дейін сұйылту және олигомерлерді қант мономерлеріне дейін қанттандыру. Бұл гидролиз қышқыл немесе амилолитикалық ферменттермен катализденуі мүмкін.

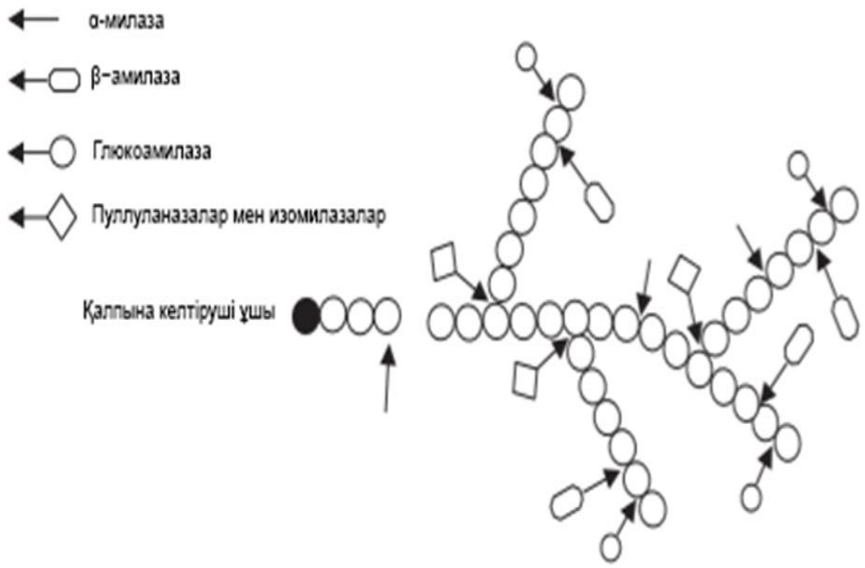
8.4.2 Крахмалдың қышқыл гидролизі

Қышқыл гидролиз кейбір салаларда этанолмен әлі де қолданылатын жақсы белгілі үдеріс. В этом процессе наиболее часто применяется серная кислота, в которой крахмал превращается в низкомолекулярные декстрины и глюкозу Бұл процесте крахмал төмен молекулалық декстриндер мен глюкозаға айналатын күкірт қышқылы жиі қолданылады [8]. Бұл үдерістің негізгі артықшылықтары жылдам гидролиз және ферменттік гидролизбен салыстырғанда катализатордың төмен құны болып табылады. Осыған қарамастан, қышқылдық үдерістерде мынадай кемшіліктер бар: а) қышқылға төзімді гидролиз реакторы үшін жоғары күрделі шығындар, б) шикізатта болатын дәрумендер сияқты сезімтал биогендердің бұзылуы, және в) гидроксиметилфуролға (ГМФ) дейін қанттың одан әрі ыдырауы, этанолдың шығуын азайтатын және ферменттеу үдерісін тежейтін левулин қышқылы және құмырсқа қышқылы [9].

Қышқыл өңдеу үдерісін сериямен немесе үздіксіз жүйеде жүргізуге болады. Сұйылтылған қышқыл гидролизді ферменттік гидролиз үшін алдын ала өңдеу ретінде пайдалануға болады. Крахмалды немесе крахмалды материалды ферменттік гидролизге дейін сұйылтылған қышқылда жібітеді, одан кейін оны бу ағынды қыздырғыш арқылы қайнату құбырына (ағысты қайнату аппараты деп аталатын немесе қоспаға арналған қайнату аппараты) үздіксіз өткізеді, онда піспекті ағын 2 минут болады, содан кейін ол ферменттік гидролизге ұшырайды.

8.4.3 Крахмалдың ферменттік гидролизі

Ферменттік гидролиздің қышқыл ортадағы гидролизбен салыстырғанда бірнеше артықшылығы бар. Біріншіден, ферменттердің ерекшелігі нақты физикалық-химиялық қасиеттері бар қант шәрбатын өндіруге мүмкіндік береді. Екіншіден, неғұрлым жұмсақ ферменттік гидролиз Майяр реакцияларының аз мөлшеріне және аздап "күреңденуге" әкеледі [8]. Крахмалдың ферменттік гидролизіне қатысатын ферменттердің түрлері – α-амилаза, β-амилаза, глюкоамилаза, пуллулланаза және изоамилазаны қамтиды. Бұл ферменттердің әсер ету механизмі 8.3 – схемалық суретте көрсетілген.



8.3 – сурет. Крахмалға амилазаның әсер ету механизмі.

Крахмал материалдарынан өндірудің екі танымал үдерісі бар: құрғақ ұнтақтау және дымқыл ұнтақтау. Астықты құрғақ ұсақтау үдерісінде алдымен ұсақталады, содан кейін крахмалды ұрықтық және талшықты құрам бөліктерден бөлмей тұтас ұнтақталған ұнға өңделеді. Бұл әдіс арқылы крахмал мен басқа құрам бөліктердің барлық қоспасы өңделеді. Крахмалды қантқа екі кезеңде айналдырады: сұйылту және су, ферменттер және жылу энергиясы (ферменттік гидролиз) арқылы қанттандыру. Құрғақ ұсақтау үдерістері, мысалы, тазарту сүзгіштерінде кептірілген түйіршіктелген төп (DDGS), жануарларға арналған жемдік қоспалар ретінде қолданылатын жанама өнімдерді береді. Ілеспе өнімдерден түскен кірістер бүкіл үдерістің экономикалық орындылығын қамтамасыз етуде елеулі рөл атқарады [2]. Ылғалды ұсақтау процесінде астық жібітіледі және крахмалға, ұрықтық және талшықты құрам бөліктеріне бөлінуі мүмкін. Ылғалды ұнтақтау көп капиталды қажет етеді, бірақ ол өндірістің жалпы экономикасын жақсартуға көмектесетін көптеген жанама өнімдерді шығарады [2]. Ылғал ұнтақтау диірмендері ақуызға бай фракциялар мен жемнің құрам бөлігі ретінде талшықты фракцияларды немесе тіпті ұрықтың күнжара ретінде микробтар негізіндегі өнімдерді өндіре алады. Осы әдістің көмегімен астық тазаланғаннан кейін ол суланып, микробтарды жою үшін ұсақталады. Ұсақтау, жуу және сүзудің кейінгі сатылары талшықтар мен желімшені бөледі. Қалған крахмал бөлудің осы сатыларында жуылады және одан кейін сұйылту және қанттандыру сатыларында ферменттерді қосу жолымен ашытылатын қантқа бөлінеді. Алынған ашытылатын қанттар этанол өндіру үшін ферменттеледі.

8.5 Лигноцеллюлоза материалдарының сипаттамасы

Лигноцеллюлозды материалдарда, негізінен көмірсулық полимерлер (целлюлоза және гемицеллюлоза) және лигнин қоспасы бар. Көмірсутекті полимерлер, негізінен сутекті байланыстар арқылы, соның ішінде кейбір ковалентті байланыстар арқылы лигнинмен тығыз байланысты болады. Қалыпты лигноцеллюлоза материалдарындағы целлюлоза, гемицеллюлоза және лигнин мөлшері 8.2 – кестеде көрсетілген [2, 10–13].

8.5.1 Целлюлоза

Целлюлоза көптеген лигноцеллюлоза материалдарының негізгі құрам бөлігі болып табылады. Целлюлоза - бұл 27 000 – ға дейін глюкозильді қалдықтардан тұратын, β-1,4 байланыспен байланысатын сызықтық полимер. Бұл ретте әрбір глюкозалық қалдық өз көршілеріне қатысты 180° - қа бұрылады, сондықтан негізгі қайталанатын бірлік – целлюлобиоз, екі глюкозды қалдық.

Лигноцеллюлозды материалдар	Целлюлоза (%)	Гемицеллюлоза (%)	Лигнин (%)
Қатты ағаш діңдері	40–75	10–40	15–25
Жұмсақ ағаш діңдер	30–50	25–40	25–35
Жүгері собықтары	45	35	15
Бидай сабаны	30	50	15
Күріш сабақтары	32–47	19–27	5–24
Қант қамысының сығындысы	40	24	25
Жапырақтар	15–20	80–85	0
Қағаз	85–99	0	0–15
Газет қағазы	40–55	25–40	18–30
Целлюлозадан жасалған қағаз қалдықтары	60–70	10–20	5–10
Астық дақылдары	25–40	25–50	10–30

8.2 – кесте. Қалыпты лигноцеллюлоза материалдарындағы целлюлоза, гемицеллюлоза және лигнин құрамы құрамы.

Глюкозалық қалдықтар бір-бірімен полимерлік тізбектерге бекітілгендіктен, су молекуласы аралық байланыстарға байланысты іске қосылмаған, бұл "глюканның" әрбір мономерлік буыны үшін $C_6H_{10}O_5$ химиялық формуласын жасайды. Полиглюканның параллельді тізбектері көптеген молекулааралық және молекулаішілік сутегі байланыстарын құрайды, соның нәтижесінде табиғи целлюлозаның жоғары ретсіз кристалдық құрылымы реттелмеген аморфты тұстарымен қиылысады [14–16].

8.5.2 Гемицеллюлоза

Гемицеллюлоздар гетерогенді пентоз полимерлері (мысалы, ксилоза және арабиноза), гексоз (мысалы, манноздар, глюкоза және галактоза) және қант қышқылдары болып табылады. Целлюлозаға қарағанда гемицеллюлоза химиялық құрамы бойынша біртекті болып табылмайды. Гемицеллюлозалар глюкозадан, адамнан, галактозадан, ксилозадан, арабинозадан және рамнозадан, глюкурон қышқылынан, метилглюкурон қышқылынан және галактурон қышқылынан тұратын мономерлік құрам бөліктерге дейін қышқылдармен салыстырмалы түрде оңай гидролизденеді. Жапырақ текті сүрек гемицеллюлозаның құрамында негізінен ксиландар бар, ал қылқан жапырақты ағаштар гемицеллюлозасының құрамында негізінен глюкоманнандар бар. Ксиландар ең көп таралған гемицеллюлоздар болып табылады. Көптеген өсімдік материалдарының ксиландары гомополимерлі негізгі тізбектерімен бірге 1,4-байланысқан сұйықтық β-d-ксилопиранозды буындардың қалдықтарынан гетерополисахаридтер болып табылады. Шөптер, дәнді дақылдар, қылқан жапырақты немесе жапырақ текті сүректер сияқты әртүрлі көздерден алынған ксиландар құрамы бойынша ерекшеленеді. Ксилозадан басқа ксиландар құрамында арабиноза, глюкурон қышқылы немесе оның 4-О-метил эфирі, сондай-ақ сірке суы, ферул және р-Кумар қышқылы болуы мүмкін. Жапырақ текті сүрек ксиландарының полимерлену дәрежесі (150-200) қылқан жапырақты тұқымдыларға қарағанда жоғары (70–130) [13, 14].

8.5.3 Лигнин

Лигнин – өте күрделі молекула. Бұл үш өлшемді құрылымға байланысқан фенилпропан буындарынан тұратын хош иісті полимер. Әдетте, жұмсақ ағашта қатты ағашқа қарағанда көп лигнин болады. Лигниндер екі топқа бөлінеді, атап айтқанда: гваяцилді лигниндер және гваяцилді сирингил лигниндер. Лигниндегі негізгі құрылымдық элементтер айтарлықтай дәрежеде түсіндірілгенімен, оның химиясының көптеген аспектілері түсініксіз болып қалды. Лигнин мен гемицеллюлоза және тіпті целлюлоза арасындағы химиялық байланыстар туралы хабарланған. Лигниндер химиялық және ферментативті тозуға өте төзімді. Биологиялық ыдырау негізінен саңырауқұлақтарда, сондай-ақ кейбір актиномицеттерде (бактерияларда) болады [14, 17].

8.6 Лигноцеллюлоза материалынан жасалған қант шәрбаты

Лигноцеллюлоза гидролизінің бірнеше ықтимал әдістері бар. Ең жиі қолданылатын әдістерді екі топқа бөлуге болады: химиялық гидролиз және ферменттік гидролиз. Сонымен қатар, химиялық заттар немесе ферменттер қолданылмайтын гидролиздің басқа да әдістері бар. Мысалы, лигноцеллюлоза радиациялық немесе электронды – сәулелік сәулемен немесе микротолқынды сәулемен гидролизденуі мүмкін. Алайда, бұл үдерістер шығынды [14].

8.6.1 Лигноцеллюлоза материалының химиялық гидролизі

Химиялық гидролиз белгілі бір температурада лигноцеллюлоза материалдарының кейбір уақыт бойы химиялық өнімдерге әсерін қосады және целлюлоза және гемицеллюлоза полимерлерінен қант мономерлерінің пайда болуына әкеледі. Негізінен, қышқылдар химиялық гидролизде қолданылады. Күкірт қышқылы – зерттелген қышқыл болып табылады, алайда тұз қышқылы (HCl) сияқты басқа қышқылдар да пайдаланылды. Қышқыл гидролизді екі топқа бөлуге болады: қышқылдармен шоғырланған гидролиз және қышқылдармен сұйылтылған гидролиз [18].

8.6.1.1 Концентрленген қышқылмен гидролиз

Лигноцеллюлоза гидролизі қойылтылған күкірт немесе тұз қышқылының көмегімен салыстырмалы ескі үдеріс болып табылады. Жалпы қойылтылған қышқылмен өңдеу сұйылтылған қышқылмен салыстырғанда қант пен этанолдың жоғары шығуын береді деп хабарланған. Сонымен қатар, оларға өте жоғары қысым мен температура қажет емес. Бұл целлюлоза гидролизінің табысты әдісі болса да, қойылтылған қышқылдар уытты, коррозиялық және қауіпті және реакторлар мен басқа да жабдықтар үшін пайдаланылатын конструкция материалының коррозияға жоғары төзімділігі болуын талап етеді. Жоғары инвестициялық және пайдалану шығындары осы үдерістің коммерциялық әлеуетін айтарлықтай төмендетті. Бұдан басқа, үдеріс экономикалық орынды болуы үшін гидролизден кейін шоғырланған қышқыл қалпына келтірілуі керек. Қоршаған ортаға әсер етуінен тұз қышқылын қолдану өте шектеулі [11, 14].

8.6.1.2 Сұйылтылған қышқылмен гидролиз

Күкірт қышқылымен сұйылтылған гидролиз - бұл ферменттік гидролизге дейін алдын ала өңдеу немесе лигноцеллюлозаны қантқа бір қабылдауда айналдыру әдісі. Алдын ала өңдеу ретінде ол жоғары реакция жылдамдығын береді және ферменттік гидролизді айтарлықтай жақсартады. Пайдаланылатын субстратқа және қолданылатын шарттарға байланысты гемицеллюлозды қанттардың 95%-на дейін лигноцеллюлозды шикізаттан қышқылмен сұйылтылған гидролиз жолымен алуға болады [2, 19]. Қышқылмен сұйылтылған барлық үдерістерден күкірт қышқылын қолданатын үдерістер тереңірек зерттелген. Күкірт қышқылы әдетте 0,5–1,0% шоғырлануында қолданылады. Алайда, процестің уақыты мен температурасы өзгеруі мүмкін. Қышқылмен сұйылтылған гидролиз кезінде әдетте келесі шарттардың бірін қолданады:

- жұмсақ жағдайлар, яғни төмен қысым және ұстап тұру уақыты
- ауыр жағдайлар, яғни жоғары қысым және қысқа уақыт ұстап тұру

Қышқылмен сұйылтылған гидролиз кезінде гемицеллюлоза фракциясы целлюлоза фракциясына қарағанда төмен температурада деполимерленеді. Жоғары температураны немесе ұзақ уақыт ұстап тұруды қолданған кезде түзілетін моносахаридтер басқа қосылыстарға дейін қосымша гидролизденеді. Сондықтан гидролиз процесі кем дегенде екі кезеңде жүргізіледі деп болжауға болады. Бірінші кезең гемицеллюлоза фракциясы гидролизденетін салыстырмалы неғұрлым жұмсақ жағдайларда өтеді, ал екінші кезең целлюлоза гидролизденетін неғұрлым жоғары температурада ферменттік гидролиз немесе қышқылмен сұйылтылған гидролиз жолымен жүргізілуі мүмкін [19]. Бұл бірінші және екінші кезеңдерді кейде "алдын ала тазарту" және "гидролиз" деп атайды.

Қышқылмен сұйылтылған гидролиздің бірінші сатысының гидролизаттары әдетте гемицеллюлозды көмірсулардан тұрады. Бірінші сатыдағы жапырақ текті сүректердің гидролизатындағы (ольха, көктерек және қайың сияқты) және сабан сияқты ауыл шаруашылығы қалдықтарының көпшілігінде басым қант – ксилоза болып табылады, ал бірінші сатыдағы қылқан жапырақты тұқымдылардың гидролизаттары (мысалы, қарағай және шырша) негізінен манноза болады. Алайда, ферменттік немесе сұйылтылған қышқылды гидролиз жолымен лигноцеллюлоза материалдарының екінші сатысындағы гидролизаттағы басым қант целлюлозасынан пайда болатын

глюкоза болып табылады.

8.6.1.3 Қышқылдық гидролизаттарды уытсыздандыру

Қантпен қатар қышқылды гидролиз үдерісінде бірнеше жанама өнімдер түзіледі немесе бөлінеді. Ең маңызды жанама өнімдер-карбон қышқылдары, фурфурандар және фенол қосылыстары (8.4 – сурет).



8.4 – сурет. Қышқылды гидролиз кезіндегі лигноцеллюлоза материалдардың тежеуші қосылыстардың пайда болуы.

Сірке қышқылы, құмырсқа қышқылы және левулин қышқылы гидролизаттардағы ең көп таралған карбон қышқылдары болып табылады. Сірке қышқылы негізінен гемицеллюлозадағы ацетилденген қанттардан түзіледі, олар гидролиздің жұмсақ жағдайында ыдырайды. Қышқыл одан әрі гидролизге ұшырамайтындықтан, сірке қышқылының түзілуі ацетильді топтар толығымен гидролизденгенше сұйылтылған қышқылдың температурасы мен қысымына байланысты болады. Сондықтан гидролиз кезінде сірке қышқылының шығуы аздап гидролиз үдерісінің ауырлық дәрежесіне байланысты. [19, 20].

Фурфурол және ГМФ – гидролизаттардағы ең жиі көп мөлшерде болатын жалғыз фуран. Олар сәйкесінше пентоз және гексоз гидролиз өнімдері болып табылады [19]. Осы жанама өнімдердің түзілуіне лигноцеллюлозаның түрі мен мөлшері, сондай-ақ қышқылдың түрі мен шоғырлануы, қысым мен температура және ұстап қалу уақыты сияқты ауыспалы гидролиз әсер етеді.

Фенол қосылыстарының көп саны гидролизаттардан табылды. Алайда, шоғырлану әдетте литрге бірнеше миллиграммды құрайды деп хабарлайды. Бұл суда көптеген фенол қосылыстарының ерігіштігі төмен немесе гидролиз үдерісінде лигниннің азып-тозуымен байланысты болуы мүмкін. Ванилин, сирингальдегид, гидроксибензальдегид, фенол, ванил қышқылы және 4-гидроксибензой қышқылы сұйылтылған қышқыл гидролизатында табылған фенол қосылыстарының санына кіреді [21].

Лигноцеллюлозды гидролизаттарды уытсыздандыру үшін биологиялық әдістер (мысалы, Mn пероксидаза ферменттерін және лакказаны пайдалану арқылы), физикалық әдістер (мысалы, ұшатын фракцияны булау және диэтил эфирімен ұшпайтын фракцияны экстракциялау жолымен) және химиялық әдістер (мысалы, сілтілі өңдеу арқылы) қолданылды [22, 23].

Лигноцеллюлоза гидролизаттарының уытсыздандыру ферменттеуді жақсарту үшін қолданылатын кең таралған әдіс болып табылады [24–27]. Бұл әдісте Ca(OH)2 pH-ті арттыру үшін гидролизаттарға қосылады (9-11 дейін) және бұл шарт белгілі бір уақыт кезеңі ішінде сақталады (15 минуттан бірнеше күнге дейін), кейін pH ферменттеуге дейін төмендейді. Уақыт, pH қышқылдығы және асу температурасы уытсыздандыру кезіндегі жұмыс параметрлері болып табылатыны анықталды [28]. Алайда, бұл өңдеудің кемшілігі –қанттың бір бөлігі түссіздендіру үдерісі кезінде ыдырайды. Сондықтан ашытылатын қант шығынын азайту үшін үдерісті оңтайландыру қажет [23, 28]. Жақында тежегіштерді еңсерудің түрлі жолдары қаралды [29].

8.6.2 Ферменттік гидролиздеу алдында лигноцеллюлоза материалын алдын ала өңдеу

Целлюлоза материалдарының табиғи (эндемиялық) целлюлоза фракцияларын ферментті ыдыратуға болмайды, сондықтан оларды глюкозаға берілетін ферменттік гидролизді жасау үшін

алдын ала тазарту кезеңі қажет. Зертханаларда алдын ала тазартудың бірқатар үдерістері әзірленді, соның ішінде:

- Алдын ала физикалық өңдеу - механикалық ұсақтау, сәулелендіру және пиролиз.
- Алдын ала физикалық-химиялық өңдеу - бу жарылысы немесе автогидролиз, шаймаланатын аммиакты (AFEX), SO2 жарылысы және CO_2 жарылысы.
- Алдын ала химиялық өңдеу - озонолиз, қышқылмен сұйылтылған гидролиз, сілтілі ортадағы гидролиз, органикалық заттарды еріту үдерісі және тотықтырғыш делигификация.
- Ыдырататын лигнин ферменттер мен ақ щірік саңырауқұлақтарын пайдалана отырып алдын ала биологиялық өңдеу.

Алайда, бұл әдістердің барлығы ірі ауқымды үдерістер үшін техникалық немесе экономикалық жағынан орынды бола алмайды. Кейбір жағдайларда бір әдіс басқа әдістің тиімділігін арттыру үшін қолданылады. Мысалы, ұнтақтауды үгінді көлемдерін кішірейту арқылы ең жақсы бу жарылысына жету үшін қолдануға болар еді. Сонымен қатар, алдын ала өңдеу әдісін таңдау гидролизді таңдаумен үйлесімді болуы керектігін атап өткен жөн. Мысалы, егер қышқыл гидролизді қолдану қажет болса, онда алдын ала сілтімен өңдеу орынсыз болуы мүмкін [21].

Алдын ала тазалау әдістерінің әр түрлі түрлерінен басқа, лигноцеллюлоза материалдарын алдын ала өңдеу үшін сұйылтылған қышқыл, SO_2 және бу жарылысы әдістері сәтті әзірленді. Әдістер өнеркәсіптік қолдану үшін үміт беретін нәтижелерін анықтайды. Күкірт қышқылымен сұйылтылған гидролиз ферментті гидролизге дейінгі алдын ала өңдеудің немесе лигноцеллюлозаны қантқа айналдыру үшін қолайлы тәсілі болып табылады.

8.6.3 Лигноцеллюлоза материалынан алынған ферменттік гидролиз

Целлюлоза мен гемицеллюлозаның ферменттік гидролизін өзіне тән жоғары целлюлаза және гемицеллюлаза ферменттерімен орындауға болады (гликозил-гидролаза). Бұл топқа кемінде 15 ақуыз тұқымдастары және бірнеше тұқымдас тармақтар кіреді [14, 32]. Целлюлозаның глюкозаға дейін ферменттік ыдырауына негізінен ферменттердің үш жеке тобының синергиялық әсері есебінен қол жеткізіледі [2]:

- Әдетте карбоксиметилцеллюлозадан (КМЦ) босайтын қалпына келтіруші топтарды анықтау арқылы өлшенетін 1,4-β-d-глюкан-4-глюканогидролаза немесе эндо-1,4-β□-глюканазалар.
- экзо-1,4-β-d-глюканазалар, соның ішінде 1,4-β-d-глюкан гидролазалар және 1,4-β-d-глюкан целлобиогидролазалар. Глюкан 1,4-□-d- гидролазалары d-глюкозаны бөледі, ал 1,4-glu-d-глюкан целлобиогидролаздары d-целлобиозаны босатады.
- целлобиоздардан және ерітілетін целлодекстриндерден, сондай-ақ көптеген гликозидтерден d-глюкозаны бөлетін □-d-глюкозид-глюкогидролазалар немесе β-d-глюкозидазалар.

Экзо-экзо, экзо-эндо және эндо-эндо энзимдер арасында өзара байланыс бар, ол бірнеше рет көрсетілді. Субстраттың қасиеттері, целлюлазаның белсенділігі және гидролиз жағдайлары (мысалы, температура және pH) целлюлозаның ферменттік гидролизіне әсер ететін факторлар болып табылады. Ферменттік гидролиздің шығуы мен жылдамдығын жақсарту мақсатында гидролиз үдерісін оңтайландыруға және целлюлазаның белсенділігін арттыруға бағытталған кейбір зерттеулер жүргізілді. Субстраттың шоғырлануы целлюлозаның ферменттік гидролизінің шығуына және бастапқы жылдамдығына әсер ететін анықтаушы факторлардың бірі болып табылады. Субстраттың төмен деңгейі кезінде субстрат шоғырлануының артуы әдетте гидролиз реакциясының шығуы мен жылдамдығына әкеледі. Осыған қарамастан, субстраттың жоғары шоғырлануы субстраттың тежелуін тудыруы мүмкін, бұл гидролиз жылдамдығын едәуір төмендетеді. Субстратты тежеу дәрежесі жалпы субстрат пен жалпы ферменттің арақатынасына байланысты [11]. Целлюлаз дозасын белгілі бір дәрежеде арттыру гидролиздің шығуы мен жылдамдығын жақсартуы мүмкін, бірақ үдерістің құнын едәуір арттырады. 10 АФБ/г целлюлозаға целлюлазаны жүктеу (сүзгіш қағаздың грамм бірліктері) зертханалық зерттеулерде жиі қолданылады, өйткені ол ферменттің ақылға қонымды құны кезінде глюкозаның жоғары деңгейі бар гидролиз шоғырын қамтамасыз етеді. Гидролиз кезінде целлюлаза ферментінің құрамы субстраттардың түрі мен шоғырлануына байланысты 5-тен 33 АФБ/г-ға дейін өзгереді. Целлюлоза ферменттік гидролизде □□-глюкозидаза шектеуші агент ретінде әрекет ете алады. Қосымша β-глюкозидазаны қосу қанттанудың шығуын арттыруы мүмкін [33, 34].

Целлюлозаның ферменттік гидролизі үш кезеңнен тұрады: 1) целлюлоза ферменттерін целлюлоза

бетіне сіңіру, (2) целлюлозаны қарапайым қантқа дейін биологиялық ыдырату және (в) целлюлоза десорбциясы [11]. Целлюлазаның белсенділігі гидролиз кезінде азаяды. Целлюлозада целлюлазаның қайтымсыз сіңіруі осы белсенділіктің төмендеуіне ішінара жауапты болады. Гидролиз кезінде беттік-белсенді заттарды қосу целлюлоза бетінің қасиеттерін өзгертіп, целлюлозаның целлюлозамен қайтымсыз байланысуын азайтуға қабілетті. Tween 20 және Tween 80 – бұл мағынада ең тиімді ионогенді емес беттік белсенді заттар болып табылады. 2,5 г/л бір мезгілде қанттандыру және ферменттеу (SSF) үшін Tween 20-ны қоспа ретінде қосу үдеріске аздап оң әсер етеді. Ол этанолды өндіруді арттырады, үдеріс соңында сұйық фракциядағы ферменттік белсенділікті арттырады, ферментті жүктеу санын азайтады және этанолдың максималды шоғырлануына жету үшін қажетті уақытты қысқартады [33].

8.7 Ферменттеудің негізгі ұғымдары

Этанол өндірісіндегі ферментация кезіндегі жалпы реакция:

$$\text{Қант (а)} \xrightarrow{\text{Микроағзалар}} \text{Этанол + Жанама өнімдер}$$

Бұл реакцияда микроағзалар катализатор ретінде жұмыс істейді.

8.8 Қарапайым қанттарды этанолға айналдыру

Глюкоза және манноз сияқты қарапайым гексозды қанттардың этанолға айналуы анаэробты түрде келесідей болуы мүмкін

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{Микроағзалар}} 2C_2H_5OH \text{ (этанол)} + 2CO_2$$

Егер жоғарыда көрсетілген реакцияға сәйкес, барлық қант этанолға айналса, онда этанолдың шығуы 0,51 г/г тұтынылған қантты құрайтын болады, бұл 1,0 г глюкозадан 0,51 г этанол алуға болады. Бұл этанолдың гексоздардан максималды теориялық шығуы. Алайда, ферменттеу кезінде алынған этанолды өндіру, әдетте, максималды теориялық шығудың 90-95% - нан аспайды, себебі көміртегі көзінің қанттардағы бөлігі өндіріс микрофлорасының өсуі арқылы биомассаға және глицерин және сірке қышқылы сияқты жанама өнімдерге айналады [9, 35].

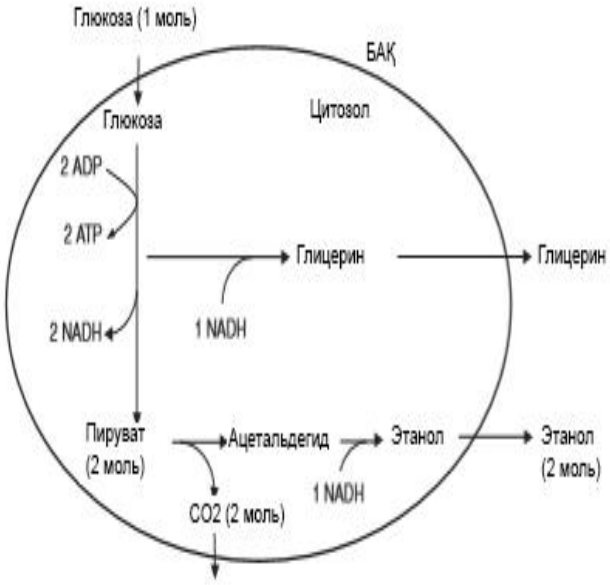
Әдетте ксилоза көптеген бактерияларда ксилозоизомеразамен (XI) белсендіріледі немесе ашытқы мен саңырауқұлақтардағы ксилиттің көмегімен екі кезеңді реакция жолымен ең алдымен ксилозға бір кезеңді реакция арқылы айналады. Содан кейін ол пентозофосфат жолы (PPP) және гликолиз арқылы анаэробно этанолға туындауы мүмкін. Жалпы реакция мына ретте жазылуы мүмкін:

$$3C_5H_{10}O_{10} \xrightarrow{\text{Микроағзалар}} 5C_2H_5OH \text{ (этанол)} + 5CO_2$$

Бұл жағдайда глюкоза сияқты, ксилозадан 0,51 г/г этанолдың теориялық шығуын күтуге болады. Алайда тотығу-қалпына келтіру үйлесімсіздігі және АТФ түзілу жылдамдығы ксилозадан этанолды анаэробты өндіруді қиындататын екі негізгі фактор болып табылады [36, 37]. Зерттеу зертханаларында ксилозадан жасалған анаэробты этанол өндіретін бірнеше штаммдар әзірленді, бірақ әлі күнге дейін өнеркәсіптік ауқымда үдеріске арналған штамм жоқ. Ксилоз ассимиляциясының осы мәселесін бірлесіп метаболизм немесе оттегі төмен шоғырлануда қолжетімді болатын микроаэробты жағдайларда жұмыс істеу арқылы еңсеруге әрекет жасалды. Микроағзалардың бір қатары этанолды ксилозадан аэробты түрде өндіруі мүмкін, онда этанолдың ксилозадан және басқа да пентоздан практикалық шығуы, әдетте, оның теориялық шығуынан төмен. Ксилозадан этанол өндірісінің қиындықтары ван Марис пен тең авторлармен [38], сондай-ақ Мадхаванмен тең бірлескен авторлармен қарастырылды. [39].

8.9 Этанолды гексозадан алуға арналған биохимиялық негіз

Анаэробты жағдайларда ашытқылар мен бактериялардың этанолын өндіру үшін жеңілдетілген орталық метаболизмдік жол 8.5 – суретте ұсынылған [14, 40–42].



8.5 – сурет. Анаэробты жағдайларда ашытқының негізгі метаболизмдік жолы.

Этанол өндіретін ағзалардың көпшілігінде көмірсулардың үйлеспеуін бақылайтын үш негізгі өзара байланысты жолдар:

Эмбден-Мейергоф-Парнас жолы (EMP), немесе гликолиз

Пентозофосфат жолы (PPP)

Кребс циклі немесе трикарбон қышқылдары циклі (TCA)

Гликолиз кезінде глюкоза анаэробты пирожүзім қышқылына, содан кейін ацетальдегид арқылы этанолға өңделеді. Бұл жол жасушаға АТФ түрінде энергияны қамтамасыз етеді. Гликолиз кезінде таза шығу пируваттың (немесе этанол) екі молын және әрбір глюкоза молынен АТФ-тың екі молын құрайды. Бұл жол сондай-ақ фруктоза, манноза және галактоза сияқты басқа гексоздардың метаболизмдік жолдарына енуі болып табылады. Катаболизацияланған глюкозада тек екі АТФ молы пайда болғандықтан, онда этанол үлкен мөлшерде түзілуі тиіс (биомассаның грамына 3,7 г этанолдан кем емес) [14, 43].

Пентозофосфат жолы (PPP) пентоздарды өңдейді және нуклеотидтердің (рибоза-5-фосфат) және майлы қышқылдардың биосинтезі үшін маңызды. Пентозофосфат жолы (PPP) негізінен НАДФ+төмендету үшін қолданылады. Saccharomyces cerevisiae қол жетімді глюкозаның 6-8% - ы анаэробты жағдайларда пентозофосфат жолы арқылы өтеді (PPP) [8, 14]. Трикарбон қышқылдары циклінің функциясы (TCA) пирожүзім және сүт қышқылын және этанолды CO2 және H2O соңғы өнімдеріне аэробты түрлендіру болып табылады. Ол сондай-ақ майлы қышқылдар мен көміртекті қаңқалардың соңғы тотығуында жалпы арна болып табылады. Гликолиз кезінде пайда болатын осы қосымша аэробтық жолдары, НАДФ бар жасушаларда трикарбон қышқылдарының циклінде АТФ-тың түзілуіне әкеледі (TCA) [8].

Гексоздардан этанол өндіру тотығу-қалпына келтіру болып табылады, яғни НАДН немесе НАДФН таза пайда болмайды. Алайда, жасушалардың биосинтезі НАДН жалпы түзілуіне және НАДФН тұтынуға әкеледі. Пентозофосфат жолы (PPP) негізінен НАДФ+ НАДФН-қа дейін төмендету үшін қолданылады. S. cerevisiae анаэробты жағдайларда НАДН-ның артық қалдықтарының тотығуы глицерин жолы арқылы жүзеге асырылады. Сонымен қатар, басқа да жанама өнімдер бар, негізінен, карбон қышқылдары: сірке қышқылы, пирожүзім қышқылы және шайыртас қышқылы. Сондықтан глицерин, сондай-ақ, осы карбон қышқылдарымен бірге НАДН түзілуін өтеу үшін түзіледі. Осылайша, глицериннің түзілуі S. cerevisiae анаэробты өсу кезінде биомассаның және карбон қышқылының түзілуіне байланысты болады[14, 44].

Жасушалардың өсуінің және олардың биомассасының өсуінің жасушалардың соңғы мақсаты болып табылатындығын естен шығармау керек. Олар үйлеспеу реакциясы арқылы энергияны қамтамасыз ету үшін этанолды анаэробты жағдайларда шығарады. Глицерин жасушалардың тотығу-қалпына келтіру теңгерімін сақтау үшін пайда болады, ал карбон қышқылдары жасушалардан ортаға шығуы мүмкін. Нәтижесінде, анаэробты жағдайларда өндіретін этанолды микроағзалар этанолды негізгі өнім ретінде шығарады, ал биомасса, глицерин және кейбір карбон қышқылдары жанама өнімдер болып табылады.

8.10 Пентоздардан этанол өндірудің биохимиялық негізі

Көп жағдайда, ашытқылар мен мицелиалды саңырауқұлақтар орталық метаболизмге (гликолиз) пентозофосфат жолы арқылы кірмес бұрын екі сатылы реакция арқылы ксилозға метаболизденеді (PPP). Бірінші кезең ксилозаны ксилозаредуктазаны (XR) пайдалана отырып ксилитке айналдыру болып табылады, ал екінші кезең ксилитолды басқа ферментті, ксилитдегидрогеназаны (XDH) пайдалана отырып ксилулозға айналдыру болып табылады (8.6 – сурет) [45–47]. Жалпы, бұл екі қадам тотығу-қалпына келтіру болып табылады; алайда эукариоттың көптеген түрлерінде екі түрлі тартылған ферменттер әртүрлі тотығу-қалпына келтіру тасығыштарын пайдаланады, бұл жасушадағы тепе-теңсіздікке әкеледі [48, 49].



8.6 – сурет. Бактериялар және S. cerevisiae көмегімен ксилоздық метаболизм.

S. cerevisiae жабайы штаммдарының XR және XDH ферменттері бар, бірақ олардың белсенділігі ксилозда өсуге мүмкіндік беруге тым аз. S. cerevisiae ксилозды меңгере алмаса да, ол оның изомер-ксилулозасын пайдалана алады. Демек, егер S. cerevisiae ксилозды ферменттеуге арналған болса, ол XR/XDH немесе ксилозаизомеразаны шифрлау үшін генетикалық түрлендіру қажет (XI) [46, 50].

Бактерияларда ксилозды игерудің бірнеше метаболизмдік жолы бар. Олар XI-ды пайдалана отырып, ксилозаны бір реакцияға айналдырады [51–54].

8.11 Этанолды ферменттеуге жататын микроорганизмдер

Мінсіз этанол-өндіретін микробтардың өлшемдері: а) өсудің және ферментацияның жоғары дәрежесі, б) этанолдың жоғары шығуы, в) этанол мен глюкозаға жоғары тұрақтылық, г) осмосқа тұрақтылық, е) төмен оңтайлы pH ферменттеу, f) жоғары оңтайлы температура, g) физиологиялық күйзеліс кезіндегі жалпы төзімділік және h) субстратта болатын әлеуетті тежегіштерге тұрақтылық [35, 55]. Этанол мен қанттың әсеріне төзімділігі барданы сүзіп тазартуға және өңдеуге энергия шығындарын төмендетіп, шоғырланған азық-түліктерде айырбастауға жол береді. Осмосқа төзімділік тұз құрамы жоғары салыстырмалы лас шикізатты өңдеуге мүмкіндік береді. Төмен pH көрсеткіші кезінде ферменттеу бәсекелес ағзалармен ластануға кедергі жасайды. Жоғары температураға төзімділік ашытудың салқындауын жеңілдетеді. Әмбебап төзімділік микроағзаларға өңдеу кезіндегі сияқты осындай күйзелісті бастан кешіруге мүмкіндік береді (мысалы, Центрифугалау) [55]. Микроорганизмдер сондай-ақ ортада болатын тежегіштерді тасымалдауы тиіс. Сондай-ақ, субстратты гидролиздеуге (лигноцеллюлоза) және этанолға қантты ферменттеуге қабілетті микроағзалар анықталды, бұл ұйымшыл биоүдеріс деп аталады. Ұйымшыл биоүдеріс жақында ғана тексеруден өтті [56].

8.11.1 Ашытқылар

Уақыт көрсеткендей, ашытқы этанол өндіру үшін кеңінен қолданылатын микроағзалар болды. Ашытқы штаммдары әдетте S. cerevisiae, S. ellypsoideuse, S. fragilis, S. carlsbergensis, Schizosaccharomyces pombe, Torula cremoris и Candida pseudotropcalis араларынан таңдалынады. Мысалы, Лин мен Танака негізгі ферменттеу өнімі ретінде этанол өндіретін ашытқы түрлерін қарастырды [8].

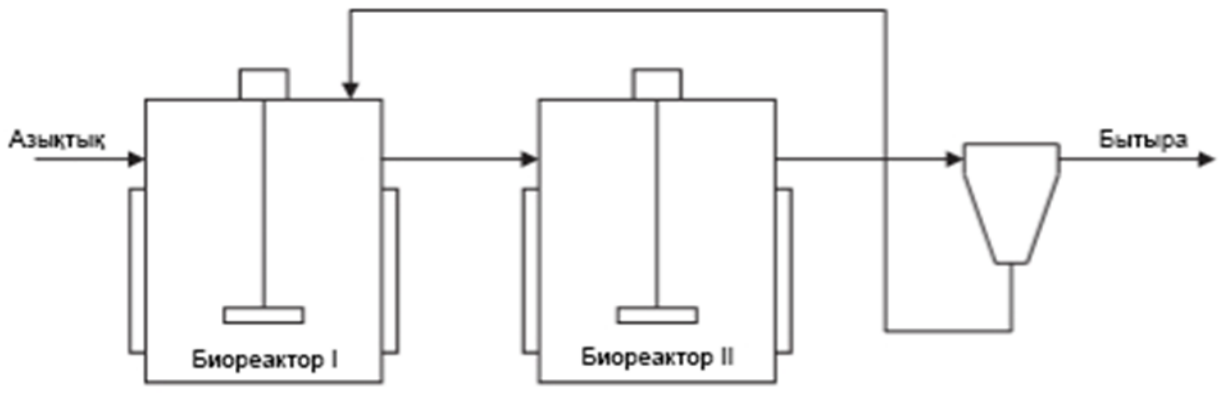
Этанолды өндіретін ашытқылар арасында «өндірістік жұмыс жылқысы», сөзсіз, S. Cerevisiae наубайхана ашытқысы болып табылады, олар ең әйгілі және ең кеңінен қолданылатын ашытқылар. Олар глюкоза сияқты қарапайым гексозды қанттарда да, дисахаридті сахарозада да өседі. S. Cerevisiae ашытқысы, сондай-ақ жалпы адам тұтыну үшін азық-түлік қоспасы ретінде қауіпсіз деп танылды, сондықтан ол спиртті сусындарды өндіру және нан ашыту үшін өте қолайлы. Алайда, олардың ксилоза және арабиноз, этанол сияқты пентозды ферменттеу күші жоқ [13, 35]. Ксилоздарды меңгеру үшін S. cerevisiae генетикалық түрленуі бойынша бірнеше ғылыми-зерттеу жұмыстары жүргізілді [36, 39, 57–59]. S. cerevisiae-да ксилозды ферменттеу үшін қажет әр түрлі бактериялық гендерді клондауға және экспрессиялауға бірнеше әрекет жасалды [60, 61]. Көптеген адамдарда бұл сәтті болды, бірақ пентозды ферменттеуге байланысты мәселелер әлі де сақталуда.

Басқа жағдайларда ксилоза табиғи шығу тегі басқа рекомбинанттың көмегімен этанолға айналады. Этанол, Pichia Conditionitis және Candida shehatae ашытқыларын өндіруге бағытталған жабайы түрдегі ксилозды қайта өңдейтін ашытқы штаммдарының арасында қантты толық тұтынуды, жанама өнімдердің ең аз пайда болуын, субстраттың температурасы мен концентрациясына төмен сезімталдықты ескере отырып, өнеркәсіптік мақсаттағы үміт күттіретін нәтижелерді көрсетті деп хабарлайды. Сонымен қатар, P. conditionitis ашытқылары этанолға қанттың көп мөлшерін ферменттеуге қабілетті және ксилозаны ферменттеу үшін дәрумендерді қажет етпейді [2].

Олссон және Хан-Хагердал [22] ксилозадан этанол өндіретін бактериялардың, ашытқылардың және саңырауқұлақтардың тізімін ұсынды. Candida, Pichia, Kluyveromyces, Schizosaccharomyces және Pachysolen ашытқысының кейбір түрлері табиғи ағзалар қатарына жатады. Джеффрис және Курцман [62] ксилозаны ферменттейтін штаммдар іріктелімін, топтастырылымын және ашытқы генетикасын қарастырды.

Целлюлобиозды қолдану лигноцеллюлоза материалдарынан этанолды бір мезгілде қанттандыру және ферменттеу немесе SSF арқылы өндіруде маңызды мәнге ие (8.7 – суретті қараңыз). Бірақ этанолды өндіретін бірнеше микроағзалар ғана целлобиозды кәдеге жаратуға қабілетті. Целлобиозды қолдану целлюлаза ферменттерінің бір топтағы қажеттілігін жояды [2]. Brettanomyces custersii – этанол өндіру кезінде SSF целлюлозасы үшін глюкоза мен целлобиозаны ферменттейтін, үміттендіруші микроағза ретінде сәйкестендірілген ашытқылардың бірі [63].

Жоғары температуралы тұрақтылық этанол өндірісі үшін жақсы сипаттама болуы мүмкін, өйткені ол ашытуды салқындатуды жеңілдетеді. SSF-ке байланысты мәселелердің бірі – қанттау және ферменттеуге арналған әртүрлі оңтайлы температура. SSF-ке арналған жылуға төзімді ашытқы табуға көп әрекет жасалды.



8.7 – сурет. Ашытқының қайта айналуымен этанолды ағынды ферменттеудің екі сатылы үдерісі [99, 100].

Шейх Идрис және Берри [64] 40-46° С температурада қант өсіруге және ферменттеуге қабілетті 12 түрлі түрге жататын 58 ашытқы штаммдарын сынаған. Олар Saccharomyces, Kluyveromyces және Fabospora түрлеріне тиесілі бірнеше штаммдарды 40° С, 43° С және 46 ° С кезінде глюкоза, галактоза және маннозаны ферменттеу қабілетін ескере отырып іріктеп алды. Kluyveromyces marxianus SSF үшін қолайлы штамм деп табылды [65].

8.11.2 Бактериялар

Көптеген бактериялар этанолды өндіруге қабілетті, бірақ олардың көпшілігі этанолға қосымша, көптеген соңғы өнімдерді құрайды. Zymomonas mobilis бактериясы – бұл этанол өндірісінде ферменттейтін микроағзалардың бірнеше тартымды қасиеттеріне ие ерекше грамтеріс бактерия. Гомоэтанол ашыту метаболизмі кезінде ол этанолдың 12%-на дейін жіберіледі. Оның этанол өндірісін S.cerevisiae – мен салыстыруға болады, алайда оның этанолды меншікті өндіруі ашытқыларға қарағанда едәуір жоғары (2,5 есе). Алайда, Z. mobilis бактериясының этанолға тұрақтылығы S. Cerevisiae – ға қарағанда төмен, себебі S. Cerevisiae – тің кейбір штаммдары этанолды өндіре алады, ал бұл ферменттік сорпаның қоюлануын 18%-ға дейін әкеледі. Z. mobilis бактерияларының тежегіштерге және төмен pH-ке тұрақтылығы төмен. S.Cerevisiae сияқты Z. mobilis пентоздарды пайдалана алмайды [13, 41]. Z. mobiliis бактерияларының арабинозы мен ксилоздарын меңгеру үшін бірнеше генетикалық түрлендірулер жасалды. Осыған қарамастан, S. cerevisiae өнеркәсіптік мақсатта қолдануға айтарлықтай қолайлы, бәлкім бактериялармен жұмыс істеу кезінде пайда болуы мүмкін өндірістік мәселелердің салдарынан болар. S. Cerevisiae – ті ферменттеу ортасынан бөлу Z. Mobilis – ті бөлуге қарағанда әлдеқайда оңай, бұл этанол өндірісінің технологиялық үдерісінде микроағзаларды қайта пайдалану үшін маңызды сипаттама болып табылады.

Этанол өндірісі үшін гендік – инженерлік бактерияларды пайдалану көптеген зерттеулерде қолданылды. Инграм және бірлескен авторлар [66], сондай-ақ Джоджима және бірлескен авторлар [67] бактериялардың метаболизмдік инженериясын этанол өндіру мақсатында зерттеді. Escherichia coli рекомбинантты ішек таяқшасы этанол өндіру үшін құнды бактериялық ресурс болып табылады. Этанолды іріктеп алу үшін E. Coli штаммдарын жасау метаболизмдік инженерияның алғашқы табысты қолдануларының бірі болды. E. coli ішек таяқшасының биокатализатор ретінде этанолды өндіру кезінде бірнеше артықшылығы бар, соның ішінде қанттың кең шоғырын ферменттеу қабілеті, өсудің кешенді ынталандырғышына қойылатын талаптардың болмауы және алдыңғы өнеркәсіптік тұтыну (мысалы, рекомбинантты ақуыз өндіру үшін). E. coli дақылдарын пайдаланумен байланысты негізгі кемшіліктер едәуір тар, pH өсуінің бейтарап диапазоны (6,0–8,0), ашытқылармен салыстырғанда төзімділігі аз дақылдар, және E. coli мәдениеті штаммдарының қауіптілігі туралы қоғамдық пікір. Жануарларға арналған жемде ингредиент ретінде ішек таяқшасының қалдық жасушалық массасын пайдалану туралы деректердің жетіспеушілігі де оны қолдануға кедергі болып табылады [8].

8.11.3 Жіпшумақты саңырауқұлақтар

Этанол саңырауқұлақ зеңінің көп мөлшерін өндіруге қабілетті. Fusarium, Mucor, Monilia, Rhizopus, Ryzypose және Paecilomyces вирусты саңырауқұлақтары этанолда пентоздарды ферменттей алатындар қатарына жатады [36]. Зигомицеттер – бұл этанолды қоса алғанда, бірнеше алмасу өнімдерін шығаруға қабілетті сапрофитті жіпшумақты саңырауқұлақтар. Үш түрі арасында глюкоза, ксилозадан және ағаш гидролизатынан этанол өнімділігі бойынша Mucor, Rhizopus және Rhizomucor, Mucor indicus (бұрын M. rouxii) және Rhizopus oryzae жақсы көрсеткіштер көрсетті [68]. Этанолды өндіруге арналған наубайханалық ашытқылармен салыстырғанда, M. indicus келесі өнеркәсіптік артықшылықтарға ие: а) ксилозаны сіңіру қабілеті; Б) құнды биомассаның болуы, мысалы, хитозан өндірісіне арналған; және В) 37°С-ге тең жоғары оңтайлы температура. [69]. Скорий және бірлескен авторлар [70] Aspergilli және 10 Rhizopus 19 штаммын олардың қарапайым қантты (глюкоза, ксилоза және арабиноза), сондай-ақ күрделі субстраттарды ферменттеу қабілетіне зерттеді. Этанолдың елеулі деңгейі Aspergillus oryzae, R. oryzae және R. javanicus – те жасалды. Этанол өндіру мақсатында Индонезиялық қарқынға арналған ұйытатын дақылдар өлшеніп, нәтижесінде этанолдың 0,47 г/г

шығуымен 32 зигомицет айырғышының алынғанына көп уақыт болған жоқ [71].

Пентозды және гексозды қанттардан этанолды өндіру үшін де M. circinelloides диморфты саңырауқұлағы зерттелді. Бұл саңырауқұлақ зең глюкозаның аэробтық дамуы кезінде этанолдың көп мөлшерін өндірді. Дегенмен, этанол өндірісі галактозада немесе ксилозда аз болды [72]. Анаэробты жағдайларда M. indicus бойынша глюкозадан 0,48 г/г этанолдың шығуы туралы хабарланған [73]. Сол арада, ксилозадан этанолдың шығуы мен өнімділігі P. Stipitis – ке қарағанда төмен [74].

Кейбір мақсаттарда жіпшумақты саңырауқұлақтардың ұзақ уақыт өнеркәсіпте пайдаланылғанына қарамастан, осы микроағзалармен, олардың талшықты өсуінің салдарынан үдеріс технологиясына қатысты бірқатар мәселелер байланысты. Массаны және жылуды тасымалдауда мәселелер туындауы мүмкін. Бұдан басқа, биореактор қабырғаларында, араластырғыштарда, зондтарда және аралық қабырғаларда бекіту және өсу биореактор ішінде біркелкі емес және анықтау параметрлерін өлшеумен, сондай-ақ биореакторды тазалаумен байланысты мәселелерді тудырады [75, 76].

8.12 Ферменттеу үдерістері

Бұл бөлімде этанол өндірісінде қолданылатын ферментацияның әртүрлі процестері талқыланады. Басқа химиялық және биотехнологиялық үдерістермен қатар ферменттеу үдерістерін мыналарға бөлуге болады: мерзімді, субстрат қосылған мерзімді және үздіксіз жұмыс. Барлық осы әдістер қант заттары мен крахмал материалдарын өнеркәсіптік ферменттеу кезінде қолданылады. Бұл үдерістер жақсы белгілі; мерзімді және үздіксіз жұмыс режимдері этанол өндірісі нарығында үстем болып табылады. Ферменттеу үдерісін күйге келтіру кезінде бірнеше параметрлерді ескеру қажет, соның ішінде а) этанолдың жоғары өндірілуі мен өнімділігі, б) қанттардың жоғары конверсиясы және в) жабдықтың төмен құны. Уытсыздандыру және микроағзаларды таңдау қажеттілігі де ферменттеу конфигурациясына байланысты бағалануы тиіс.

Әртүрлі тежегіштер мен олардың өзара іс-қимыл әсерлерін, мысалы, лигноцеллюлозды гидролизаттарда ұсыну этанол өндірісіне арналған басқа субстраттарға қарағанда ферменттеу үдерісін неғұрлым күрделі етеді [17, 23]. Үдерістің жалпы шығуын арттыру мақсатында және осы гидролизатты ферменттеу кезінде сарқынды суларды тазарту мәселелерін болдырмау үшін пентозды қолдану керек. Сондықтан, гидролизатты ферменттеу үшін S.cerevisiae сияқты гексозаны ферменттейтін ағзаны пайдалану қиын.

Егер ортада гексозалар мен пентоз қоспасы болса, микроағзалар әдетте гексозаларды сіңіреді және этанол шығарады. Гексозаның шоғырлануының азаюына қарай олар пентозды сіңіре бастайды. Гексозаларды ферменттеу этанолдың жоғары шығуы және өнімділігі бар анаэробты немесе микроаэробты жағдайларда сәтті жүргізілуі мүмкін. Дегенмен, пентозды ферменттеу, әдетте, баяу аэробты үдеріс болып табылады. Егер пентоз ферменттеріне ауа қосса, микроағзалар да этанолды пайдалана бастайды. Бұл барлық үдерісті қиындатады, бірақ оны жақсы есептеу және бақылау қажет.

8.12.1 Мерзімді үдерістер

Мерзімді үдерістерде ферменттеуге қажетті барлық қоректік заттар ортада өсірілгенге дейін болады. Пайдаланудың қарапайымдылығы, бақылау және мониторинг жүйесінің төмен құны, толық зарарсыздандыруға, білікті емес жұмыс күшін пайдалануға қойылатын талаптардың төмендігі, қаржылық шығындар тәуекелінің төмендігі және шикізатты жеңіл басқаруға байланысты бұрын топтық технологияның артықшылығы болды. Дегенмен, үдерістің жалпы өнімділігі ұзақ уақыт және бастапқы кідіріс фазасына байланысты өте төмен [9].

Дәстүрлі мерзімді үдерістерді жақсарту мақсатында жасушалардың рециклингі және бірнеше биореакторларды қолдану пайдаланылды. Алынған жасушаларды қайта пайдалану үдерістің өнімділігін арттыруы мүмкін. Сараланған интервалдар режимінде жұмыс істейтін бірнеше биореакторларды қолдану айыру жүйесіне үздіксіз беруді қамтамасыз етуі мүмкін. Этанолдың өнеркәсіптік өндірісі үшін қолданылатын мерзімді өсірудің нәтижелі тәсілдерінің бірі Мелле-Буано ферменттеуі болып табылады. Бұл үдеріс ферменттеу уақытын қысқартуға және ашытқыларды қайта өңдеу және саралау аралықтарының режимінде жұмыс істейтін бірнеше биореакторларды қолдану жолымен шығуды арттыруға мүмкіндік береді. Осы әдіс кезінде алдыңғы ферменттеуден ашытқы жасушалары ортадан центрифугалау арқылы бөлінеді және 80% - ға дейін өңделеді [9, 77].

Жасушалар центрифугалаудың орнына гидроциклондардың көмегімен қосымша сүзгіш заттардан ашытқыны бөле отырып, сүзілуі мүмкін [78].

Лигноцеллюлозды материалдардың жақсы бейтараптандырылған немесе толығымен тежемей қышқыл гидролизаторларында экспоненциалды негізде биореактор инокуляциясынан кейін өсуі мүмкін. Егер гидролизат аздап баяулау болса, онда тежегіштердің бір бөлігі өзгеретін кідірістің салыстырмалы ұзын фазасы болады. Егер гидролизат қатты тежесе, онда тежегіштердің конверсиясы да, жасушалардың өсуі де, ферменттеу де болмайды. Сәйкесінше, аздап баяулататын гидролизат мерзімді ферменттеу кезінде бейтараптануы мүмкін. Алайда, тежегіштердің өте жоғары шоғырлануы зат алмасуының толық әсерсіздендіруін тудырады [21].

Табиғи жағдайларда уытсыздандыруды жақсарту мақсатында мерзімді ферменттеу кезінде және этанолдың жоғары шығуы мен өнімділігін алу үшін гидролизатты ферменттеудің бірнеше алгоритмдерін қарастыруға болады. Бастапқы жасушалардың жоғары тығыздығына ие бола отырып, жасушалардың ортаға бейімделуі немесе микроағзалардың генетикалық түрленуі және тежегіштердің әсерін төмендету үшін реакторда оңтайлы жағдайларды таңдау жолымен микроағзалардың тежегіштерге төзімділігін арттыру осы стратегиялардың санына кіреді.

Жасушалық салмағы төмен инокуляттарды пайдаланған кезде лигноцеллюлозалық гидролизаттардағы этанолдың төмен өнімділігі жасушалық өсу салдарынан төмен болады. Әдетте жасушалардың жоғары шоғырлануы, мысалы, 10 г / л құрғақ жасушалар, этанолдың жоғары шығуы мен өнімділігін анықтау үшін әртүрлі зерттеулерде қолданылады. Бұдан басқа, бастапқы жасушалардың жоғары тығыздығы табиғи жағдайларда микроағзалармен уытсыздандыру үдерісіне ықпал етеді; осының салдарынан уытсыздандыру бөліміне деген қажеттілік азаяды. Табиғи жағдайларда тежегіштерді уытсыздандыру әлсіз қышқылдардың қатысуымен бытыраңқылық салдарынан немесе фурфуролдың қатысуымен глицерин өндірудің төмендеуінен этанол шығуының және өнімділіктің артуына әкелуі мүмкін [23]. Жасушалардың гидролизатқа бейімделуі немесе микроағзалардың генетикалық түрленуі этанолдың шығуы мен өнімділігін едәуір жақсарта алады. Реактордағы жағдайларды оңтайландыру тежегіштердің әсерін төмендету үшін пайдалануға болады. Жасушалардың өсуі әртүрлі параметрлердің арасында pH – ке байланысты боп шықты [21, 23].

8.12.2 Мерзімді толықтыру процесі

Мезгіл-мезгіл толықтыратын үдерістерде (немесе жартылай үздіксіз үдерістерде) субстрат және қажетті қоректік заттар үздіксіз немесе мезгіл-мезгіл өсіру басталғаннан кейін бастапқы ортаға немесе кезең-кезеңімен бүкіл үдеріс бойы ортасынан қосылады. Мерзімді қоректендіру үдерістері жоғары шоғырландыруларда өсу жылдамдығын бәсеңдететін субстраттарға байланысты мәселелерді болдырмау үшін, катаболиялық репрессияны әлсірету үшін, бастапқы биомассаны аз тұтыну үшін, ластану мәселесін еңсеру үшін, сондай-ақ үздіксіз мәдениетте табылған плазмидтің мутациясы мен тұрақсыздығын болдырмау үшін қолданылды. Сонымен қатар, мерзімді емдеу кезінде біз ағынды ферменттеу кезінде болуы мүмкін жуу мәселесіне тап болмаймыз. Оператордың маңызды дағдыларын талап ететін қосымша бақылау құралдарының қажеттілігі мерзімді үдерістің негізгі кемшілігі болып табылады. Бұдан басқа, кері байланысты басқарусыз жүйелер үшін, беру алдын ала берілген тұрақты кесте бойынша беріледі, кез келген ауытқуды шешумен байланысты қиындықтар туындауы мүмкін (яғни уақытша курстар күтілген бейіндерді әрдайым орындай алмайды) [79]. Кері байланысы бар реттелмеген мерзімді толықтыру үдерістерін өзгермелі, тұрақты, экспоненциалды және оңтайландырылған өсіру ретінде жіктеуге болады. Кері байланысы бар үдеріс тікелей емес және тікелей реттеу үдерістері ретінде жіктелді [79, 80].

Мерзімді толықтыру техникасы лигноцеллюлозды материалдардың сұйылтылған қышқыл гидролизаттарын ферменттеудің ең келешегі бар әдістерінің бірі болып табылады. Бұл әдіс жетістігінің негізгі тұжырымдамасы табиғи жағдайларда ферменттеуші микроағзалармен гидролизаттарды уытсыздандыру қабілеттілігінен тұрады. Ашытқылар тежегіштердің конверсиясына қабілеті шектеулі болғандықтан, сәтті ферменттеуге жету гидролизаттың берілу дәрежесіне байланысты. Төмен жылдамдықпен субстрат қосылған кезде субстрат қосылған мерзімді ферменттеу кезінде, фурфурол және ГМФ сияқты биоконверттелетін тежегіштердің шоғырлануы төмен болып қалады, сондықтан тежегіш әсері азаяды. Беру жылдамдығы өте жоғары болғанда, тежегіш гидролизатты пайдалану кезінде этанол өндірісі мен жасушалардың өсуі тоқтауы мүмкін, ал гидролизат қосу жылдамдығы өте төмен болған кезде әлі де түрлендірілуі мүмкін, бірақ тәжірибе барысында расталғандай өнімділігі өте төмен жылдамдықпен. Демек, оңтайлы беру жылдамдығы

болуы керек [14, 21, 23].

Мерзімдік жүктеулер сияқты, келесі жолдармен қоректендіре отырып, мерзімді өсіру кезінде сұйылудың неғұрлым жоғары оңтайлы дәрежесі алынуы мүмкін: а) жасушалардың жоғары бастапқы шоғырлануымен, б) микроағзалардың тежегіштерге төзімділігін арттырумен, в) тежегіштердің әсерін азайту үшін реакторда оңтайлы жағдайларды таңдау жолымен. Мерзімді толықтырумен ферменттеу кезіндегі өнімділік, әдетте, жасушалардың массалық шоғырлануымен шектелген беру жылдамдығымен шектеледі [23].

8.12.3 Үздіксіз ағын үдерісі

Сірнені ферменттеу үдерісін технологиялық зерттеу инвестициялық шығындар мерзімді ферменттеуді емес, ағынды пайдалану кезінде айтарлықтай азайғанын және этанолдың тиімділігі 200% - дан артық ұлғайғанын көрсетті. Үздіксіз операциялар ағынды ферменттеу ретінде немесе кері байланысы бар реттеумен жіктелуі мүмкін. Хемостат деп аталатын кері байланысы бар реттеусіз ағынды ферменттеу кезінде барлық қоректік заттары бар қоректік орта үздіксіз тұрақты жылдамдықпен беріледі (D сұйылту дәрежесі) және өсірілетін сорпа бір мезгілде биореактордан сол жылдамдықпен шығарылады. Хемостат орта құрамын оңтайландыру және микроағзалардың физиологиялық жағдайын зерттеу үшін өте пайдалы [80]. Кері байланысы мен реттеуі бар микроағзаларды ағынды ферменттеу турбидостатты, фоксостатты және нутристатты қамтиды. Кері байланысы мен реттеуі бар турбидостат – бұл ортаның қоректенуінің қарқындылығын бақылау арқылы жасушалардың шоғырлануын тұрақты деңгейде ұстап тұруға арналған үздіксіз үдеріс. Фоксостат – бұл биореактордағы pH ортасының мәнін берілген деңгейде қолдайтын кеңейтілген нутристат. Кері байланысы мен реттеуі бар нутристат – бұл қоректік заттардың шоғырлануын тұрақты деңгейде ұстап тұруға мүмкіндік беретін өсіру әдісі [80].

Егер ағынды ферменттеу кезінде беру жылдамдығы төмен лигноцеллюлоза гидролизаттары қосылса, онда биореакторда биоконвертацияланатын тежегіштердің төмен шоғырлануы қамтамасыз етіледі. Өнімділік тұрғысынан бірқатар әлеуетті артықшылықтарға қарамастан, бұл әдіс қышқыл гидролизаттарды ферменттеу кезінде әлі де тиісті түрде дамымады. Лигноцеллюлоз қышқыл гидролизаттарын үздіксіз өсіру кезінде келесі сәттерді ескеру керек:

- Жасушалық өсуге үздіксіз өсіру кезінде жасушалардың шайылуын болдырмау үшін сұйылту дәрежесіне тең жылдамдық қажет.
- Гидролизаттарды ферменттеу кезіндегі өсу жылдамдығы тежегіштердің болуына байланысты төмен.
- Жасушалар өміршеңдігін және тіршілікке қабілеттілігін ұзақ уақыт бойы сақтауы тиіс.

Ағынды ферменттеудің маңызды кемшілігі субстрат қосылған мерзімді ферменттеу жағдайына қарағанда, жасушалар үздіксіз өсіру кезінде жасушалардың шайылуын болдырмау үшін сұйылту дәрежесіне тең жылдамдықпен өсуі қажет [23]. Өнімділік сұйылту дәрежесіне байланысты және тежегіштер өсу жылдамдығын төмендететін болғандықтан, лигноцеллюлоза гидролизаттарының ағынды ферменттеу кезіндегі өнімділігі төмен болып табылады. Бұдан басқа, сұйылтудың өте төмен жылдамдығы кезінде биомассаның өсуінің меншікті жылдамдығының төмендеуінен тежегіштердің конверсия дәрежесінің төмендеуін күтуге болады. Осылайша, шаю өте төмен сұйылту дәрежелерінде де болуы мүмкін [21]. Екінші жағынан, үздіксіз өсірудің негізгі артықшылықтарының бірі ұзақ уақыт бойы (мысалы, бірнеше ай) үдерісті іске қосу мүмкіндігі болып табылады, микроағзалар әдетте гидролизатты тежеу жағдайларымен соқтығысқаннан кейін өз белсенділігін жоғалтады. Жасушаларды ұстап қалу жүйесін пайдалану кезінде биореактордағы жасушалық массаның шоғырлануы, сұйылтудың ең жоғары жылдамдығы және нәтижесінже, этанолдың ең жоғары өнімділігі артады. Жасушаларды ұстаудың әртүрлі жүйелері иммобилизация, инкапсуляция, сүзу, тұндыру және центрифугалау арқылы жасушалардың қайта айналуы арқылы зерттелді. Салыстырмалы түрде ескі зерттеу [81] жасушалардың қайта айналуымен үздіксіз үдеріске инвестиция шығындары жасушалардың қайта айналуынсыз микроағзалардың ағынды ферменттеуіне қарағанда аз екенін көрсетеді.

Қайта айналу тұжырымдамасы бойынша ашытқылар мен сарқынды сулар да этанол өндірісінің бірнеше өнеркәсіптік технологияларында кеңінен таралған. Бұл үдерістерде биореактор үздіксіз жұмыс істейді; жасушалар, мысалы, центрифуганың немесе тұндыру (флокурлеуші ашытқылардың

салдарынан) көмегімен бөлінген және бөлінген жасушалар биореакторға қайтарылады. Қалған қантты қоса алғанда, этанолы аз ашытқының көп бөлігі, содан кейін биореакторға қайтарылады. Бұл үдерісте биореактордағы биомассаның жеткілікті шоғырлануын қамтамасыз етуден басқа, аз су тұтынылады және шоғырланған төп көбірек шығады. Нәтижесінде, үдерісте ағынды сулардың мәселесі азырақ болады. Центрифугаларды пайдалану кезінде жабдық жасушалардың қатерсіздендірілуін болдырмайтындай етіп жобалануы тиіс [55, 82].

Құтылы жасушалық жүйені үздіксіз өсіру кезінде қолдану бос жасушалардан немесе дәстүрлі түрде басып алынған жасушалық жүйеден бірнеше айырмашылықтары бар, мысалы, альгинатты қалыптамада. Құтылау ортада жасушалардың бос жүйелеріне қарағанда биомассаның жоғары шоғырлануын қамтамасыз етеді, бұл үздіксіз өсіру кезінде биореактор көлеміне анағұрлым жоғары өнімділікке әкеледі. Сонымен қатар, биомасса ортадан центрифугалаусыз немесе сүзусіз оңай бөлінуі мүмкін. Құтылаудың жасушаларды ұстап алумен салыстырғандағы артықшылықтары: түйіршіктер/құтылар арқылы диффузияға аз тұрақтылық, инкапсуляцияланған жасушалардың қозғалысында кейбір еркіндік дәрежесі, құтыдан жасушалардың ағып кетуінің болмауы және жасушалардың жоғары шоғырлануы [83]. Алайда, құтылау әлі де өнеркәсіптік қолдану мақсатында жарғақшаның беріктігін жақсартуды қажет етеді [84, 85].

8.12.4 Сериялық ұйымдастырылған үздіксіз ашыту ағыны

Этанолды қантты толық пайдаланып немесе этанолдың жоғары шоғырлануы бар үздіксіз ағынымен биореакторларды пайдалана отырып алуға болады. Егер екі биореактор ретімен орналасқан болса, ұстап қалу уақытын қантты бірінші биореакторда ішінара ғана, екіншісінде ферменттеу аяқталғаннан кейін пайдаланатындай етіп таңдауға болады. Бірінші биореактордағы этанолдың тежейтін әсері төмендейді, бұл өнімділікті арттыруға мүмкіндік береді. Екінші әлсіз өнімді биореактор енді автономды жұмыс уақыты кезіне қарағанда аз қантты түрлендіре алады. Өнімнің жоғары шоғырлануы кезінде екі сатылы жүйенің өнімділігі бір сатылы жүйеге қарағанда 2,3 есе жоғары болды [55, 86].

Ашытқының қайта айналуы бар этанолды екі сатылы ағынды ферменттеу үдерісі " Danish Distilleries Ltd.", Грена компаниясының өнеркәсібінде сірнені ферменттеу үшін қолданылады (8.7 – суретті қараңыз). Көлемі 170 000 л екі биореактор 21 сағ уақыт ішінде 66 г/л этанолды құрады [55]. Нидерландыда сондай-ақ 8 сағаттық ұстау кезінде 86 г/л этанол өндіру үшін жеті биореактордан тұратын сериялық жүйе (көлемі 70000 л әрбір биореактор) қолданылды [87]. Жапон компаниясы 95 г/л этанолды алу үшін 8,5 сағ ұстап тұру уақытымен алты биореактордан тұратын сериялық жүйені (жалпы көлемі 100 000 л) қолданды. [88].

8.12.5 Жеке ферменттік гидролиз және ферменттеу

Лигноцеллюлозаның целлюлоза фракциясы этанолға немесе бір мезгілде қанттандыру және ферменттеу жолымен (SSF), немесе ферменттік гидролиз және ферменттеу үдерістерімен өңделуі мүмкін (SHF). Бұл үдерістердің сұлбасы 8.8 – суретте көрсетілген.



8.8 - сурет. Этанол өндірісіне арналған SSF немесе SHF өндірісінің негізгі кезеңдері.

8.12.6 Жеке ферменттік гидролиз және ферменттеу (SHF)

Жеке ферменттік гидролизде және ферменттеуде (SHF) алдын ала өңделген целлюлозаны глюкозаға айналдыруға арналған ферменттік гидролиз бірінші кезең болып табылады. Содан кейін екінші кезеңде алынған глюкозаны этанолға айналдырады. Ферменттік гидролизді оңтайлы целлюлазада жүргізуге болады. Целлюлазаның гидролизі үшін оңтайлы температура әдетте целлюлазаны өндіретін микроағзаға байланысты 45-тен 50° С-ға дейін құрайды. SHF-тің негізгі кемшілігі – босатылған қант целлюлазаның белсенділігін қатты тежейді [32, 89]. Қатты қалдықтарды жою, сондай-ақ ашытылатын қанттың жоғалуына әкелуі мүмкін. SHF-тағы басқа да болуы мүмкін мәселе - ластану. Гидролиз – бұл ұзақ үдеріс (бір немесе бірнеше күн болуы мүмкін), ал сұйылтылған қанттың ерітіндісінде тіпті 45-50° С сияқты өте жоғары температуралардың өзінде үнемі ластану қаупі бар.

8.12.7 Бір мезгілде қанттандыру және ферменттеу (SSF)

Бір мезгілде қанттандыру және ферменттеу (SSF) целлюлозаның ферменттік гидролизін және ферменттеуді бір сатыға біріктіреді. Целлюлоза глюкозаға айналатындықтан, ортада болатын ферменттеуші микроб бірден өндірілген глюкозаны сіңіреді. Целлюлобиоз бен глюкоза целлюлазаның белсенділігін айтарлықтай төмендетеді. Бір мезгілде қанттандыру және ферменттеу (SSF) этанолдың расталған жоғары шығымына әкеледі және ферменттің аз мөлшерін талап етеді, өйткені ашытқы ашыту ферменттік гидролиз кезінде пайда болатын целлобиозаның және глюкозаның соңғы өнімін тежеуді болдырмайды. Жеке ферменттік гидролиз және ферменттеудің бір мезгілде қанттандыру және ферменттеумен салыстырғанда келесі артықшылықтары болады:

- SSF үшін SHF-пен салыстырғанда аз сауыттар қажет, бұл күрделі шығындарды үнемдеуге әкеледі.
- Ферменттік гидролиз кезінде аз ластану, себебі этанолдың болуы ластану ықтималдығын төмендетеді.
- Ферменттеу микрофлорасы оларды босатқаннан кейін тікелей қантты тұтынуы мүмкін, сондықтан олар басқа ағзалар үшін қолжетімді емес.
- Этанолдың жоғары шығуы
- Ферменттің едәуір төмен жүктемесіне қажеттілігі

Екінші жағынан, SSF-ті бір мезгілде қанттандыру және ферменттеудің бөлек ферменттік гидролизбен және SHF ферменттуін салыстырғанда келесі кемшіліктері бар:

- SSF фермент пен өсіру шарттарының pH қышқылдығы және температурасымен үйлесімді болуын талап етеді. Атап айтқанда, гидролиздеуші ферменттер мен ферменттеуші микроағзалардың оңтайлы температурасы арасындағы айырмашылық әдетте толық шешімін таппаған болып табылады. Ең белсенді препараттар болып табылатын Trichoderma reesei целлюлаздары 45-тен 50°C - ға дейін оңтайлы белсенділікке ие, ал S. cerevisiae 30-дан 35 ° C-ға дейін оңтайлы температураға ие. SSF үшін оңтайлы температура шамамен 38°C-ны құрайды, бұл гидролиз бен ферменттеу үшін оңтайлы температура арасындағы ымыраға айналады. Гидролиз әдетте SSF қанттандыру және ферменттеу жылдамдығын шектейтін үдеріс болып табылады [32]. Жылуға төзімді бірнеше ашытқылар (мысалы, C.acidothermophilum және K. marxianus) және бактериялар гидролиздің оңтайлы температурасына жақын температураны арттыру үшін SSF қанттандыруда және ферменттеуде қолданылды.
- Целлюлаза этанолмен тежеледі. Мысалы, этанолдың 30 г/л кезінде ферменттік белсенділігі 25 % - ға азайды [2]. Этанолды тежеу этанолдың жоғары шоғырлануын өндіруде тежеуші фактор болуы мүмкін. Алайда, целлюлазаны этанолмен тежеуге аз көңіл бөлінді, өйткені механикалық араластыру мәселесіне байланысты SSF – ғы субстраттың өте жоғары шоғырлануымен жұмыс істеу мүмкін емес.
- Тағы бір мәселе целлюлоза шикізатын түрлендіру үшін пайдаланылатын микроағзалардың көпшілігі ксилозаны, гемицеллюлоза гидролизінің өнімін игере алмауынан туындайды [8].

8.12.8 Лигноцеллюлоза материалдарының ферменттік және қышқылды гидролизін салыстыру

Целлюлоза материалдарынан жасалған этанолды өнеркәсіптік өндірудің ең келешегі бар екі тәсілі қышқылмен сұйылтылған екі сатылы гидролиз (химиялық процесс) және SSF (ферменттік үдеріс) болып табылады. Сұйылтылған қышқыл мен ферменттік гидролиздердің артықшылықтары мен кемшіліктері 8.3 – кестеде келтірілген. Ферменттік гидролизді жұмсақ жағдайларда жүргізеді, себебі жоғары температура мен төмен pH қышқыл ортада гидролиз кезінде тоттануға әкеледі. 100 % - ға жақын целлюлоза гидролизді алдын ала өңдеуден кейін ферментті гидролизбен алуға болатынына қарамастан, қышқыл ортадағы гидролиз кезінде мұндай жоғары шығымға қол жеткізу қиын қышқыл ортада гидролиздеу барысында мұндай жоғарғы өнім алу қиын, алдын ала өңделген ферменттік гидролизбен алуға болады.

Кесте 8.3 Лигноцеллюлоздық материалдарды қышқылдық гидролизде және ферментативті салыстыру.

Параметрлер	Қышқылмен сұйылтылған гидролиз	Ферменттік гидролиз
Гидролиздіңжылдамдығы	Өте жоғары	Төмен
Қанттың жалпы шығу бөлігі	Төмен	Алдын ала өңдеуге байланысты және жоғары
Катализге кететін шығын	Төмен	Жоғары
Шарттар	Кенет реакция шарттары, мысалы, температура және жоғарғы қысым	Жеңіл шарттар (мысалы, 50□C, Атмосфералық қысым, pH 4.8)
Тежегіштердің түзілуі	Күшпен тежегіш гидролизат	Тежелмейтін гидролизат

Витаминдер сияқты, нәзік қоректік заттардың ыдырауы	Жоғары	Төмен

Қышқылмен сұйылтылған гидролизде целлюлозадан шығатын глюкоза әдеттегіден 60%-дан төмен шығады.

Сонымен қатар, атап өткен төмендеткіш қосылғыштар қышқылдық гидролидегенде пайда болады, бұл ферментті гидролиздеуде маңызды мәселе емес. Қышқылдық гидролиз шарттары қышқылға және жоғарғы температураға сезімтал, витаминдер сияқты, лигноцеллюлозды материалдармен бірге алмаса алатын, қоректік заттарды жоюы мүмкін.

Екінші жағынан, ферментті гидролиз қышқылмен сұйылтылған гидролизбен салыстырғанда біршама кемшілігі бар. Ферментті гидролиз бірнеше күн уақыт алады, қышқылдық гидролизді бірнеше минуттарда өткізуге болады. Оның үстіне, ферменттік ерітінділердің жаңа буындарының даму барысында да, фермент құны жоғары.

8.13 Этанолды қалпына келтіру

Ферментті сорпада, сондай-ақ «ашымақ» немесе «сусло» деп аталатын, 2-ден 12%-ға дейін этанол бар. Сонымен қатар, ол басқадай материалдарды құрайды: микроб биомассасы, сивуха майы және ұшпалы компоненттері.Сивуш майы амин қышқылы мен α-кето қышқылынан түзілген, алғашқы метилбутанолдар қоспасы мен метилпропанолдар болып табылады. Пайдаланылған затқа байланысты, сивуш майының негізгі құрамдары изоамилді спирт, н-пропилді спирт, втор-бутилді спирт, изобутилді спирт, н-бутилді спирт, активті амил спирті және н-амилді спирт негізгі құрамы болып табылады. Суслодағы сивуш майының көлемі pH биореакторға байланысты. Сивуш майы бояу, полимерлер, лактар мен эфир майларының еріткіштерінде пайдаланылады. Ацетальдегид және басқа альдегидтер мен ұшпа күрделі эфирлер сірне мен бытырадан пайда болады. Әдетте 1000 л этанолда 1 л ацетальдегид және 1–5 л сивуш майы пайда болады [9, 55].

Төп спиртті бөліп шығарғаннан кейінгі фракциялық материалдардың құрғақ қалдықтарынан тұрады. Оның құрамы ферментациялау үшін пайдаланылған шикізатқа байланысты. Төпте әдетте қатты заттар, қанттан қалған қалдықтар, этанол қалдығы, парафин, май, талшықтар мен минералды тұздар болады. Қатты қоспалар бастапқы қоспалардың белоктары мен әлсіреген микробтардың клеткаларынан пайда бола алады [9].

8.14 Дистилляция

Сұйықтан микробталған биомассаны бөлу үшін, суслоны центрфугалауға немесе тұндыруға болады, содан соң этанолды регенерациялау жүйесіне жіберіледі. Дистилляция әдетте этанолды, альдегидті, сивуш майы мен төпті бөлу үшін пайдаланылады [9].

Араластырылған ерітіндідегі этанолдың ұшпалылығы судың ұшпалылығынан жоғары болғандықтан, этанол айырып шығару жолымен тез шоғырланады. Алайда этанол мен су төменгі қайнау температурамен 78,15 ° C Этанол (89 мол.% Этанол) 95,57% мас./ Мас. кезінде азеотропты құрайды. Бұл қоспа жай айыру кезінде жеке компонент ретінде жүреді, және жай айыру кезінде, этанолдың 95,57% мас. / Мас. басқа, ешқандай қосымша сапаландыруға қол жеткізу мүмкін емес [9, 55, 90]. Этанолды тазарту үшін әртүрлі өндірістік дитилляция жүйесіне: (а) қарапайым екібағаналы жүйе, (б) үш немесе т-рт бағаналы барбет-жүйе, (в) үш бағаналы колонна, (г) вакуумды ректификация, (д) бу рекомпрессиясы, (е) мультиэффекті дистилляция және (g) алтыканалды спиртті реагенттік жүйе [9, 55]. Бұл әдістер Kosaric қаралған [9]. Өндірістік дистилляция жүйесін таңдау барысында келесі параметрлерді барынша ескерген дұрыс:

• Энергияны тұтыну (мысалы, өндіріс эталонының бірлігіне салқындатқыш су шығыны немесе бу шығыны)
• Эталон сапасы (спецификацияға сәйкес жеңіл компоненттер мен сивуш майының бөлінуі)
• Дистилляция жабдығының ластану қаупімен байланысты мәселені жеңу, мысалы, тұнбалар немесе қатты заттардың түзілуінен ребойлер мен ішкі колонналар. Колоннадағы мәселені жеңу

үшін арнайы құрылым мен вакуумды пайдалану қолданылады. Ребойлердің орнына буды пайдалану, келесі процестің қамына қажетті су көлемін көбейтеді

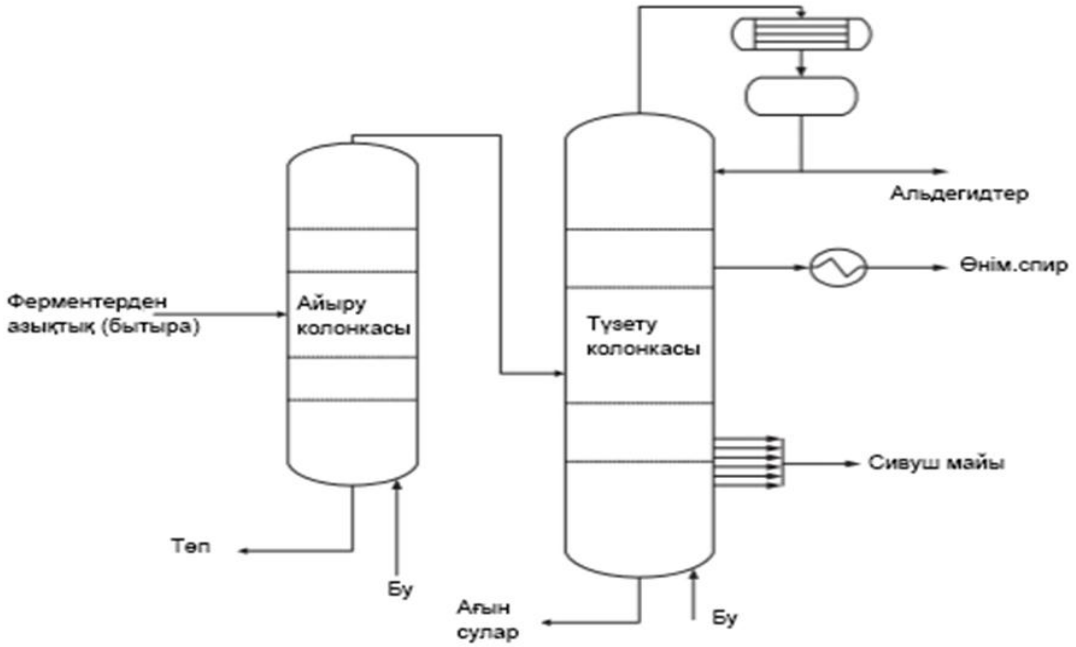
• Жүйемен басқарудағы жеңілдік.

• Колонна бөлігін ашу және колоннаны тазартудағы жеңілдік.

Әрине, сонымен қатар күрделі жұмсалымды төмендету айыру жүйесін таңдау барысында ең негізгі параметрлердің бірі болып табылады.

Этанол нарықта әртүрлі дәрежедегі тазалықта кездеседі. Этанолдың 190 күштілік дәрежесіндегі көп бөлігі (минимум 95% немесе 92,4%), еріткіштер үшін және фармацевтикада, косметика мен химияда пайдаланылады. Құрамында 5%-ға дейін органикалық заттар, күрделі эфирлер мен кейде метанол бар техникалық сападағы этанол, өндірістік еріткіштер мен химиялық синтездеу үшін қолданылады. 200 (99,85%) күштілік дәрежесіндегі, жоғарғы таза абсолютті этанол, мамандандырылған химия саласында пайдалану үшін шығарылады. Бензинмен аралас отын пайдалану үшін (газохол) дерлік (99,2%) этанол пайдаланылады, бірақ жоғарғы қолжетімді деңгейдегі органикалық қоспалармен [55]. Әдебиетте басқа жүйелер ұсынылған мезгілде, мұнда жай екі колонналы жүйе сипатталған (мысалы, [9, 55]). Айыруды десорбциялау секциясы мен ректификация ғана бар, бір немесе екі колонналы жай жүйе, әдетте төменгі сападағы денатуратталған этил спирті мен азеотропты спирт өндіру үшін ары қарай жанғыш сортқа дейін дегидрациялау үшін пайдаланылады.

Этанолдың үздіксіз дистилляциясының жай жүйесі десорбциялық ажырату секциясы мен ректификациядан тұрады, колоннамен бірге, немесе екі колоннаға бөлініп тұрады. (8.9 сурет). Үздіксіз дистилляция процессінде, айдау колонкасында суслоны қайнау температурасына дейін буды пайдаланған кезде, қатты ашыған сусло қайта айдалады. Этанолмен байытылған бу, эталонның концентрациясы сатылап өсетін, ректификациялау колоннасымен өтеді. Колонкадан колоннаның үстінен бу шығады, бөлігі конденсацияланып қайтадан ағын түрінде колоннаға беріледі.



Сурет 8.9 Екі колонналы этанолды айыру жүйесі.

Этанолдан тазарған төп колоннаның төменгі жағынан төпке арналған резервуарға қайта айдалады. Альдегидтер десорбциаланады, конденсияланады және бөлігі қайта ағын ретінде пайдаланылады. Ректификациялау секциясының бірнеше сатысынан сувиш майы бөлініп алынады [9, 55, 91]. Этанолдың қатысуы ақпасудағы оттектің химиялық қажеттілігін (ОХҚ) едәуір өсіретіндіктен, тиімді айыру кезінде төптің құрамында 0,1% этанол болуы тиіс. Этанолдың әр 1% -на төптің ОХҚ 20 г/л артығырақ өседі. Қалдық этанол құрамының әсер етуі ықтимал болғандықтан, айыруға тиісті бақылау төптің ОХҚ-на қатты әсер бере алады.

8.15 Этанолды тазарту және алу үшін альтернативті процесстер

Дистилляция тым көп энергия жұмсайтын процесс екендігін есептей келе, ферменттік сорпадан этанолды тазартудың бірнеше процессі құрастырылған, оның ішінде ерітіндімен экстракциялау, мембраналық процесстер, CO2 экстракциясы, буларды қайта қысу жүйесі және бензинмен төменгі температурада араластыру [9]. Алайда этанолды өндіру өнеркәсібінде бұл процестер анықталмаған.

8.16 Этанол дегидрациясы

Бензин мен спиртті араластыру мүмкін болуы үшін, дистилляциялау кезінде мүмкін болмайтын, этанолдағы судың құрамы 1%-ға дейін азайтылуы тиіс. Су деңгейінің көбеюі спиртті-су қоспасы фазасының бензин фазасымен бөлінуіне әкеліп соғуы мүмкін. Судың соңғы 5%-дан жоғары бөлінуі дегидрация, абсолютивті немесе этанолды кептіру деп аталады. Азеотропты дистилляция ертеректе үшінші компонентті қосу жолымен жоғарғы таза, бензол, циклогексан немесе эфир сияқты, этанол алу үшін, азеотропты бұзу және құрғақ этанол алу үшін пайдаланылды [91]. Этанолдың, қатаң реттелетін және салық салынатын өндірістік рыноктан ішілетін спирт рыногына заңсыз ауыспауының алдын алу үшін, қолданыста уыттылық беретін, құрғақ спирт үшін әдетте табиғисыз заттар қосу талап етіледі; азеотропты химиялық реагенттер осы талапқа дөп келеді [91]. Таза реагенттермен өте таза этанол рыногын шығаруда, азеотропты кептіру молекулалық електермен кептіру технологиясымен ығыстырылды.

8.16.1 Молекулалық електердегі адсорбция

Молекулалық елек азеотропты айыруға қарағанда энергия тиімділігі артығырақ болып саналады. Сонымен қатар, бұл әдіс азеотропты химиялық қоспалармен байланысты, профессионалдық қауіпсіздікті болдырмауға мүмкіндік береді. Молекулалық елекпен кептіру барысында 95% этанолды, су молекуласын айрықша адсорбтайтын, синтетикалық цеолит қабаты арқылы өткізеді. Шамамен адсорбталған материалдың ¾ - су, ал ¼ - ол этанол. Бірнеше минуттардан соң қабат қанығады және оны, адсорбталған суды шығару үшін, қыздыру арқылы қайта қалпына келтіру немесе вакуумдау қажет. Регенерациялау фазасында, кептіру процессіне оралу алдында айыруға қажетті, этанол мен судың қосымша ағыны пайда болады (50%-дай жиі) [91].

8.16.2 Мембраналық технология

Мембраналар да этанолды тазарту үшін қолданыста бола алады. Мембраналық, этанол үшін өткізбейтін және суды өткізетін сүзгілер қолданылатын, кері осмос қондырғылары (RO), этанолды судан тазарту үшін қолданылуы мүмкін. Су үшін емес, бірақ этанол үшін өткізгіш, мембраналық сүзгілерді пайдалану басқа тәсіл болып саналады [9]. Первапорация, перспективтік мембраналық тәсіл, азеотропты қоспалар немесе қайнау температурасы жақын қоспалар сияқты, осындай органикалық сұйық қоспаларды бөлу үшін, сол сияқты осы азеотроптарды бөлу үшін қолданылуы мүмкін [90, 92]. Ол су өткізгіш мембраналар арқылы (немесе су үшін іріктемелі) этанолдың қоюланған ерітіндісінен қалдық суды кетіру үшін этил этил спиртінің азеотроптық қосылыстарына жақын (шамамен 95-тен 99,5 мас. % этанол) немесе этил спиртінің азеотропын бөлу болып саналады [93].

8.17 Құрғақ түйіршікті барда

Барда ферментация және дистилляциядан кейін құрғақтай үгіту процессінде шамамен үштен бір дінді субстрат қалады. Сұйықтықтан қатты бөлшектерді бөлу үшін барда центрифугада өңделеді. Әдетте құрғақ түйіршікті барда деп аталатын, кептіруге және күйіс қайыратын жануарлар үшін жем ретінде пайдалануға болатын, қатты зат талшықты материалды құрайды. Құрамы шамамен 10% қатты заты бар қалдық сұйықтық құрамы 30% қатты затты құрағанға дейін қоюландырылады. Оны сірне немесе бардың кептірілген ерітілген заты деп аталатын, толығымен пайдалануға және азықтар рыногында жартылай сұйық азықтардың бастапқы шикізаты есебінде сатуға болады. Этанол өндіретіндердің көпшілігі, логистика және өңдеу себептеріне байланысты, қатты талшықтарды шәрбатпен араластырады. Сонан соң қоспаны кептіреді, түйіршіктейді және рынокта дистилляторда кептірілген гранулалы төп түрінде сатады.

Жанама өнімдер субстратқа байланысты қоректік заттар құрамы бойынша айырмашылығы бар. Солтүстік Европада өндірілген, бидайдың кепкен гранулалы төбі үшін типті қоректік заттар құрамы, шамамен 32–36% белок, 6-75 май, 10-12% су, 8-9% шикі талшық, 4-65 күл, 1% фосфор және 0,1% кальций. Құрғақ гранулалы төптегі биомассаның шамамен 4-8% пайдаланылған ашытқыдан шығады.

Этанолды өндеу жоғарғы температурада былқытып пісіруді және үлкен уақытқа ұстап тұруды жиі көрсетеді. Бұл, этанол өндірісінің шарттарының сезімтал белоктар үшін қатқыл екендігін білдіреді. Қанттар мен аминді иқышқылдар немесе пептидтер арасындағы Майяр реакциясы қорытындысында сіңімділік те, құрғақ гранулалы төптегі белоктың сапасы да төмендейді. Әсіресе аминқышқылды лизин сезімтал. Линиинің құрамы шикізатта (бидайда) төмен болғандықтан, азық өнімдеріндегі құрғақ гранулды төпті пайдалануда ерекше көңіл бөлуді талап етеді. Бидайдың құрғақ гранулды төбінде күкірт құрамы 0,3% -дан 1,1%- ға дейін өзгеруі мүмкін, сол сияқты, кейбір түрлері үшін жоғары болуы мүмкіндігінен, көңіл бөлуді талап етеді. Құрғақ гранулды төптегі фосфор ашытқының божуы мен ферментті өңдеу арқасында моногастритті малдар үшін, басқа өсімдіктің жемдік шикізатынан, көбірек қолжетімді болып саналады. Малдардың жалбыршақ қарынындағы микробтар жоғарғы клетчаткалары бар азықты пайдалануға мүмкіндік беретіндіктен және белоксыз азот пен төменгі сападағы белок көзін пайдалана алатындықтан, күйіс қайтаратын малдар үшін бидайдың құрғақ гранулалы төбі өте жақсы азық.

Ежелден күйіс қайтаратын малдар да құрғақ барданың төптің негізгі пайдаланушылары болды. Егер спирт зауытындағы кептіру/қыздыру процессі белоктың сапасымен сәйкес оңтайландырылса, жалбыршақ қарында бүлдінуден қорғайтын, белок немесе тексерілген шамамен «RUP» жанама өнім алуға болады. Практика жүзінде күйіс қайтаратын малдардың азығына құрғақ барданы төпті қосу деңгейі, жекелеген қасиеттеріне байланысты, шамамен 25-40% құрайды.

Бидайдың құрғақ гранулалы бардасын төбін құстардың азығы үшін 5-15% толтырумен пайдалануға болады, және оны соялық күнжара сияқты, белоктың белсенділігі аздау көзін алмастыру үшін жиі пайдаланады. Дегенмен, құрғақ гранулды төптегі еритін және ерімейтін талшықтардың біршама жоғарғы мөлшерін ескеру қажет. Крахмалды емес полисахаридтер фракциясы құстардың ішектерінің саулығына кері әсерін тигізуі және «жабысқақ саңғырық» шақыруы мүмкін. Лайықты типтегі және мөлшердегі азық ферменттерін қосу қажет. Құстар үшін азық дайындау барысында, белоктың сапасы мен қоректік заттардың құрамындағы айырмашылықтар, этанол өндіретіндердің және тіпті жай спирт зауыттарының лабораторияларындағы өзгерістердің өзі мәселе болуы мүмкін. Құрғақ гранулды төпті шошқалар азығы үшін 25%-ға дейін, лизиннің құрамының есебімен, азықтық ферменттер мен қоректік заттар түрлеріне қарай қосуға болады.

Балық фермаларын қоректендіруде бидайдың құрғақ түйіршікті бардасы туралы ақпарат өте шектеулі. Қорек талғамайтындар үшін өте пайдалы зат болуы ықтимал және, арқан балық сияқты, жыртқыш түрлері үшін мұқият талқылауды қажет етеді. Бардадан белок концентратын фракциялау және процесстің әртүрлі кезеңінде бидай кебегін бөлу сияқты, өнімді жетілдіру және өңдеуді бағалау қажет.

8.18 Биоэтанол өндірісінің тұрақтылығы

1-ші буынды үлкен масштабтағы биоэтанол өндірісін енгізу процестің тұрақтылығы жөнінде пікірталас тудырды, сонымен қатар этикалық мәселелер көтерілді [94–98]. Шикізат қалай өндіріледі, жанама өнім қалай пайдаланылады, процесс энергиясы үшін қандай энергия көзі қолданылады және, әрине, биоэтанолды салыстыру, өндіру қалай жүргізіледі, мысалы, жүгері, парниктік газдардың шығуын көбейтуге әкеліп соғуы мүмкін сияқтыларға байланысты [97]. Алайда бұл норма болып саналмайды. Парниктік газдардың шығуынан басқа, жер қыртысының эрозиясы, суды пайдалану, ауа мен суды ластау және биоалуантүрлілікті жоғалту сияқты, қоршаған ортаның басқа факторларын ескеру қажет [95]. 1-ші буынды биоэтанол өндірісі крахмал мен қантқа негізделгендіктен, шикізат адам үшін тамақ ретінде потенциалды пайдаланылуы мүмкін. Осылайша, азық-түлік қауіпсіздігі жөніндегі мәселені қарастырған жөн [96]. Бұл сонымен қатар этикалық түрдегі негізгі мәселе: тамақ көздерінің потенциалды түрлерінен отын өндіру әдепті ме? Екінші жағынан, мұнай сияқты, көлік үшін жай отын ретінде, жай нәрсе үшін, шектеулі ресурсты жұқарту қаншалықты әдепті? Сонымен қатар, этанол өндірісінің белокты жанама өнімдері қоректік тізбектегі белок көздерінің өте жақсы тұрақты көзі болып табылады.

Жалпы алғанда, қазып алынған отындармен салыстырғанда 1-ші буынды биоэтанолды тиімдірек деп есептеуге болады. Оның үстіне, 2-ші буынды этанол өндірісі экологиялық мәселелердің көпшілігін, сонымен қатар, 1-ші буынды этанол өндірісіндегі процестердің этикалық міндеттерін

шешуге уәде береді.

8.19 Қорытынды пікірлер мен келешектегі мүмкіншіліктер

Этанол отын рыногында өзін жақсы ұсынды, 1975 жылы оның үлесі бір миллиард литрден аздаудан бастап, 2015 жылы 100 миллиард литрге дейін көбейеді, деп күтілуде. Қазіргі уақытта астық, қант құрағының шырыны мен сірне басым шикізат болып саналады, сол екі арада, бұл рынокта лингоцеллюлитті материал келешекте қомақты үлес алады деп күтілуде. Лингоцеллюлитті материалдан этанол өндіруді дамытуда үлкен жетістіктерге қол жеткізілді, бірақ ірі масштабтағы құрылымды салу әлі де күтіп тұр. Әзірше процесс толығымен экономика тұрғысында мақсатты болмайынша, лингоцеллюлитті этанолда кейбір мәселелер сақталып қалмақшы.

Пайдаланылған әдебиеттер

H. Rothman, R. Greenshields and F.R. Calle, The alcohol economy: fuel ethanol and the Brazilian experience, London, Francis Printer, 1983.
C.E. Wyman, Handbook on bioethanol: production and utilization, Washington, DC, Taylor & Francis, 1996.
C. Breidenich, et al., American Journal of International Law, Vol. 92, p. 315–331, 1998.
F.O. Licht, World ethanol markets : the outlook to 2015, Tunbridge Wells, F.O. Licht, 2006.
S.I. Mussatto, et al., Biotechnology Advances, Vol. 28(6), p. 817–830, 2010.
REN21, Renewables 2012 global status report, Paris, REN21 Secretariat, 2012.
M. Roehr, The biotechnology of ethanol: classical and future applications, Weinheim, Wiley-VCH, 2001.
Y. Lin and S. Tanaka, Applied Microbiology and Biotechnology, Vol. 69, p. 627– 642, 2006.
N. Kosaric, et al., "Ethanol fermentation", in G. Reed, eds., Biotechnology: A comprehensive Treatise, Verlag-Chemie, pp. 257–386, 1983.
J.E. Bailey and D.F. Ollis, Biochemical engineering fundamentals, Singapore, McGraw-Hill, 1986.
Y. Sun and J. Cheng, Bioresource Technology, Vol. 83(1), p. 1–11, 2002.
K. Karimi, G. Emtiazi and M.J. Taherzadeh, Enzyme and Microbial Technology, Vol. 40, p. 138–144, 2006.
B.C. Saha, Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology, Vol. 30, p. 279– 291, 2003.
M.J. Taherzadeh, Ethanol from lignocellulose: physiological effects of inhibitors and fermentation strategies, Gothenburg, Chalmers University of Technology, 1999.
P. Béguin and J.-P. Aubert, FEMS Microbiology Reviews, Vol. 13, p. 25–58, 1994.
C.R. Soccol, et al., "Lignocellulosic bioethanol: Current status and future per- spectives", in A. Pandey, et al., eds., Biofuels, Academic press, pp. 2011.
E. Palmqvist and B. Hahn-Hägerdal, Bioresource Technology, Vol. 74, p. 25–33, 2000.
M.J. Taherzadeh and K. Karimi, BioResources, Vol. 2(3), p. 472–499, 2007.
K. Karimi, S. Kheradmandinia and M.J. Taherzadeh, Biomass and Bioenergy, Vol. 30(3), p. 247–253, 2006.
M.J. Taherzadeh, C. Niklasson and G. Lidén, Chemical Engineering Science, Vol. 52(15), p. 2653–2659, 1997.
M.J. Taherzadeh and C. Niklasson, "Ethanol from Lignocellulosic Materials: Pretreatment, Acid and Enzymatic Hydrolyses and Fermentation", in
K. Hayashi, eds., Lignocellulose Biodegradation, American Chemical Society, pp. 49–68, 2004.
L. Olsson and B. HahnHagerdal, Enzyme and Microbial Technology, Vol. 18(5), p. 312–331, 1996.
E. Palmqvist and B. Hahn-Hägerdal, Bioresource Technology, Vol. 74, p. 17–24, 2000.
P. Persson, et al., Journal of Agricultural and Food Chemistry, Vol. 50(19), p. 5318– 5325, 2002.
R. Millati, C. Niklasson and M.J. Taherzadeh, Process Biochemistry, Vol. 38(4), p. 515–522, 2002.
A. Martinez, et al., Biotechnology Progress, Vol. 17(2), p. 287–293, 2001.
S. Amartey and T. Jeffries, World Journal of Microbiology & Biotechnology, Vol. 12(3), p. 281–283, 1996.
R. Purwadi, C. Niklasson and M.J. Taherzadeh, Journal of Biotechnology, Vol. 114(1–2), p. 187–98, 2004.
M.J. Taherzadeh and K. Karimi, "Fermentation inhibitors in ethanol pro- cesses and different strategies to reduce their effects", in A. Pandey, et al., eds., Biofuels, Academic press, pp. 2011.

A.T.W.M. Hendriks and G. Zeeman, Bioresource Technology, Vol. 100(1), p. 10–18, 2009.
S. Aslanzadeh, et al., "An overview of existing individual unit operations in biological and thermal platforms of biorefineries", in N. Qureshi, D. Hodge and A.V. Vertes, eds., Biorefineries: Integrated biochemical processces for liquid biofuels (ethanol and butanol), Elsevier, pp. in press, 2013.
G.P. Philippidis and T.K. Smith, Applied Biochemistry and Biotechnology, Vol. 51/52, p. 117–24, 1995.
M. Alkasrawi, et al., Enzyme and Microbial Technology, Vol. 33(1), p. 71–78, 2003.
M. Linde, M. Galbe and G. Zacchi, Enzyme and Microbial Technology, Vol. 40(5), p. 1100–1107, 2007.
T. Brandberg, Fermentation of undetoxified dilute acid lignocellulose hydrolyzate for fuel ethanol production, Gothenburg, Chalmers University of Technology, 2005.
T.W. Jeffries, Current Opinion in Biotechnology, Vol. 17(3), p. 320–326, 2006.
M. Sonderegger, et al., Biotechnology and Bioengineering, Vol. 87(1), p. 90–98, 2004.
A.J.A. van Maris, et al., Antonie van Leeuwenhoek, Vol. 90(4), p. 391–418, 2006.
A. Madhavan, et al., Critical Reviews in Biotechnology, Vol. 32(1), p. 22–48, 2012.
M. Desvaux, E. Guedon and H. Petitdemange, Applied and Environmental Microbiology, Vol. 66(6), p. 2461–2470, 2000.
I.S. Horvath, Fermentation inhibitors in the production of bio-ethanol, Gothenburg, Chalmers University of

Technology, 2004.
M. Jeppsson, et al., Applied and Environmental Microbiology, Vol. 68(4), p. 1604– 9, 2002.
W.H. Kampen, "Nutritional requirements in fermentation processes", in
C.L. Todaro, eds., Fermentation and biochemical engineering handbook, Noyes publications, pp. 122–160, 1997.
M.J. Taherzadeh, L. Adler and G. Lidén, Enzyme and Microbial Technology, Vol. 31(1–2), p. 53–66, 2002.
K. Karhumaa, et al., Applied Microbiology and Biotechnology, Vol. 73(5), p. 1039– 1046, 2006.
R. Millati, Ethanol production from lignocellulosic materials, Gothenburg, Chalmers University of Technology, 2005.
H. Schneider, Critical Reviews in Biotechnology, Vol. 9(1), p. 1–40, 1989.
P.M. Bruinenberg, J.P. van Dijken and W.A. Scheffers, Journal of General Microbiology, Vol. 129, p. 953–964, 1983.
S.S. Silva, M.G.A. Felipe and I.M. Manchilha, Applied Biochemistry and Biotechnology, Vol. 70–72(1), p. 331–339, 1998.
M. Jeppsson, et al., FEMS Yeast Research, Vol. 3(2), p. 167–75, 2003. 51. Y.C. Bor, et al., Gene, Vol. 114(1), p. 127–32, 1992.
M. Gulati, et al., Bioresource Technology, Vol. 58(3), p. 253–264, 1996.
Y. Wang, et al., Chinese Journal of Biotechnology, Vol. 10(2), p. 97–103, 1994.
X. Zhu, et al., Acta Crystallographica Section D: Biological Crystallography, Vol. 56(Pt 2), p. 129–136, 2000.
B.L. Maiorella, "Ethanol", in M. Moo-Young, eds., Comprehensive biotechnol- ogy: the principles, applications and regulations of biotechnology in industry, agri- culture and medicine, Pergamon press Ltd, pp. 861–914, 1985.

D.G. Olson, et al., Current Opinion in Biotechnology, Vol. 23(3), p. 396–405, 2012.
S. Govindaswamy and L.M. Vane, Bioresource Technology, Vol. 98(3), p. 677– 685, 2007.
C. Martin, et al., Bioresource Technology, Vol. 98(9), p. 1767–1773, 2007.
L. Ruohonen, et al., Enzyme and Microbial Technology, Vol. 39(1), p. 6–14, 2006.
N. Ho, Z. Chen and A. Brainard, Applied and Environmental Microbiology, Vol. 64(5), p. 1852–1859, 1998.
M.H. Toivari, et al., Metabolic Engineering, Vol. 3(3), p. 236–249, 2001.
T.W. Jeffries and C.P. Kurtzman, Enzyme and Microbial Technology, Vol. 16(11), p. 922–932, 1994.
D.D. Spindler, et al., Biotechnology Letters, Vol. 14(5), p. 403–407, 1992.
E.T.A. Sheikh Idris and D.R. Berry, Biotechnology Letters, Vol. 2(2), p. 61–66, 1980.
M. Ballesteros, et al., Process Biochemistry, Vol. 39(12), p. 1843–1848, 2004.
L. Ingram, et al., Biotechnology and Bioengineering, Vol. 58(2&3), p. 204–214, 1998.
T. Jojima, M. Inui and H. Yukawa, Biofuels, Vol. 2(3), p. 303–313, 2011.
R. Millati, L. Edebo and M.J. Taherzadeh, Enzyme and Microbial Technology, Vol. 36(2–3), p. 294–300, 2005.
K. Karimi, G. Emtiazi and M.J. Taherzadeh, Process Biochemistry, Vol. 41(3), p. 653–658, 2006.
C.D. Skory, S.N. Freer and R.J. Bothast, Biotechnology Letters, Vol. 19(3), p. 203–206, 1997.
R. Wikandari, et al., Applied Biochemistry and Biotechnology, Vol. 167(6), p. 1501–1512, 2012.
T.L. Lubbehusen, J. Nielsen and M. McIntyre, Applied Biochemistry and Biotechnology, Vol. 63(5), p. 543–8, 2004.
A. Sues, et al., FEMS Yeast Research, Vol. 5(6–7), p. 669–676, 2005.
K. Karimi, et al., Biotechnology Letters, Vol. 6, p. 1395–1400, 2005.
P.A. Gibbs, R.J. Seviour and F. Schmid, Critical Reviews in Biotechnology, Vol. 20(1), p. 17–48, 2000.
M. Papagianni, Biotechnology Advances, Vol. 22(3), p. 189–259, 2004.
J.N. de Vasconcelos, C.E. Lopes and F.P. de França, Brazilian Journal of Chemical Engineering, Vol. 21(3), p. 357–365, 2004.
V.M. da Matta and A. Medronho Rde, Bioseparation, Vol. 9(1), p. 43–53, 2000.
B. McNiel and L.M. Harvey, "Fermentation a practical approach", in
B.D. Hames, eds., Practical Approach Series, Oxford University press, pp. 113–120, 1990.
Y. Harada, et al., Fermentation Pilot Plant, 1997.
G.R. Cysewski and C.R. Wilke, Biotechnology and Bioengineering, Vol. 20, p. 1421–1444, 1978.
B. Goggin and G. Thorsson, Alfa-Laval, Tumba, Sweden, 1982.
F. Talebnia and M.J. Taherzadeh, Journal of Biotechnology, Vol. 125(3), p. 377– 384, 2006.

P. Ylitervo, C.J. Franzén and M.J. Taherzadeh, Journal, DOI: 10.1002/jctb.3944, 2012
J.O. Westman, et al., Applied Microbiology and Biotechnology, Vol. 96(6), p. 1441– 1454, 2012.

T.K. Ghose and R.D. Tyagi, Biotechnology and Bioengineering, Vol. 21, p. 1401– 1420, 1979.
C.S. Chen, W. Gibson and K.I. Mashima, Hawaii ethanol from molasses project phase 1, Final report, Manoa, Hawaii Natural Energy Institute, 1980.
I. Karaki, et al., Hakko KoyoKaishi, Vol. 30, p. 106, 1972.
G.P. Philippidis, T.K. Smith and Charles E. Wyman, Biotechnology and Bioengineering, Vol. 41(9), p. 846–853, 1993.
T. Uragami, et al., Macromolecules, Vol. 35, p. 9156–9163, 2002.
A.C. Wilkie, K.J. Riedesel and J.M. Owens, Biomass and Bioenergy, Vol. 19, p. 63–102, 2000.
V. Dubey, L.K. Pandey and C. Saxena, Journal of Membrane Science, Vol. 251, p. 131–136, 2005.
Z. Changluo, L. Moe and X. We, Desalination, Vol. 62, p. 299–313, 1987.
H. Azadi, et al., Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 16(6), p. 3599– 3606, 2012.
M.E. Dias De Oliveira, B.E. Vaughan and E.J. Rykiel Jr, BioScience, Vol. 55(7), p. 593–602, 2005.
J.C. Escobar, et al., Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 13(6–7), p. 1275–1287, 2009.
M.S.d.P. Gomes and M.S. Muylaert de Araújo, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 13(8), p. 2201–2204, 2009.
R.K. Niven, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 9(6), p. 535–555, 2005.
R. Purwadi, Continuous ethanol production from pilute-acid hydrolyzates: Detoxification and fermentationstrategy, Gothenburg, Chalmers University of Technology, 2006.
K. Rosen, Process Biochemistry, Vol. 13(5), p. 25, 1978.

9 Бутанол өндірісі: биоотын

*Сапна Джайн, Мукеш Кумар Ядав и Аджай Кумар **
Биотехнология бөлімі, Биомедициналық білім және зерттеулер Институты, Мангалаятан Университеті, Алигарх, 202145, Индия

Қысқаша мазмұны

Бутанол C_4H_9OH молекулалық формуламен төрт көміртектік қанықкан бастапқы спиртті құрайды. Бутанол өнеркәсіптік тұтынымда, сонымен қатар потенциалды отын ретінде әртүрлі тәсілдермен танымал. Бутанолға биоотын ретінде акцент қазба биоотынға сұраныстың өсуімен шартталған. Дәстүрлі биоотынды этанолмен салыстырғанда бутанол өзінің буының төменгі қысымы мен төменгі ылғалтартқыштығынан көптеген артықшылығы бар, оны қазып алынған отынмен араластыруға, немесе бензинге альтернатива ретінде, жеке қолдануға болады. Бутанол мұнай-химия тәсілдерінің көмегімен кең өндіріледі, бірақ мұнай құнының жоғарылауы мен ғаламдық жылынуға деген өсіп келе жатқан ұғым ABE-клостридін өндіру көмегімен ацетон-бутанол-этанол (ABE) ферментациясын қолдану арқылы биомассадан бутанолды өндіру едәуір көңіл аударды. Бірқатар артықшылықтарына қарамастан, төменгі өнімділік, ерітіндінің улылығы, клострийдің зат алмасуын басқару күрделілігінен және тиімсіз, сонымен қатар өнімді шығарудың ұымбат әдістері салдарынан ацетон-бутанол-этанол ферментациясы жетіспейді. Бүгінгі таңда жоғарыда айтылған мәселелерді жеңу үшін әртүрлі салада, микробты технология, метаболиттік инженерия және жүйелі биология сияқты көптеген зерттеулер жүргізілді. Бұл тарауда қасиеттері, қолдану аймағы, химиялық және биологиялық өндіру әдістері, метаболиялық процестер толық сипатталған. Инженерлік тәсілдер мен бутанолды бөлу әдістері табиғи жағдайдарда.

Түйінді сөздер: Бутанол, мұнай-химиялық әдістер, ацетон-бутанол-этанол, клостридийді өндіру, ерітінділер улылығы, метаболиттік инженерлік әдістер, табиғи жағдайдағы тазарту әдістері.

9.1 Кіріспе

Энергияның негізгі көзі ретінде шикі мұнайдың құнының үздіксіз өсуі нәтижесінде, тұрақты өңдеу бойынша қарқынды зерттеу, қазып алынған отынға экономикалық және экологиялық альтернатива айтарлықтай байқалады. Мұнайдан алынған отынның ең перспективті нұсқаларының бірі, биоотын болып табылады. Биоотын, мұнай алмастырғыштар сияқты емес, әдетте отындық қоспалар ретінде жұмыс істейді [1]. Осы күнге дейін биоэтанол, өндіруге жеңіл және экономика тұрғысынан пайдалы болғандықтан, негізгі биоотын болды. Алайда, биоэтанолға қарағанда биобутанол әлдеқайда тиімдірек болып шықты.

Экономикалық тұрғыда бутанолдың сериялық өндірісі тек мұнай-химиялық әдістермен жүзеге асырылады, бірақ қазіргі уақытта ацетон-бутанол-этанол (ABE) ферментациясы арқылы бутанол өндірісінің самғап дамуы байқалады. Кез келген биомассадан табиғи жолмен алынған бутанол, биобутанол болып саналады. Ацетон-бутанол-этанол ферментациясы жолымен өндірілетін биобутанол жаңа сұрақ болып табылмайды. Clostridium sp. бактерия түрімен ынталандырылған ацетон-бутанол-этанол ферментациясы, шындығында ең ежелгі белгілі анаэробты өнеркәсіптік ашыту болып табылады [2]. 20-шы ғасырға дейін әлемдегі қолданыстағы бутанолдың 66% биотехнологиялық жолмен, ацетон-бутанол-этанол ферментациясымен, өндірілген [3]. Алайда, мұнай-химия өнеркәсібінің дамуының өсімімен және көмірсу көздерінің құнының азықтық құрал ретінде өсуімен жылдам тоқтатыла бастады және 1960 жылы оның толық жойылуына әкеліп соқты.

1970 жылдардың нақ басында «мұнай кризисінің» салдарынан мұнай бағасы өсті. Сонымен қатар, үнемі өсіп келе жатқан экологиялық сана мен бүкіл әлем бойынша энергетикалық қоғамдастықтардағы мұнай жеткізіліміндегі көмескілік осы биоиндустриясының тууына әкеліп соқты [4]. Содан бері, шағын жақсартулармен, пайдалану шығынын төмендету үшін ацетон-бутанол-спиртті ашыту процессіне, биобутанолды экономикалық тұрғыда пайдалы заманауи биоотын ретінде жасау мақсатында, айтарлықтай шамада зерттеулер жүргізілді.

Бұл тарауда әртүрлі химиялық және биологиялық әдістермен бутанолды өндіру қарастырылды.

Бұл сонымен қатар белгілі бір метаболиттік инженерлік тәсілдерді, шығарылған биобутанол санын көбейту және процесс сапасын жақсару үшін, микроорганизм штаммын модификациялауға тартады, сонымен қатар, бұл тарау, газбен үрлеу, перстракция, первапорация, вакуумды дистилляция және т.б. ферментативті сорпадан табиғи жағдайда биобутанолды бөлу үшін кеңінен қолданылатын әдістерді қарастырады.

9.2 Бутанол және оның қасиеттері

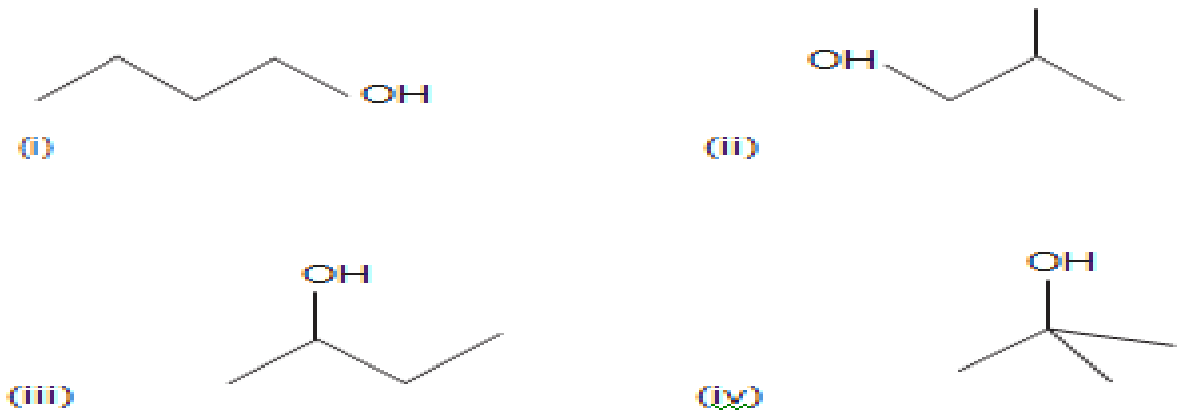
Бутанол (бутилді спирт немесе 1-бутанол) C_4H_9OH (мол.вес 74,12 г. моль-1) молекулярды формуламен төрткөміртекті алифат спиртін құрайды. Бутанол – банан хош иісімен және өте қатты алкоголь иісімен айқын көрсетілген түссіз сұйық. Ол тез жанғыш және аздап су жұқтырмайды. Тікелей байланыс болған жағдайда көзбен теріні тітіркендіреді. Онымен демалған кезде жоғарғы концентрацияда есірткі әсерін білдіреді, және оның буы шырышты қабақты тітіркендіруі мүмкін [5].

Бутанол төрт изомерлік пішінде бола алады, атап айтқанда, (стандартты) н-бутанол, изобутанол, екінші бутанол и үшінші-бутанол (сурет 9.1). Барлық төрт изомерлік пішіннің аздаған әртүрлі қасиеті және қолданылатын салаларда біраз айырмашылықтары бар. Төрт изомерлік пішіннің кейбір маңызды физикалық және химиялық қасиеттері 9.1 кестеде көрсетілген.

Бутанол органикалық еріткілерде толық ериді, бірақ суда ол аз ериді [6]. Бутанолдың басқа қасиеттері 9.2 кестеде көрсетілген.

9.3 Бутанол отын ретінде

Бутанолдың ең бір негізгі басты ролі келесі буында моторды отын ретінде қолдану болып табылады. Метанол, этанол мен бензин сияқты, басқа отындармен салыстырғандағы кейбір айрықша қасиеттері 9.3 кестесінде көрсетілген. Этанолды жанғыш отынмен (бензин) тікелей алмастыру немесе жанармай қоспасы ретінде қолдануға болады.



Сурет 9.1 Төрт изомерлі пішінді бутанолдың құрылымы (i) н-бутанол (ii) изобутанол (iii) қайталама бутанол (iv) аралық бутанол.

Кесте 9.1 Төрт изомерлік бутанолдың физикалық және химиялық қасиеттері.

Қасиеттер	**н-бутанол**	**Изобутанол**	**Екінші бутанол**	**Үшінші-бутанол**
Физикалық	Сұйық, с банан иісімен	Сұйық, тәттілеу-борсыған иісімен	Сұйық, Жеміс иісімен	Бөлме ттемпературасында қатты, камфор иісімен
20□С-тағы тығыздық (г/см^3)	0.810	0.802	0.806	0.781
Еру нүктесі(□С)	–90	–101.9	–115	Аздап жоғары 25
Қайнау нүктесі (□С)	118	108	99	82
Суда ерігіштік (г/100мл)	7.7	8.0	12.5	Шексіз ерімтал
Жалындау нүктесі (□С)	35	28	24	11

Кесте 9.2 Бутанолдың қасиеттері.

Қасиеттері	**Бутанол**
Меншікті тығыздық	0.810–0.812
Тұтану температурасы	35–37
Өздігінен жану температурасы (□С)	343–345
Салыстырмалы тығыздық (су : 1.0)	0.81
Шектік қысым (гПа)	48.4
Шекті температура (□С)	287
Жарылғыштықшегі (ауадағы көлем %)	1.4–11.3
Будың қысымы (20□С-тағы к Па)	0.58

Кесте 9.3 Бутанолды басқа отындармен салыстыру.

Қасиеттері	**Бутанол**	**Бензин**	**Этанол**	**Метанол**
Қайнау нүктесі (□С)	117–118	127–221	78	64.7
20□С-тағы тығыздық (г/мл)	0.809	0.7–0.8	0.785	0.786
100 г судағы ерігіштік	араласқыш емес	араласқыш емес	араласқыш	араласқыш
Энергия бар/ құндылық (БТЕ/гал)	110000	115000	84000	76000

Жағылған кездегі артық ауа	11.2	14.6	9	6.5
Энергия тығыздығы (мДж/л)	27–29.2	32	19.6	16
ЗОС	96	91–99	129	136
Октандық сан ММ	78	81–89	102	104
Диполь мезеті (полярлық)	1.66	N.A	1.7	1.6
Тұтқырлық (10–3 Па. с)	2.593	0.24	1.708	0.5445
Кебу жылуы (мДж/кг)	0.43	0.36	0.92	1.2
Қалыпты жағдайдағы сұйықтың жылусыйымдылығы (кДж/к-моль. □К)	178	160–300	112.3	81.1

Бензинге тән, өзінің сипаттамалары нәтижесінде (кесте 9.3), ол кез келген іштен жанғыш қозғалтқышта ешқандай өзгеріссіз немесе ауыстырусыз тиімді пайдаланыла алады.

4-көміртекті спирт тармақталған тізбекпен, изобутанолды, втор-бутанол мен трет-бутанолды қосып алғанда, н-бутанолға қарағанда, жоғарғы октандық саны бар, осылайша отындық қоспа ретінде нақты қолдануға болады [7].

Бутанолды отын ретінде пайдалану кезінде CO шығындыларының, көмірсутектер мен NOX, айтарлықтай төмендейді. Осылайша, ол қоршаған ортаға зиянды әсерлер келтірмейді.

Бутанол, этанолға қарағанда, әртүрлі аспектілерде отынға қоспаның ең жақсы нұсқасы болып табылады: а) ол аз агрессивті [8]; б) аз ұшпалы, сондықтан, жарылу қаупі аз; в) онда энергия/БТЕ галлон шамамен 30% көбірек (кесте 9.3); г) ылғал тартқыштығы аз, ылғалды тез сіңірмейді, сондықтан ол ауа-райы өзгерістерінің әсеріне бейімделмеген; д) этанолға қарағанда тұтану температурасы өте жоғары болғандықтан, қауіпсіз. Бутанолдың этанолға қарағанда ең үлкен артықшылығы, оны құбырлар және жанармай құю станциялары арқылы таратуға болады [9]. Бұл, ең алдымен, екі негізгі себептермен байланысты, біріншіден, бутанол кез келген пропорцияда бензинмен және дизельді отынмен араласады. Екіншіден, оны булану нәтижесіндегі шығарылымды және этанолға (20 °C-тағы 45 мм сынып бағанасы) қарағанда, бутанол буының қысымының келешектегі мәселелерінің (20 °C-тағы 4 мм сынып бағанасы) 11 есе төмен екендігін есепке алмай, бензинге қосуға болады.

9.4 Бутанолдың өнеркәсіпте қолданылуы және оның туындылары

2007 жылы Дональдсон және бірлескен авторлары, жыл сайынғы өндірілетін 10-12 миллиард фунт бутанолдың, 7-8,4 миллиард доллар болатындығын анықтады [10]. Сол сияқты, бутанол рыногын болжамды кеңейту жылына 3% құрайтындығы саналды [11]. Сонымен қатар бутанолдың қозғалтқыш үшін жоспарлы ролі ретінде, ол өнеркәсіптік қолдануда кең ауқымы бар. Ол соққыға төзімді шыны өндірісінде, суға батпауға көмектесетін тетіктерде (мысалы, бутильді ксантогенат), жуғыш заттарда, мұзқатыртпайтын сұйықтар мен косметикада қолданылады. Бутанол сонымен қатар экстракциялық агент ретінде тағам және азық-түлік өнеркәсібінде қолданысын табуда [6].

Әлемдегі барлық өндірілетін бутанолдың шамамен жартысы латексті беттік жабуларды, эмальдарды, лактарды, суперабсорбенттерді, іріткілерді, талшықтар мен тоқымаларды өндіру кезінде пайдаланылатын, бутилакрилат және метакрилатты эфир түрінде қолданылады [11].

Бутилгликольді эфир, бутилацетат, пластификаторлар, бутильді амин мен аминді шайырлар бутанолдың басқа маңызды түрлерінің қатарына жатады. Олар бояуларды сұйытқыш ретінде, сонымен қатар тежеуіш сұйықтықтар құрамында қолданыста басым түседі. Бутанол сонымен қатар парфюмер өнеркәсібінде еріткіштер және антибиотиктер, дәрумендер мен гормондар өндіруде қолданылады.

9.5 Бутанол өндірісінің тәсілдері

Бастапқы кезеңде бутанолдың өнеркәсіптік өндірісі негізінен, көмірсуларға әсер ететін және бутанол мен ацетон өндіретін, Clostridium acetobutilicum бактерияларын ферменттеуге негізделді [6]. Алайда бутанолға деген сұраныстың өсуі мен мұнай-химиялық өнеркәсіптің күрт өсуі, биологиялық процесстердің неғұрлым тиімді химиялық процесстерге ауысуына әкелді. Бұл тарауда бутанол өндірісінің химиялық сияқты, биологиялық та әдістері толық қамтылған.

9.5.1 Химиялық әдіс

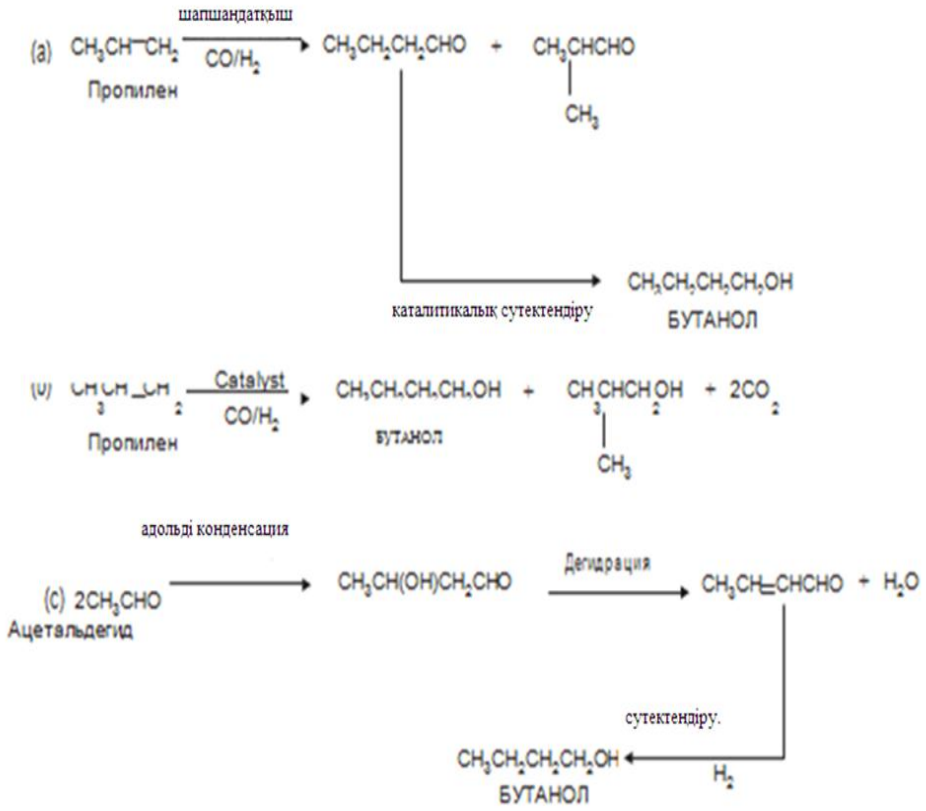
Үш негізгі химиялық процесс бар - оксосинтез, Реппе синтезі және ірі өдірістік масштабта бутанол өндірісі үшін кротон альдегидін сутектендіру. Бұл үш әдістер төменде сипатталған.

9.5.1.1 Оксосинтез

Оксосинтезді, сонымен қатар гидропішіндеу деп аталатын, 1938 жылы О. Рулен ашты [12]. Бұл бутанол алудың ең көп тараған тәсілі. Бұл процессте, көміртек тотығы (CO) мен сутегі (H2), ауыстырылған гидрокарбонил Co, Rh немесе Ru сияқты, металдық катализаторлардың қатысуымен пропиленмен реакцияға түседі, жиынтығында газбен синтездеу деп аталады [13]. Дегенмен, процесс кезінде альдегид сияқты, кетон да түзілгенімен, бутанол өндірісі үшін альдегид қоспасы ғана сутектендіруге ұшыратылады [Сурет 9.2a]. Бутанолдың әртүрлі изомерлік қатынастары, қысым, температура және катализатор түрі сияқты, реакция шартына байланысты. Мысалы, 200–300 кг/см2 қысыммен, температура 100–180°C және Co қолданумен жұмыс істейтін процесс, катализатор ретінде 75% бутанол және 25% изобутанол шығарады, алайда Rh қолданылуымен және айтарлықтай төмен қысыммен (7–20 кг/см2) жұмыс істейтін процесс катализатор ретінде 92% бутанол және 8% изобутанол береді. Бірақ бұл процесстің көмегімен екінші қайтара жіне үшіншілік бутил спиртін өндіру мүмкін емес.

9.5.1.2 Реппе синтезі

Реппе процесі 1942 жылы жасалды. Бұл процессте пропилен, көміртек тотығы мен су катализатордың қатысуымен қысым арқылы реакцияға түседі [14].



Нәтижесінде н-бутаральдегид және изобутаральдегид қоспасы пайда болады [Сурет. 9.2b], сонан соң біріншісі н-бутанолға түседі [15]. Бұл процесс бутанолды төменгі температура мен қысымда өндіруге тікелей әкеледі. Бұл процесс коммерция жағынан табысты болмады, себебі ол қымбат технологиялық өңдеуді қажет етеді.

9.5.1.3 Кротонды альдегидті сутектендіру

Кротонды альдегидті сутектендіру бірнеше ондаған жылдар бұрын ацетальдегидтен бутанолды синтездеу кең тараған әдіс болды [14]. Ол альдольді конденсациядан, дегидрациядан және сутектендіруден тұрады [Сурет 9.2c]. Қазіргі таңда бұл процесс сирек қолданылады, бірақ ол болашақта белгілі роль ойнауы мүмкін. Басқа процестер толығымен мұнайға байланысты болғанда, кротонды альдегидті сутектендіру процесі, биомассадан барлық жерде өндіріле алатын, этанолдан бутанол өндіру үшін балама жолды қамтамасыз етеді. Бұл жағдайда, бутанолды синтездеу жүретін, этанол ацетальдегидтің құрылуымен этанол сутексіздендіріледі [16].

9.5.2 Биологиялық әдіс

Әртүрлі штаммдарды Clostridium sp. қолдану арқылы ацетон-бутанол-спиртті ашыту көмегімен бутанолды биологиялық өндіру, өнеркәсіптік ашу ірі масштабты өндірістің бірегейі болды. 20-шы ғасырдың басында ацетон-бутанол-спиртті ашыту өнеркәсіптік ферменттеу мөлшері бойынша әлемде этанол ферментациясынан кейін екінші болып мойындалды. 1960-шы жылдары бутанолды мұнай-химия әдісімен өндіру және азық субстраты ретінде сутек көздерінің тым жоғарғы баға бәсекесіне қабілетсіз болғандығынан, нәтижесінде ацетон-бутанол-спиртті ашыту процессі толықтоқтатылды. Алайда 1980-ші жылдардың аяғы мен 1990-шы жылдардың басында Оңтүстік Африка мен Ресейде ацетон-бутанол-спиртті ашыту жалғастырылды [17]. Экологиялық көзқарастың өсуі және биотехнология саласындағы жетістіктермен үйлесетін химиялық заттар өндірісіне сұраныстың өсуімен, бутанолды ферментті өндіруге қызығушылық жаңарды.

1861 жылы Луи Пастер бірінші рет микробты ферментациялау жолымен бутанол өндіру туралы

хабарлады. 1986 жылы Джонс пен Вудс шолу мақаласында ацетон-бутанол-спиртті ашытуды дамыту тарихын толық баяндады [18]. Ацетон-бутанол-спиртті ашытуды дамытудағы негізгі оқиғалар 9.4 кестесінде жинақталған.

Бутанолды түрлі штаммаларды Clostridium sp. қолданумен ферментация жолымен алады. Осы микроорганизмдермен жүзеге асатын ферментация процессі, екі кезеңді процесс болып табылады, яғни олар өсудің екі кезеңін өтеді: қышқылттау кезең, соңынан еріткіш кезеңді өтеді (Сурет 9.3).

Қышқылттау кезеңінде, сірке қышқылы, май қышқылы және сүт қышқылы сияқты, қышқылдар түзіледі, ал еріткіш кезеңінде ертерек шығарылған қышқылдардан, массалық қатынастары 3:6:1 ацетон, бутанол және этанол өндіріледі [19]. Соңғы онжылдықтарда бутанол өндіру үшін, глюкоза, крахмал, сірне және сарысулық пермеат сияқты субстраттар қолданылды. Субстраттың бағасы бутанол өндірісінің құнына әсер ететіндіктен, сонымен қатар ауылшаруашылық қалдықтары, ағын сулар мен отындық мәдениет сияқты экономика тұрғысынан пайдалы субстраттар зерттелуде [18].

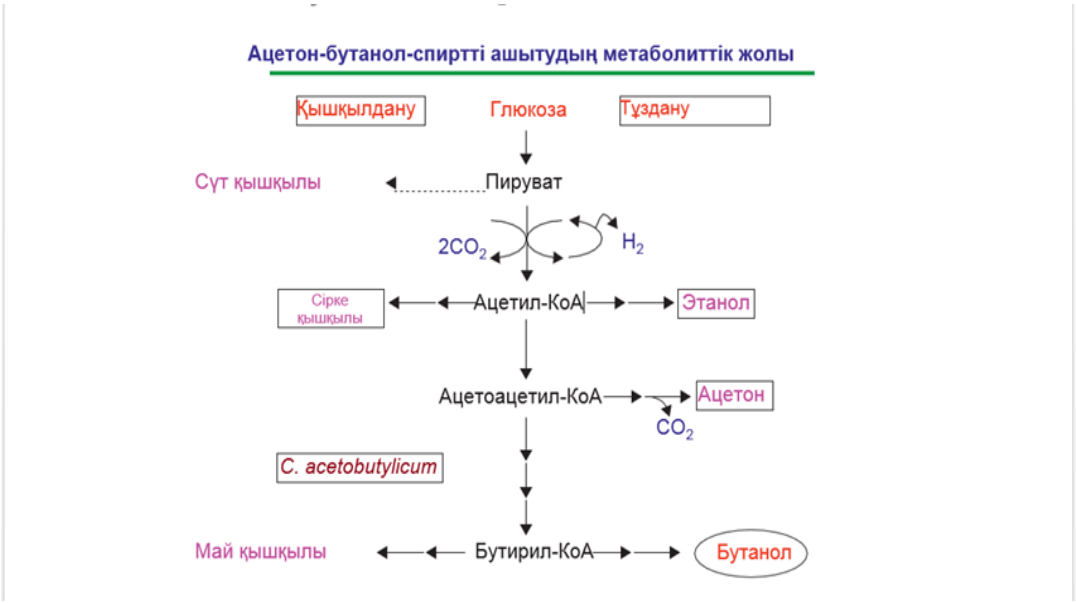
9.5.2.1 Бутанол өндірісінің микроағзалар мен метаболиттік жолы

Бутанол-өндіру клостриді түрлерінің бірнешеуі танылды. Олар бір-бірінен түрімен және алынған еріткіштер қатынасымен ғана айрықшаланады.

Кесте 9.4 Өңдеу барысындағы маңызды оқиғалар, пайдалану жиіліктері мен ацетон-бутанол-спиртті ашытудың төмендеуі.

Жыл	Оқиға	Сілтеме
1861	Луи Пастер бірінші рет микробты ферментациялау жолымен бутанолды өндіруді бақылады	[20]
1911	Фернбах бутанол өндіру үшін картопты ашыту мәдениетін атап өтті.	[21, 22]
1912–1914	Вайцман Clostridium acetobutylicum зерттеп және атап өтті	[21]
1916	Ацетон-бутанол-спиртті ашыту АҚШ пен Канадаға келді	[23]
1935	Еріткіштерді сірнеден ферментациялаудағы бірінші өнеркәсіп (ацетон мен бутанол)	[24]
Соңы 1935	Ацетон-бутанол-спиртті ашытқыдан сутегі (ABE) тағамдық майларды сутектендіру үшін қолданылды	[24]
Содан кейін 1936	Өндірітік ферментация ABE Японида, Бразилияда, Индияда, Австралияда, Оңтүстік Африкада және Египетте басталды	[25, 26]
1937	Жүгері бытырасы ацетон мен бутанол өндірісі үшін субстрат ретінде Оңтүстік Африкада Джермистонда қолданылды	[27]
1960	Ацетон мен бутанол өндірісі АҚШ пен Ұлыбританияда іс жүзінде тоқтатылды (сонымен бірге 1986 жылға дейін Оңтүстік Африкада соңғы зауыт жұмыс істеді)	[19]

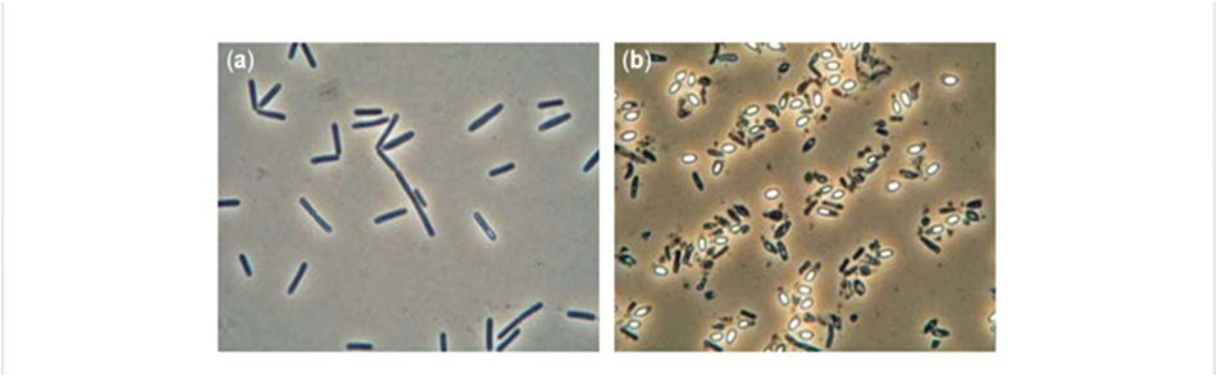
Бутанол өндірісінен басқа, химиялық синтез жолымен алуға қиын, клостридий хиралды өнім шығара алады [28], және әртүрлі химиялың заттардың ыдырауы мүмкін [29, 30]. Вид Clostridium түрі Плазмовски деп 1880 жылы аталды [31]. Клостридилер таяқша тәрізді, қатал анаэробты, спора түзуші, грамм оң бактерияларды түзейді, олар қоректік заттарда қарапайым жеңіл болғандықтан, олардың бөлінуі біршама жеңіл. Әдеттегідей, ашытқы сығындысы сияқты, азоттың күрделі көздері, сондай-ақ, жақсы өсу үшін қажет [32]. Еріткіш (еріткіш өндіру) клостридий Clostridia, пентоза мен гексоза сияқты, полисахаридке дейін, моносахаридтен әртүрлі субстрат пайдалана алады может [18].



Сурет 9.3 Ацетон-бутанол-спиртті ашытудың екі кезеңді жолы [79].

Көптеген тұзданулар ішінде Clostridia Clostridium acetobutilicum, C. beijerinckii, C. pasteurianum, C. saccharobutylicum және C. saccharoperbutylaccetonicum негізгі еріткіш өндірушілер болып саналады.

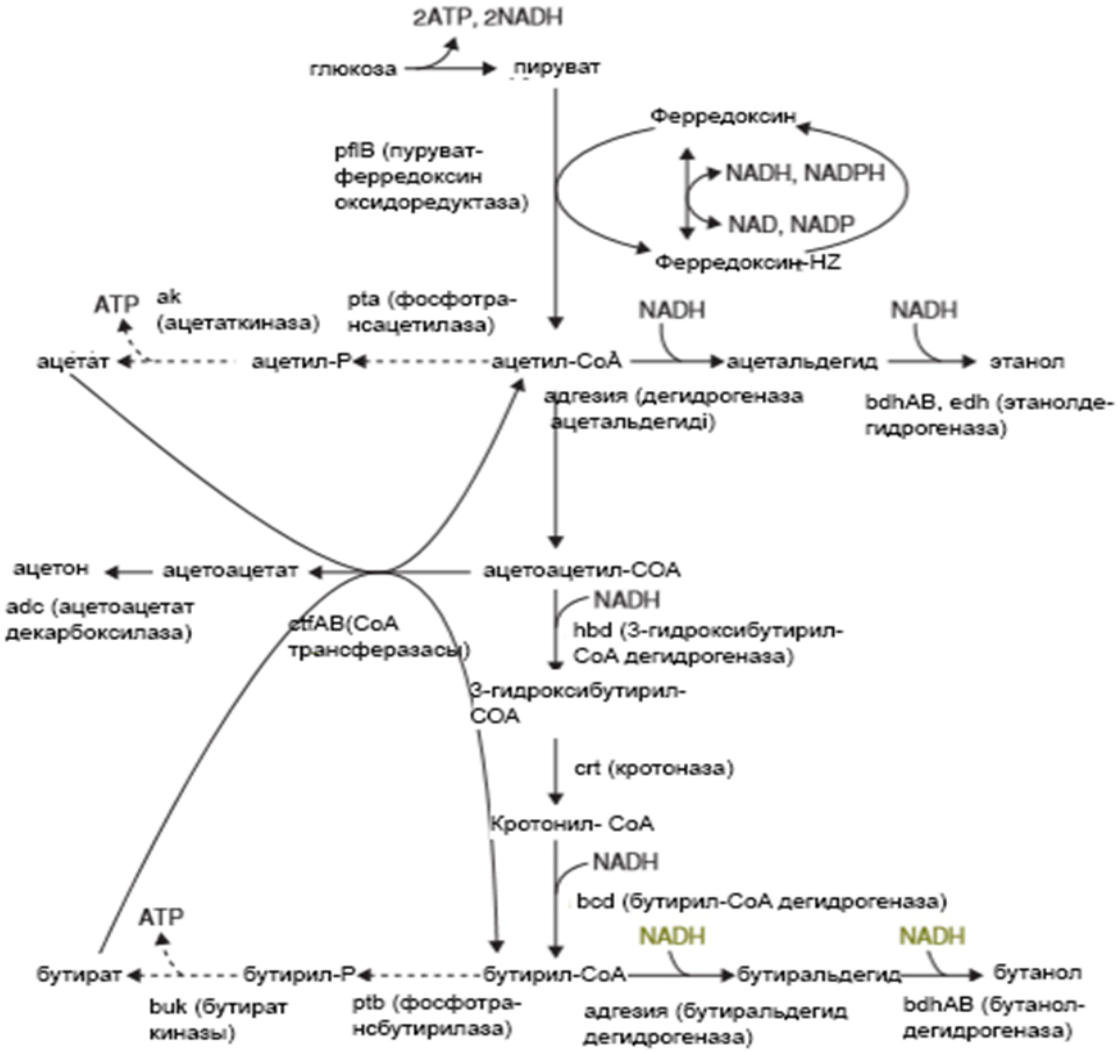
C. acetobutylicum грамоң боялады, алайда стационарлық ткезеңде спорларлардың түзілуі барысында ол грамтеріс болып боялады (Сурет 9.4) [33, 34]. C. acetobutylicum сияқты, C. beijerinckii шамамен сондай қатынастармен еріткіш шығарады, бірақ ацетонның орнына изопропанол түзіледі. Керісінше, C. aurantibutyricum ацетонды да, бутанолға қосымша изопропанолды да өндіреді [35], ал C. tetanomorphum бутанол мен этанолды ғана бірдей концентрацияда шығарады [36]. Осылайша, өндірістік ферментация үшін штаммдарды таңдау, талап етілетін соңғы өнім мен қолданылған шикізат табиғатының ара қатынасына байланысты [21, 23]. Бутанол өндірісіне ықпал ететін, клостридтердің метаболиттік жолдары екі кезеңнен тұрады, атап айтқанда, қышқылдану және тұздану. Әдетте экспоненталық өсу кезеңінде болатын, қышқылдану кезеңінде қышқыл түзегіш жолдар белсендіріледі және негізгі өнім ретінде ацетат, бутират, сутегі және көміртегінің диоксиді түзіледі [37].



Сурет 9.4 Бактериялар Clostridium: (а) экспоненталық өсу кезеңі, сол кезде қышқылдану жүреді; (б) өсудің стационарлық кезеңі, спорларадың түзілуі мен тұзданыу жүреді [80].

Тұздану кезеңінде бактериялар қышқылдарды қорытады және ацетон, бутанол және этанол өндірісінде қолданылады. Тұздану кезеңі спорлардың пайда болу процесімен байланысты [38]. Реакцияларға қатысатын ферменттер мен гендерден басқа, C. Acetobutylicum метаболиттік жолдар туралы 9.5 суретте толығырақ ұсынылады.

Гендік өрнектегі профильдегі кейбір елеулі өзгерістер қышқылдықтан тұздық кезеңге өтуге жауапты [39]. Транскрипция spo0A факторы споруляцияның пайда болуына және еріткіштің C. acetobutylicum түзілуіне жауап береді [40], гендердің транскрипциясын белсендіру, ацетоацетатдекарбоксилазға (adc), CoA-трансферазға (ctfAB) және алкогольдегидрогеназға (adhE) кодтайтын [41]. Сондай-ақ Spo0A еріткіштің түзілуіне және споруляцияға C. beijerinckii қатысады, алайда еріткіштің түзілуін бақылау механизмі C. Acetobutylicum механизмінен айрықша [42]. Скотчер мен бірлескен авторларға сәйкес (2005), екікомпонентті сигналдың фосфор-релесі трансдукторды жүйесінің фосфориляциядан кейінгі белсендірілетін [43] spo0A көпфункционалды реттегіш болып саналады. Олар sinR және abrB кодталған транскрипция факторларының, споруляция пайда болуын реттеуде маңызды роль атқаратынын болжамдады, ал abr310 қышқылдық және тұздық кезеңдер арасындағы ауысу кезінде реттегіш ретінде бола алады. Еріткіш өндірісін арттыру үшін еріткіштің түзілуіне spo0A оң нәтижесін таңдаулы түрде пайдалану талап етіледі. Оның себебі, еріткіштің түзілуімен салыстырғанда, еріткіштің түзілуіне споруляция үшін spo0A гендер экспрессиясын реттеуіш баланс сияқты әсер етеді [42].



Сурет 9.5 C.acetobutylicum метаболиттік жолдар. Қышқыл өндіру мен еріткіш өндіру кезіндегі реакцияның басым жағы үзік сызықпен және тұтас нұсқармен сәйкесінше көрсетілген. Жасыл түсті әріптер реакцияға қатысатын гендер мен ферменттерді көрсетеді [6].

9.5.2.2 Ферментативті субстраттар

Бутанолды сірне, крахмал, сарысулық пермеат және жүгері сияқты субстраттардан алады [44, 45]. Дәстүрлі субстраттардың жоғарғы бағасы қант (сірне) немесе крахмал (жүгері, бидай, тары, тот және т.б.) үшін, ацетон-бутанол-спиртті ашытудың экономикалың жағына әсер ететін, ең негізгі фактор болып саналады. Осыған қосымша, қант бөліп шығаратын клостридийдің әртүрлі көмірсуларды

қолдану қабілеті альтернативті пайдалану облысында және арзанырақ субстраттарды зерттеуге ынталандырды. Ацетон мен бутанол өндірісі үшін әртүрлі зерттеулер көмірсулар ферментациясы аймағында, фруктоза, глюкоза, манноза, сахароза, лактоза мен декстрин ферментация кезінде толығымен пайдаланылады да, ал галактоза, ксилоза, арабиноза, мелезитоза, инулин мен маннит жарым-жартылай пайдаланылады, деген шешімге келді [18]. Жералмұрт, ірімшік сарысуы, алма жомы мен балдыр биомассасы сияқты целлюлозалық емес субстраттар, сонымен қатар ацетон-бутанол-спиртті ашыту үшін потенциалды субстраттар ретінде зерттелді. Сонымен қатар, ауылшаруашылық қалдықтары мен пайдаланған суларды, күріш сабақтарын, бидай сабандарын, арпа сабандарының гидролизатын, тары бұтақтарының гидролизатын, сүректің (жайпақ жапырақты ағаштар), жүгері талшықтарын, біржылдық және көпжылдық дақылдар мен қағаз мокулатурасын қосып алғанда, дәстүрлік емес субстраттар зерттелуде [46, 47, 48]. Бұл субстраттарды сілтілі-қышқылды алдын ала өңдеу мен ферменттерді үйлестіру көмегімен олардың ферментациясын пайдаланғанға дейін гидролиздеу қажет.

9.5.2.3 Өнеркәсіптік ферменттеу процесі мен озат технологиялар

Алғашқы өнеркәсіптік ферменттеу процесі фермент пайдаланумен, өнімділігі 50 000-нан 200 000 галлон-ға дейін, мерзімді тәртіппен жүргізілді. Айрықша кең таралған субстраттар, олар алғашқы 60-90 минут аралығында 130-133 °С-та және 15-60 мин. 107-120 °С-та дайын болған, сәйкесінше жүгері суслосы мен қызылша сірнесі болды. Жалпы тәжірибеде органикалық және органикалық емес азот, фосфор және аралық заттардың қосымша көздерімен сірне қосу болды. Алайда, жүгері суслосын қолданған кезде қосымша ешқандай тағамдық қоспалар қажет болмады. Ферментерлерді олардың көлемінің 90-95% дейін көмірқышқыл газ қорғау қабатымен толтырды, ал араласуды жеңілдету үшін, зарарсыздандырылған көміртек диоксидін ферментативті сорпа арқылы инокуляция алдында және соңында жиі өткізді. Дақылдарды зарарсыздандырылған құм немесе топырақта спора ретінде ұстады. Инокулятты 1-3 минут ішінде 65-тен 100 °С-қа дейінгі температурада қыздыру жолымен дайындады. Клеткаларды қалпына келтірудің екі-төрт кезеңінен кейін ферментерге инокуляцияланды. Ферментерлер, құрғақ салмағы алмастырушы дән негізінде 25-тен 26%-ға дейін өнім бере отырып, жүгері суслосы көмегімен 30-60 сағат ішінде 34-39 °С температурада жұмыс істеді, сол уақытта, сірнені пайдаланғандар, қант ашыту негізінде 29-дан 33%-ға дейін еріткіш беруді қамтамасыз ете отырып, 29-35 °С-та жұмыс істеді. Ферментациялау процесінде пайда болған көмірқышқыл газы мен сутегін шығарлы, бөлді және әртүрлі мақсаттарға пайдаланды [18]. 9.5 кестеде өнеркәсіптік деңгейде ацетон-бутанол-спиртті ашыту үшін негізгі параметрлер көрсетілген.

Кесте 9.5 Өнеркәсіптік масштабтағы ацетон-бутанол-спиртті ашыту.

Микроағза
Clostridium acetobutylicum Clostridium beijerinckii
Шикізат – бастапқы мөлшері
Жүгері суслосы – 8% салмақ/көлемі Астық, маниок, картоп тәрізді, крахмалдан шикізат – 8-10% салмақ/көлемі Қызылша тамыры сірнесі – 5 - 7.5% салмақ/көлемі
Ашытқы
25 – 26% құрғақ салмақты жүгері баламасы негізінде 35 -37% крахмал
Ферменттеу мезгілі
30 – 60 сағат
Өндірілген зат/ Еріткіштердің ара қатынасы
Ацетон: Бутанол: Этанол – 3:6:1 CO2: H2 – 60:40

Ферментация түрлері/ сыйымдылық
Периодтық ферментация – 90 - 750 м3 Ағысы ферментация кезі – 1000 - 2000 м3

Ортаның pH ферментация процессінде маңызды роль атқарады. Қышқыл өндіру кезеңінде сірке және май қышқылдарының тез түзілуі pH төмендеуіне әкеледі. Тұздану pH сыни межесіне жеткен кезде басталады, осыдан кейін қышқылдар қайтадан сіңдіріледі де бутанол мен ацетон түзіледі. Сондықтан, еріткіш өндіру үшін, төменгі дәрежедегі pH қажетті талап екендігін жеңіл түсінуге болады. Субстраттың басқадай концентратын таңдамас бұрын, бутанолдың соңғы концентраты 13г/л артық болуы екіталай екендігін түсіну маңызды, себебі өте төмен концентратта бутанол биожүйе үшін өте улы, нәтижесінде клостридий өсіру кезінде еріткіш өндіру қасиетін жоғалтуы м үмкін деген басқадай тұжырымдар бар. Бұл дегенерация құбылысының C. acetobutylicum мегаплазмидалардың pSOL1 жоғалуымен байланысты екендігі анықталды [49].

Ластану қаупінің төмендігі мен қызмет көрсетудегі жеңілдіктің арқасында, биотехнологиялық өндірісте мерзімдік қозғалыстағы реакторлар әдетте қолайлы. Алайда, лаг-фазаның ұзақтығы мен өнімнің баяулату салдарынан мерзімдік қозғалыстағы реакторларда өнімділік төмен. Лаг-фазаны жою үшін үздіксіз қозғалыстағы реакторларды қолдануға болады. Үздіксіз қозғалыстағы реакторларды орнату сонымен қатар еріткіштің жиналуына және клеткаларды баяулатуға жол бермейді, сондықтан реактордағы еріткіштер концентрациясы 6 г/л жоғарыламайды, бактериялардың тұрақтылық деңгейінен алыс. Өнімді in situ жою жүйесімен біріктірілген, мерзімді жүктеме реакторы, өнімді баяулату мәселесін шешуде әбден тиімді болып шықты. Мысалы, ферментті газдарды толықтырумен C. beijerinckii BA101, H_2 және CO_2 газ-нұсқасы ретінде пайдаланумен, айдаудағы өнімдерді рекуперациялау біріктірілген жүйесінде еріткіш өндірімділігі мерзімді ферментацияның қадағалау өнімділігінен 400%-ға дейін жақсарды [50].

Сонымен қатар, өндірімділікті көбейту мақсатында, талшықты қабатты реактор мен клеткалық циклды реактор бутанол өндірісінде де қолданылады. Талшықты қабатты реактор, негізінде, клеткалары, мақта талшығы сияқты, орамдағы талшықтан иммобилизацияланған, иммобилизацияланған қабатты реакторды білдіреді. Талшықтар бағыты реактордың ішіндегілері жоғары ағатын, көп каналдарды тудырады. Жаңа орта реакторға үнемі беріліп тұрады, ал әншейінде жасушалардың өсуін баяулататын еріткіштер, үнемі жойылып отырады. Бұл биореактор сондай-ақ өзі жаңарады, бір жасуша өледі, оның орнына қоректік заттардың тұрақты қорының арқасында көп жасушалар өседі. Сондықтан, иммобилизация кезінде талшық бетіне алғашқы егілген биомасса жабысқан кезден-ақ, жаңа жасушаларды енгізудің қажеті жоқ, Биореакторда үлкен бу кеңістігі, сонымен қатар бетінің ауданы үлкен, жасушалардың жоғары тығыздығын (40–100 г/л) әрі үлкен өнімділікті қамтамасыз етеді, әлдеқайда тез реакцияға әкеледі. Бұл реактордың құрылымы мынадай, өлі жасушалар ыдыстың төменгі бөлігіне түседі, ал процесс барысында түзілген газдар (CO_2 и H_2), реактордың ішіндегілерді араластыра отырып, каналдар арқылы тез ағылады. Бұл реактордың ең үлкен артықшылығы, ол бір жыл бойы ешқандай техникалық қызметсіз немесе дәйекті өңдеусіз, үздіксіз жұмыс істей алады [51].

Жасуша циклының мембранды реакторларында қуыс талшықты ультрафильтр ағынды ашыту кезінде жасушаларды қайта өңдеу және бөлу үшін қолданылады [52]. Бұл биореактордың көмегімен еріткіштің өндірімділігін 0,5 ч-1 сұйылту жылдамдығымен 6,5 г/л/ч жеткізуге болады. Бұл жүйенің негізгі кедергісі мембрананың ферментті сорпамен ластануы. Соған қарамастан, бұл мәселені иммобильденген жасуша жүйесін пайдалана отырып, ферментті сорпаны ғана сүзуге мүмкіндік беріп шешуге болады [53].

9.5.2.4 Еріткіштердің улылығы

Тұздану кезеңі уақытында класторидий жасушалық метоболизм, еріткіш концентрациясы 20 г/л шамасына жеткенге дейін, әдетте, жалғасып жатады, осы деңгейден кейін жасушалар метаболизмі тоқтатылады. Барлық өндірілетін еріткіштердің ішіндегі, ферменттеу кезінде барлық жасушалар үшін улы болатын, липофильді еріткіш бутанол ең улы және жалғыз ғана еріткіш болып табылады. Ферментті сорпаға 7-ден 13 г/л-ге дейін қосылған бутанолдың өсуді 50%- ға баяулатуға әкелетіндігі көретілді [18]. Бутанол сұйықтың фосфолипидті компоненттерін бұзады [54]. Мембрананың аққыштығын көбейту мембрананың тұрақтылығының бұзылуына және, глюкоза алу, тасымалдау процесі мен мембранамен байланысты АТФаза белсенділігі сияқты, мембранамен байланысты

функциялардың бұзылуына әкеліп соғады. Бутанолдың улылығы, еріткіш көлемін шектейтін, ацетон-бутанол-спиртті ашыту кезінде алынатын, негізгі факторлардың бірі болып саналады. Бутанолға деген жасушалардың төзімділігін арттыру, еріткіштің улылығы мәселесін жоюға көмектесе алады деген ұсыныс білдірілді. Бутанол-төзімді штаммалардағы маңызды мәселелердің бірі, C.beijerinckii NCIMB 8052 кездейсоқ мутагенез жолымен алынған [55], штамм C.beijerinckii BA101 болып саналады. Сол сияқты, глицерин дегидрогеназын кодтайтын [56], бутанол-төзімді мутантты штамм C.beijerinckii NCIMB 8052 өндіру үшін, gld A геніне мақсатты түрде РНК қарсы мағыналық технология қолданылды. Температураның жоғарылауымен мембрандық сұйықтықтың көбеюін қадағалау, еріткіш өндіру кезеңіндегі температураның төмендеуі, бутанолға төзімділіктің өсу мүмкіндігін болжауға мүмкіндік береді. Осылайша, температураны қышқылдану кезеңі кезінде 30 °C-тан тұздану кезеңі кезінде 24 °C-қа дейін төмендету арқылы бутанол өндірісін үлкейтуге болады. Еріткіштің улылығы жөніндегі мәселені жеңудің басқа тәсілі, ферментация кезінде еріткішпен in situ алу процесін біріктіру болып саналады. Сонымен қатар, метаболиттік және жасушалық инженерия жүйенің биологиялық тәсілін қолдану, еріткіштеріге төзімдірек клостридий штаммдарын өндіруге көмектеседі [57].

9.5.2.5 Метаболиттік инженерия

Метаболитті инженерия аясында бутанол-өндіруші клостридий негізгі мақсаты, бутанол өндірісін соңғы концентрация мен нәтижелілік, бутанолға төзімділікті үлкейту (еріткішке), субстратты пайдалану диапазонын кеңейту, қоршаған ортаны жобалау мен аралас қышқыл/еріткіштер өндірісінің орнына селективті бутанол өндірісі үшін метаболиттік желіні өзгерту тұрғысынан қарағанда кеңейту болып табылады. Бұл мақсаттарды гендік инженерияның, түрлендіру әдістері, шаттл-векторлар және гендік нокаут жүйелері сияқты, әртүрлі құралдарының көмегімен қол жеткізуге болады.

C. acetobutylicum ATCC 824 күшті шектеу жүйесі бар, код Cac824I (эндонуклейтті шектеу), 5'-GCNGC-3' мойындайды. Бұл шектеу жүйесі, E.coli алынған, рекомбинатты плазмидті тиімді трансформациялауды болдырмайды. Сонымен, Мермелштейн және бірлескен автор (1992), трансформацияның тиімділігін арттыруға мүмкіндік беретін, шаттл-вектор pFNK1 B. subtilis - C. Acetobutylicum зерттеді [58]. Бұл шаттл-векторды пайдалану арқылы, ацетоацетатдекарбоксилаза (adc) мен фосфотрансбутирилаза (ptb) гендері C. acetobutylicum ATCC 824 табысты жоғарғы деңгейде көрсетілуі мүмкін. Кең қолданыстағы плазмид C. Acetobutylicum көшірмелер саны жасушаға шамаен 7-20 көшірмені құрайды, метаболиттік инженерия міндетіне сай келетін болып табылады [59]. Гендер нокаутының тиімді жүйесінің жоқтығынан клостридий метаболиттік инженериясы қиын. C. acetobutylicum өте төмен жаңғыртылумен бес қана ген нокаутдалды viz-buk, pta, adhE, solR, spo0A [42, 60]. Хип және бірлескен авторлар (2007), клострон жүйесі деп аталатын, Lactobacillus lactis пайдаланумен, гендер нокаут жүйесін ойлап тапты [61]. Бүгінгі таңда, клостридий үшін бұл ең тиімді гендер нокаут жүйесі.

Метаболиттік инженерияның бірінші табысты ерекшелігі C. acetobutylicum ацетонның түзілу жолын күшейту болды. C. acetobutylicum пайдаланумен күшейтілген гендермен adc и ctfAB (ацетоацетатдекарбоксилазаны кодтайтын және CoA трансферазды, сәйкесінше) рекомбинанттау ретінде ферменттеу кезінде, ацетон құраушы гендер ертерек белсендіріледі, ол ацетонның бұрынғы индукциясына әкеледі. Ата-аналық штаммды қолданумен ферменттеуден айырмашылығы, бұл процесс ацетонның, бутанолдың және этанолдың соңғы концентрациясының 95%, 37% және 90%, сәйкесінше, көбеюіне әкелді [62]. Басқа зерттеуге сәйкес, бутираткиназ бен фосфор трансацетилаз кодтайтын, сәйкесінше, buk и pta гендері, көміртек ағынын қышқыл түзілуден еріткіш түзілгенге қайта бағыттау үшін демобилизацияланды.

Әсерсіздеу buk гені бар, штамм PJC4BK бас штаммға қарағанда, бутанолды 10% -ға көп өндірді [63]. Сонымен қатар, C. acetobutylicum бутират түзуші ферменттердің белсенділігін төмендету үшін РНК (асРНК) қарсы мағыналы технология тиімді. Десаи мен Папутсакис (1999) екі түрлі асРНК зерттеді, біреуін buk үшін, ал екіншісін ptb үшін, және бутираткиназа мен фосфотрансбутирилазаның, сәйкесінше 85% және 70%, белсенділігін сәтті төмендетті. Түрлендірілген buk-асРНК штамм, ацетон мен бутанолдың, сәйкесінше 50% және 35%, жоғарғы концентрациясын өндірді. Еріткішке төзімділік және C. acetobutylicum күйзелуге жауап реакциясы көптеген гендердің гипер экспрессиялануы арқасында, молекулалық сорғыларды, споруляция, майлы қышқылдарды синтездеу мен транскрипция реттегіштеріне қатысатын, шаперондар (мысалы, groES, dnaKJ, hsp18) мен гендерді қосып алғанда, жақсаратылуы мүмкін [64]. Жылу соққысына GroES және GroEL қарсы ақуыздардың жоғарғы дәрежесі, сол сияқты еріткіш ферменттерді тұрақтандыру

арқылы еріткіштердің соңғы концентрациясын үлкейтеді [65].

2007 жылға дейін C. acetobutylicum геномының толық тізбегі қолжетімсіз болды, нәтижесінде қышқылдар немесе еріткіштердің түзілуімен тікелей байланысатын гендермен, технологиялық мақсаттар шектеулі болды. Енді, геномның толық тізбегіне қолжетімді болғанда, штаммды жақсартуға жүйелі процесс жүргізуге болады. Биология жүйесі саласындағы жетістіктер көмегімен, компьютерлік модельдеу мен ынталандыруды да тиімді құрал ретінде, метаболиттік жол үшін клостридий инженериясында қолданылуы мүмкін. Іс жүзінде, Папутсакис (1984), C. acetobutylicum метаболиттік ағындардың сандық анализі үшін стехиометрикалық модель сияқты шығарғандардың ішінде бірінші болды [66].

Сондай-ақ, бутанол өндірісіне ішек таяқшаларының метаболиттік инженериясы үшін құралдарды әзірлеуге күш жұмсалды. C. acetobutylicum бактериялар мен atoB E.coli гендердің, мутантты штамм E.Coli BW25113, гиперэкспрессиялаушы гендер crt, bcd, etfAB, hbd және adhE2, көміртек көзі ретінде 2%-ды (мас./об.) глицерин қолданумен 552 мг/л бутанол қндіруге қабілетті [67]. Бутанол синтезіне қатысатын гендердің гипер экспрессиясы кезінде thl, hbd, crt, bcd, ald және bdhA B C. acetobutylicum, 0,8 мМ, 0,19 мМ және 0,01 мМ бутанол E. coli, B. subtilis және S. cerevisiae, сәйкесінше, алынуы мүмкін [68].

9.6 Бутанол in situ бөлу әдістері

Бутанол өндірісіндегі негізгі мәселе өнімді өндірудің жоғарғы құны болып табылады. Дистилляция ферментті сорпадан бутанол алудың ежелгі әдістерінің бірі болып табылады. Алайда, дистилляцияны қолданатын дәстүрлі жолмен алу жүйесі, ферментті сорпадағы бутанолдың төменгі концентрациясының салдарынан, өнім алу құнының жоғарылығынан зардап шегіп келеді [4]. Еріткіштің улылығы мәселесін шешу және пайдалану шығындарын төмендету үшін, газды айдау, сіңіру, сұйықты сұйықтықпен сіңіру, первапорация, перстракция және вакуумды дистилляция сияқты, in situ алудың бірнеше жүйесі пайдаланылды. Осы жүйелердің кез келгенін, өнеркәсіптік деңгейдегі өндіріс жүйесіне қоспас бұрын, мұқият зерделеуді қажет ететін, әр жүйенің белгілі бір артықшылықтары мен кемшіліктері бар. Айдау, газбен үрлеу, первопорация, перстракция мен адсорбция әдістерін салыстыру 9.6 кестеде көрсетілген.

Қалпына келтіру және тазалау процесстеріне, өз тарапынан деформациялық сипаттамаларына байланысты, ферменттеу процесінің өнімділігі үлен ықпалын тигізеді. Мысалы, өнімдегі өте төмен немесе ацетонсыз және этанолсыз бутанол өндіру үшін, штамм зат алмасу техникасына ұшыраған кезде, тазарту процесі өте жеңілдетіледі. Ферменттеу процессінде бутанолға төзімді штамм қолдану, ферменттеу кезінде бутанолдың жоғарғы концентрациясына қол жеткізу мүмкін болғандықтан, бұл қалпына келтіру процесін жеңілдетеді.

9.6.1 Газбен үрлеу

Газбен үрлеу ферментті сорпадан бутанол алу әдісінің, қымбат жабдықтар қолданылмайтындықтан, ең қарапайым түрлерінің бірі болып саналады (сурет 9.6). Бұл әдістің көмегімен, азот (N_2) немесе көміртегі диоксиді (CO_2) сияқты түзілген газ, ферменттеу кезінде ашыту сорпасы арқылы шашырайды, ол ұшпа бутанолды буландыруға әкеледі және реактордың жоғарғы бөлігінен газ ағынымен шығады. Ферменттеу процесі кезінде түзілген газды, содан соң еріткішпен шығару үшін конденсатор арқылы өткізеді, буланған газды қайтадан ферменттерге қайтарады. Бұл процесс ферменттердегі қант толығымен қолданылғанша жалғаса береді.

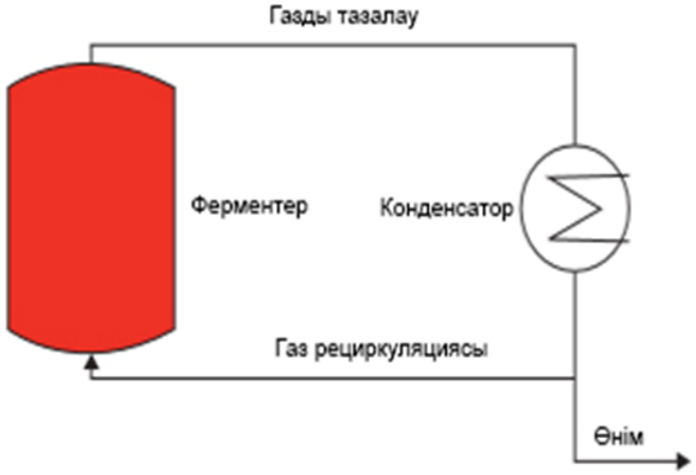
Газбен үрлеу мерзімдік және ағындық әрекеттегі жүйелермен тиімді түрле интеграциялану, сонымен қатар ферментті сорпадан еріткіш алу үшін мерзімдік әрекетті толықтырумен реакторлық орнату мүмкін [50, 69]. Куреши мен Блашек, газбен үрлеуді пайдалану кезінде әдеттегіден, өнімділікті 41%-ға, ал бактерияны субстраттан 50%-ға көп пайдаланатынды көрсетті [70].

9.6.2 Адсорбция

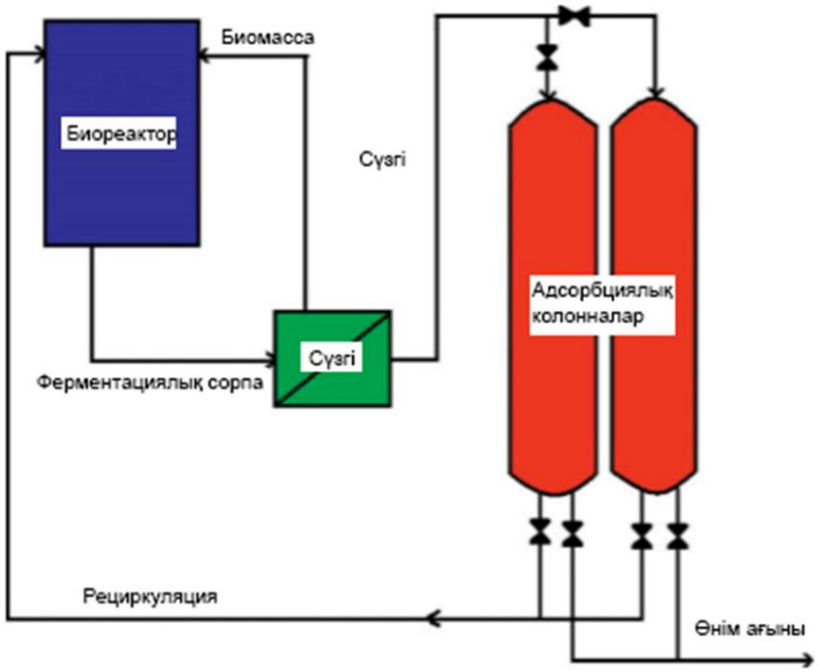
Бұл процедурада, ферментті сорпа ағыны биомассаны бөлу үшін алдымен жарғақты сүзгі немесе центрифуга арқылы өтеді. Осылайша қатты заттар ферменттерде қайта өңделеді, ал сұйықтық адсорбциялық тізбектер арқылы өтеді (Сурет 9.7).

Кесте 9.6 in situ бутанолын бөлу әдісі.

Әдіс	Өнімділік	Қабілеттілік	Талғамдылығы	Даму сатысы	Масштаб	Ағымдағы шығымдар
Газбен үрлеу	Орташа	Орташа	Төмен	Зерттеу	Лабораториялық	Жоғары
Первапорация	Жоғары	Орташа	Орташа	Қолданылған	Пилотный	Жоғары
Перстракция	Жоғары	Жоғары	Жоғары	Зерттеу	Лабораторный	Орташа
Адсорбция	Жоғары	Төмен	Төмен	Зерттеу	Промышленный	Төмен
Дистилляция	Жоғары	Орташа	Төмен	Толық	Промышленный	Жоғары



Сурет 9.6 Газбен үрлеу кезіндегі қайта айналым блок-сұлбасы



Сурет 9.7 Ферменттік сорпадан бутанолды адсорбциялау [77].

Тізбектер, бутанол оңай сіңірілетін, кремний диоксиді сияқты, гидрофобты адсорбенттермен толтырылады. Зерттеушілер, кейбір цеолиттер сонымен қатар бутанол адсорбциясына үлес қосуы мүмкін екенін көрсетті [71]. Тізбектер бутанолды адсорбциялағаннан кейін, температураны шамамен 200 ° С-қа дейін көтере отырып, десорбциялауға болады [72].

Бұл тәсіл, қарапайым дистиляцияға қарағанда, оның жұмысы үшін ферменттік сорпаға небәрі 8,2 мДж/кг бутанол талап етілетіндіктен, едәуір тиімді, ал дистилляция кезінде дұрыс жұмыс үшін ең аз дегенде 73,3 мДж/кг бутанолдың қатысуы талап етіледі.

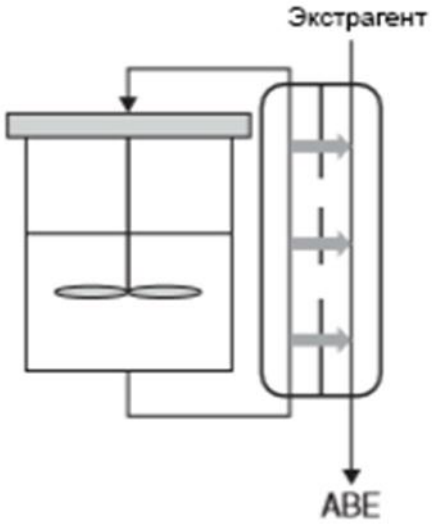
9.6.3 Сұйықтық арқылы сұйық экстракциялау (перстракция)

Сұйықтық арқылы сұйық экстракциялау бутанолды өндірудегі ең жақсы әдістердің бірі болып саналады. Бұл тәсіл химилялық үлестіру коэффициенттеріндегі айырмашылықтарды пайдаланады. Бутанол ферментті сорпаға қарағанда (сулы сорпа) экстрагентте еритін болғандықтан (органикалық кезең), ол экстрагентте таңдаулы түрде шоғырланған [6]. Әдетте қолданылатын екі экстрагенттер олеил спирті мен н-деканол болып табылады. Бұл экстрагенттер дақылдармен C. beijerinckii BA101 и C. acetobutylicum сәйкесінше ферменттеу процесінде пайдаланылады [73].

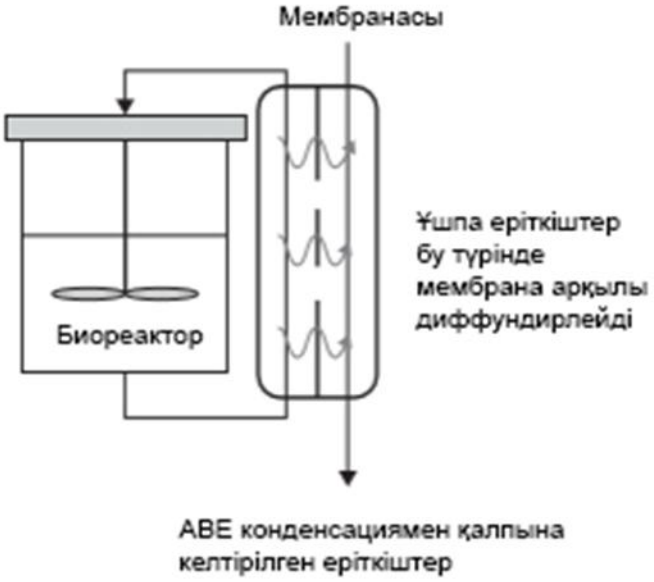
Сондай-ақ, сұйықтық арқылы сұйықтық экстракциялау жасушалар мен эмульсияның қалыптасуы үшін экстрагенттің уыттылығына байланысты кейбір кемшіліктерге ұшырайды. Алайда, бұл мәселені ферменттеу сорпасы мен экстрагентті мембрана көмегімен бөлу арқылы жеңуге болады, ол екі араласпайтын фазалар арасында беткі аймақты қамтамасыз етеді (Сурет 9.8). Сұйықтық арқылы сұйық экстракция процессі мембрананың қатысуымен жүзеге асырылғанда, ол «перстракция» деп аталады [46].

9.6.4 Первапорация

Первапорация мембраналық бөлу процесі болып табылады, ол ферменттеу сорпасынан ұшпа қосылыстарды іріктеп алуға мүмкіндік береді. Бұл процессте мембрана ашыту сорпасымен байланыста болады, ал ұшпа еріткіштер конденсация арқылы қалпына келетін, мембрана арқылы булар ретінде таралады (Сурет 9.9). Қайта өңдеу процесін қатты және сұйық мембраналарда қолдануға болады. Олеил спирті бар сұйық мембрана, мезгілді әрекеттегі реактор мен толықтырғыш реакторлардағы сұйықтық ортада ең жақсы мембрана екендігі көрсетілді [74].



Сурет 9.8 Перстракция жүйесімен біріктірілген ферментативті реактор [6].

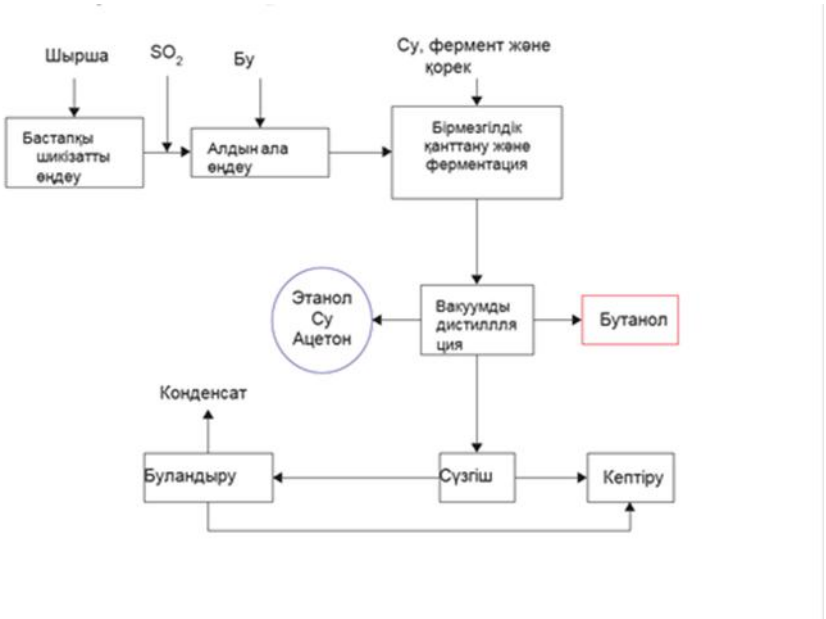


Сурет 9.9 Первапорация жүйесімен біріктірілген, ферментациялау реакторы [6].

Бұл мембрана қатты силиконды резеңке мембранамен салыстырғанда өте жоғары ерекшелікке ие. Силиконды резеңке мембраналарының селективтігін арттыру үшін, Куреши және біріккен авторлар, 2,2 есе жақсартылған селективтігі бар, 1-кремнийлі-силикалиттен композиттік мембрананы синтездеді [75]. Первапорация жүйесімен біріктірілген, үздіксіз ферменттеу кезіндегі еріткіштің өнімділігі, ионды сұйық полидиметилсилоксанмен ультрафильтрациялық мембрана көмегімен жоғарылауы мүмкін [76].

9.6.5 Вакуумды дистилляция

Вакуумды дистиляцияның негізгі идеясы ректификациялық тізбектердегі қысымды төмендету болып табылады, төменгі қысым төменқайнау температурасына әкеледі, сондықтан кез келген компоненттің қайнауына аз энергия талап етіледі [77]. Вакуумды айдау қондырғысы әдеттегі қарапайым айдау қондырғысынан ерекшеленбеуі керек. Жалғыз айырмашылығы, тізбектегі қысымды қандай да бір түрде бақылау. Ацетон-бутанол-спиртті ашыту процесінде вакуумды дистилляцияның жүзеге асуға тиістігін көрсететін ағымдар сұлбасы 9.10 суретте көрсетілген.



Сурет 9.10 Ацетон-бутанол-спиртті ашыту процесін көрсететін, жеңілдетілген блок-сұлба [77].

9.7 Келешектегі мүмкіншіліктер

Бутанол биоотын ретінде үлкен үміттер береді; дегенмен, биобутанол процесін экономикалық жағынан бәсекеге қабілетті болуы үшін, одан әрі жетілдіру қажет. Негізгі назарды бутанолға төзімділігі жоғары организмдер өңдеу саласына, соңғы өнімнің өзіндік ерекшелігі бар, субстратты алдын ала тиімді өңдеу және өнімді алу әдістеріне аудару керек. Кейінгі 30 жылда ацетон-бутанол-спиртті ашыту туралы, түрлі модификациялармен жүргізілген, көптеген хабарламалар болды. Осы өзгерістердің жиынтығы бутанол өндірісінде едәуір ілгерілеушілікке қол жеткізді. Биопроцестің жалпы бәсекеге қабілеттілігі штаммның өнімділігіне байланысты, осы себепті, бутанол өндірісін ұлғайту үшін табысты метоболиттік инженерия шешуші рөл атқарады. Метаболиттер ағымын оңтайландыру арқылы нақты және көлемді өнімділік көбеюі мүмкін. Бұл мақсатқа, геномда метаболиттік ағындарды талдау және омиктерді зерттеу көмегімен жобалануға тиіс, мақсатты гендерді анықтау арқылы қол жеткізуге болады [57]. C. beijerinckii үшін де, және C. acetobutylicum үшін де толық геномдық тізбегі бар, онда клостридий геном масштабында метоболиттік желісін құру – бұл уақыт пен ақша мәселесі. Сондай-ақ, гендердің нокаут модельдері метаболиттік желілер көмегімен геном масштабында, манипуляция үшін қажет, комбинаторлық мақсатты гендерді анықтау үшін дайындалуы мүмкін. Метаболиттік инженерияның, геном селекциясы сияқты, тағы бір құралын, бутанол өндірісін күшейтуге қатысатын, C. beijerinckii BA101 геномын және оның бас штаммын beijerinckii NCIMB 8052, мутантты гендерді C. beijerinckii BA101 анықтау мотивімен салыстыру үшін пайдалануға болады. Бұл білім бутанол өндірісін одан әрі арттыру үшін қолданылуы мүмкін [78]. Сол сияқты, мақсатты гендер мен метаболитті жолдарды тану үшін, манипуляциялауға қажетті, транскриптом және протеом бейіндерін талдау әр түрлі қоршаған орта жағдайларында да орындалуы мүмкін. Метаболиттік инженерияға қосымша, зерттеу үшін көптеген мүмкіндіктер бар. Бутанол өндірісін ұлғайту және бутанолға төзімділік мақсатында, түрлі транскрипциялық факторлар, шаперондар, ақуыздар жасалуы мүмкін. Сонымен қатар бутанол өндіру үшін ферменттеу процесін келесі процесстермен біріктіру арқылы тиімді процеске қол жеткізе алады. Метаболиттік инженерия саласындағы ағымдағы зерттеулер, микробтық технология, биопроцесстер, кейінгі өңдеу және жүйелердің биологиясы, сөзсіз, бутанол өндірісін биологиялық негізде жақын арада экономикалық тұрғыдан қолайлы процесс жасайды.

Пайдаланылған әдебиеттер

S.E. David and S.A. Morton III, Separation Science and Technology, Vol. 43, p. 2460, 2008.
Y.L. Lin and H.P. Blaschek, Applied Environmental Microbiology, Vol. 45, p. 996, 1983.
P. Dürre, Annals of the New York Academy of Science, Vol. 1125, p. 353, 2008.
P. Dürre, Applied Microbiology and Biotechnology, Vol. 49, p. 639, 1998.
L. Gholizadeh, "Enhanced butanol production by free and immobilized Clostridium sp. cells using butyric acid as co-substrate" (Report), University of Boras, 2009.
S.Y. Lee, J.H. Park, S.H. Jang, L.K. Nielsen, J. Kim, and K.S. Jung, Biotechnology and Bioengineering, Vol. 101(2), p. 209, 2008.
S. Atsumi, T. Hanai, and J.C. Liao, Nature, Vol. 451, p. 86, 2008.
P. Dürre, Biotechnology Journal; Vol. 2, p. 1525, 2007.
Shang-Tian Yang, Methods for Producing Butanol. Patent: US 20080248540A1, 2008.
G.K. Donaldson, L.L. Huang, L.A. Maggio-Hall, V. Nagarajan, C.E. Nakamura, and W. Suh, Fermentative production of four carbon alcohols. International Patent WO2007/041269, 2007.
M. Kirschner, n-Butanol, Chemical Market Reporter ABI/INFORM Global, p. 42, 2006.

H. Weber, and J. Falbe, Industrial and Engineering Chemistry Research, Vol. 62(4), p. 33, 1970.
J. Falbe, Carbon Monoxide in Organic Synthesis. Berlin-Heidelberg-New York; Springer Verlag, 1970.
M. Bochman, F.A. Cotton, C.A. Murillo, and G. Wilkinson, Advanced inorganic chemistry. USA: John Wiley & Sons, Inc, 1999.
L.P. Wackett, Current Opinion in Chemical Biology, Vol. 12, p. 187, 2008.
W. Swodenk, Chemie-Ingenieur-Technik, Vol. 55, p. 683, 1983.
V.V. Zverlov, O. Berezina, G.A. Velikodvorskaya, and W.H. Schwarz, Applied Microbiology and Biotechnology, Vol. 71, p. 587, 2006.
D.T. Jones, and D.R. Woods. Microbiology Review. Vol. 50, p. 484, 1986.
T.C. Ezeji, N. Qureshi, P. Karcher, and H.P. Blaschek, "Production of butanol from corn", In: Minteer S (ed) Alcoholic fuels. Taylor and Francis Group, LLC, CRC Press, Boca Raton, pp. 99–122, 2006.
C. L. Gabriel, Industrial and Engineering Chemistry Research, Vol. 20, p. 1063,
1928.
C. L. Gabriel, and F.M. Crawford, Industrial and Engineering Chemistry Research,
Vol. 22, p. 1163–1165, 1930.
J. H. Hastings, "Acetone-butyl alcohol fermentation", In A. H. Rose (ed.), Economic microbiology, Primary products of metabolism. Academic Press, Inc., New York. Vol. 2, pp. 31–45, 1978.
J. H. Hastings, Advances in Applied Microbiology, Academic Press, Inc.,
New York. Vol. 14, p. 1 1971.
D. Ross, Progress in Industrial Microbiology, Vol. 3, p. 73, 1961.
M. J. Spivey, Process Biochemistry, Vol. 13, p. 2–5, 1978.
P. M. Robson and D.T. Jones, "Production of acetone butanol by industrial fer- mentation", In 0. Chaude and G. Durand (ed.), Industrielle et Biotechnologie. Production d'intermediares industriels par culture anaerobie. Societe Francaise de Microbiologie, Paris, pp. 169–214. 1982.
A. H. Rose, Industrial microbiology, Butterworths, London, p. 160–166, 1961.
P. Rogers, Advanced Applied Microbiology, Vol. 31, p. 1, 1986.
A.J. Francis, C.J. Dodge, F. Lu, G.P. Halada, and C.R. Clayton, Environmental Science Technology, Vol. 28, p. 636, 1994.
J.C. Spain, Annual Review of Microbiology, Vol. 49, p. 523, 1995.
Jan et al. in chapter 2 Nigel 1989.
F. Monot, J.R. Martin, H. Petitdemange, and R. Gay, Applied Environmental Microbiology, Vol. 44, p. 1318, 1982.
P. Dürre, "Sporulation I clostridia", In: P. Dürre, (ed.). Handbook on clostridia. Boca Raton: CRC Press. pp. 659–699, 2005.
24. H. Biebl, Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology, Vol. 27, p. 18, 2001.
H. A. George, and J.S. Chen, Applied Environmental Microbiology, Vol. 46, p. 321, 1983.
M. Gottwald, H. Hippe, and G. Gottschalk, Applied Environmental Microbiology,
Vol. 48, p. 573, 1984.

M.G.N. Hartmanis, and S. Gatenbeck, Applied Microbiology and Biotechnology, Vol. 47, p. 1277, 1984.
C. Paredes, K.V. Alsaker, and E.T. Papoutsakis, Nature Review, Vol. 3, p. 969, 2005.

P. Dürre, A. Kuhn, M. Gottwald, and G. Gottschalk, Applied Microbiology and Biotechnology, Vol. 26, p. 268, 1987.
H. Bahl, H. Muller, H. Behrens, H. Joseph, and F. Narberhaus, FEMS Microbiology Review, Vol. 7, p. 341, 1995.
L. Sullivan, and G.N. Bennett, Journal of Industrial Microbiologyand Biotechnology, Vol. 33, p. 298, 2006.
L.M. Harris, N.E. Welker, and E.T. Papoutsakis, Journal of Bacteriology, Vol. 184, p. 3586, 2002.
M.C. Scotcher, and G.N. Bennett, Journal of Bacteriology, Vol. 187, p. 1930, 2005.
T.C. Ezeji, N. Qureshi, and H.P Blaschek, Current Opinions in Biotechnology, Vol. 18, p. 220, 2007.
N. Qureshi, T.C. Ezeji, J. Ebener, B.S. Dien, M.A. Cotta, and H.P. Blaschek,
Bioresource Technology, Vol. 99, p. 5915, 2008.
N. Qureshi, B.C. Saha, B. Dien, R.E. Hector, and M.E. Cotta, Biomass and Bioenergy, Vol. 34, p. 559, 2010.
N. Qureshi, T.C. Ezeji, J. Ebener, B.S. Dien, M.A. Cotta, and H.P. Blaschek,
Bioresource Technology, Vol. 99, p. 5915, 2008.
N. Qureshi, B.C. Saha, R.E. Hector, B. Dien, S. Hughes, Liu Siqing, Iten Loren,
M.J. Bowman, G. Sarath, and M.A. Cotta, Biomass and Bioenergy, Vol. 34, p. 566, 2010.
T.C. Ezeji, N. Qureshi, and H.P. Blaschek, "Industrially relevant fermen- tations", In: Dürre P, editor. Handbook on clostridia. Boca Raton: CRC Press. pp. 797–812, 2005.
5. T.C. Ezeji, N. Qureshi, and H.P. Blaschek, Applied Microbiology and Biotechnology. Vol. 63(6), p. 653, 2004.
Yang, Shang-Tian, Extractive Fermentation Using Convoluted Fibrous Bed Bioreactor. The Ohio State University Research Foundation, assignee, Patent 5,563,069, 1996.
P. Pierrot, M. Fick, and J.M. Engasser, Biotechnology Letters, Vol. 8, p. 253, 1986.
F. Lipnizki, S. Hausmanns, G. Laufenberg, R. Field, and B. Kunz, Chemical Engineering Technology, Vol. 23, p. 569, 2000.
L.K. Bowles, and W.L. Ellefson, Applied Environmental Microbiology, Vol. 50, p. 1165, 1985.
N. Qureshi, and H.P. Blaschek, Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology, Vol. 27, p. 287, 2001.
H. Lyanage, M. Young, and E.R. Kashket, Journal of Molecular Microbiology and Biotechnology, Vol. 2, p. 87, 2000.
S.Y. Lee, D.Y. Lee, and T.Y. Kim, Trends in Biotechnology, Vol. 23, p. 349, 2005.
L.D. Mermelstein, N.E. Welker, G.N. Bennett, and E.T. Papoutsakis, Bio/ Technology, Vol. 10, p. 190, 1992.
S.Y. Lee, L.D. Mermelstein, and ET. Papoutsakis, FEMS Microbiology Letters, Vol. 108, p. 319, 1993.
R.V. Nair, E.M. Green, D.E. Watson, G.N. Bennett, and E.T. Papoutsakis, Journal of Bacteriology, Vol. 181, p. 319, 1999.
J.T. Heap, O.J. Pennington, S.T. Cartman, G.P. Carter, and N.P. Minton, Journal of Microbiology Methods, Vol. 70, p. 452, 2007.
L.D. Mermelstein, E.T. Papoutsakis, D.J. Petersen, and G.N. Bennett,
Biotechnology and Bioengineering, Vol. 42, p. 1053, 1993.

E.M. Green, Z.L. Boynton, L.M. Harris, F.B. Rudolph, E.T. Papoutsakis, and
G.N. Bennett Microbiology (UK), том 142, стр. 2079, 1996.
C. Tomas, J. Beamish, and E.T. Papoutsakis, Journal of Bacteriology, том 186, стр. 2006, 2004.
C.A. Tomas, N.E. Welker, and E.T. Papoutsakis, Applied Environmental Microbiology, Vol. 69, p. 4951, 2003.
E.T. Papoutsakis, Biotechnology and Bioengineering, том 26, стр. 174, 1984.
S. Atsumi, A.F. Cann, M.R. Connor, C.R. Shen, K.M. Smith, M.P. Brynildsen,
K.J.Y. Chou, T. Hanai, and J.C. Liao, Metabolic Engineering, том 10, стр. 1016, 2007.
G.K. Donaldson, L.L. Huang, L.A. Maggio-Hall, V. Nagarajan, C.E. Nakamura, and W. Suh, Fermentative production of four carbon alcohols. International Patent WO2007/041269, 2007.
T.C. Ezeji, N. Qureshi, and H.P. Blaschek, World Journal of Microbiology and Biotechnology, Vol. 19, p. 595, 2003.
N. Qureshi, and H.P. Blaschek, Renewable Energy; том 22, стр. 557, 2001.
A. Oudshoorn, L.A.M. van der Wielen, and A.J.J. Straatho, Biochemical Engineering Journal, том 48, стр. 99, 2009.

E. Larsson, M. Max-Hansen, A. Pålsson, and R. Studeny, “A feasibility study on conversion of an ethanol plant to a butanol plant”, 2008.
C. Thirmal and Y. Dahman, The Canadian Journal of Chemical Engineering; Vol. 90, p. 745, 2012.
M. Matsumura, H. Kataoka, M. Sueki, and K. Araki, Bioprocess Engineering, Vol. 3, p. 93, 1988.
N. Qureshi, H.P. Blaschek, Biotechnology Progress, Vol. 15, p. 594, 1999.
P. Iza´k, K. Schwarz, W. Ruth, H. Bahl, and U. Kragl, Applied Microbiology and Biotechnology, Vol. 78, p. 597, 2008.
S. Dahlbom, H. Landgren, and P. Fransson, “Alternatives for Bio-Butanol Production”. Feasibility study presented to Statoil, 2011.
J. Ohnishi, S. Mitsuhashi, M. Hayashi, S. Ando, H. Yokoi, K. Ochiai, и
M. Ikeda, Applied Microbiology and Biotechnology, том 58, стр. 217, 2002.
D. Ramey and S.-T. Yang, “Production of Butyric Acid and Butanol from Biomass-Final Report”. U.S. Department of Energy, Morgantown, West Virginia, 2004.
K. Melzoch, P. Patáková, M. Linhová, J. Lipovský, P. Fribert, M.S.S. Toure,
M. Rychtera, M.Pospíšil and G. Šebor “Experiences in the production and use of butanol as biofuel”. Institute of Chemical Technology Prague, Prague 6, Czech Republic, 2010.

10 Түрлі көздерден алынатын биодизель өндірісі

Комал Саксена1, Авинаш Кумар Шарма1, Лалит Агравал2
және Ашиш Дип Гупта,1*
1Биотехнология департаменті, Биомедициналық білім беру және зерттеулер институты, Мангалаятан университеті, Алигарх, 202 145, Уттар-Прадеш, Үндістан. 2CSIR - Ұлттық ботаника зерттеу институты, Рана Пратап Марг, Лакнау, 226 001, Уттар-Прадеш, Үндістан.

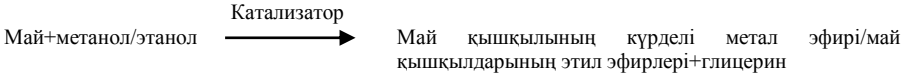
Қысқаша мазмұны

Біз қазылған отын шоғырларының сарқылуы қазіргі заманғы отынның баламалы түрлерін жедел іздестіруге алып келгенін білеміз. Биоотын, әсіресе биодизель, мүмкін шешім болуы мүмкін. Биодизельді өсімдіктерден, микроағзалардан, саңырауқұлақтардан, сұйық қалдықтардан, микробалдырлардан және т.б. алуға болады, бірақ бұл көздердің бір немесе бірнеше кедергілері бар. Дегенмен, микробалдырлар биодизель өндірісі үшін жақсы көз ретінде әрекет ете алады, себебі бұл жердің отынмен қайшылығына әкеп соқпайды. Бұл тарау, негізінен, биодизель өндірісінің көздеріне, биодизель өндірісінің үрдістеріне, катализге және биодизель өндірісіне әсер ететін факторларға негізделген. Дизельді қозғалтқыштарда биодизельді жақсы пайдалану үшін, біз биодизель өндірісін өнеркәсіптік ауқымда жылжыту үшін дәстүрлі дизельді қозғалтқыштарға техникалық модификацияларды қосуымыз керек.

Түйінді сөздер: биодизельді шикізат, биодизель өндірісі, биоотын, гомогенді катализаторлар, гетерогенді катализаторлар.

10.1 Кіріспе

Қазбалы отын қорының сарқылуына, шикі мұнай бағасының өсуіне, елдердегі саяси тұрақсыздыққа және қоршаған ортаға CO_2 шығарындыларының сарқылуына байланысты экологиялық тұрақты, жаңартылатын, шығарындылардың төмен деңгейіне, көлік жүйелері үшін және басқа мақсаттарға уытты емес, үнемді, экологиялық тұрақты және көміртекті-бейтарап отынға қажеттілік бар. Бұл тарауда биодизель өндірісінің көзі қазбалы отынға сұранысты қанағаттандыруға қабілетті көз болуы тиіс екендігін ескере отырып, дизель отынын ауыстыруға қабілетті қазіргі және болашақ отын түрлерінің толық сипаттамасы қаралды [1]. -4].



Сурет 10.1 Биодизель өндірісіне арналған тансэстерификация реакциясы

Бұл тарауда биодизель өндірісінің көзі қазбалы отынға сұранысты қанағаттандыруға қабілетті көз болуы тиіс екендігін ескере отырып, дизель отынын ауыстыруға қабілетті қазіргі және болашақ отын түрлерінің толық сипаттамасы қаралды [1-4].

Биодизель өнеркәсіптік көлемдегі биоотынның бір түрі болып табылады. Майды спиртпен (метилді немесе этил) каталитикалық трансэстерификациялау мөлдір кәріптас-сары сұйықтықты білдіретін биодизельді отынды, атап айтқанда май қышқылдарының моноалкилді эфирін (МҚМЭ) немесе майлы қышқылдың этил эфирін (МҚЭЭ) береді (сур. 10.1) [1, 2, 5]. Липопротеиндер профилі негізінен пальмитин қышқылы, стеарин қышқылы және олеин қышқылы, линол қышқылы және линол қышқылы сияқты қанықпаған май қышқылдарынан тұрады [6-10]. МҚМЭ липопротеиндердің профилі этилпальмитаттан, этилолеаттан, этилмиристаттан және этилпальмитидаттан тұрады [3, 4].

Биодизель тиісінше метанол/этанолдың қатысуымен майда бар триацилглицериндердің трансэстерификациясы алынған май қышқылдарының метил эфирлері/май қышқылдарының этил эфирлері ретінде айқындалуы мүмкін.

10.2 Түрлі көздерден биодизель өндірісі

Биодизель өндірісінің маңызды көзі соя майы, рапс майы, пальма майы, жүгері майы, мал майы, жеуге жарамсыз майлы дақылдар және пайдаланылған тағамдық өсімдік майы болып табылады. Тағамдық емес майлар, жануарлар майлары, пайдаланылған тағамдық май және биодизель өндіру үшін өсімдік майларын қайта өңдеудің жанама өнімдері сияқты арзан шикізатты пайдалану шығындардың төмендеуіне әкелуі мүмкін [11, 12]. Дегенмен, көптеген себептер бойынша түрлі балдырлар биодизель өндірісі үшін қолайлы көз болды [11]. Төменде әр түрлі көздерден алынған биодизель өндірісінің толық сипаттамасы келтірілген.

10.2.1 Өсімдіктерден биодизель өндіру

Биодизель өндіру үшін пайдаланылуы мүмкін 350-ге жуық дақылдар белгілі. Алайда күнбағыс майы, сафлор майы, соя майы, мақта майы, рапс майы және жержаңғақ майы әлеуетті көздер болып табылады, өйткені олар дизельді қозғалтқыштарда өзгеріссіз пайдаланылуы мүмкін. Белгілі бір елде биодизель өндіру үшін пайдаланылатын әртүрлі өсімдік көздері осы елде өсірілген өсімдік көздерінен өндірілген өсімдік майының болуына және құнына байланысты [7]. Алайда, тағамдық майларды биодизель өндірісі үшін шикізат ретінде пайдалану өте қымбат және сондықтан коммерцияландыру мүмкін емес [13].

Mathuca indica, Shorea robusta, Pongamia glabra, Mesua spp сияқты тағамдық емес майлар., Mallotus philillines, Garcinea indica, Jatropha curcas, Salvadova spp., Nicotiana tabacum, күріш кебек майы, Azadirachta indica,Hevea brasiliensis және кастор майы биодизель өндіру үшін көрнекті көздер болып табылады. Jatropha curcas майы Үндістан үшін қолайлы шикізат болып табылады [14, 15]. Бұл өсімдік қолайсыз жағдайларда да жақсы дамуы мүмкін. Сондықтан оны аз құнарлы топырақтарда өсіреді, бірақ осы өсімдіктен алынған тұқымдар саны өте аз [16, 17]. Jatropha curcas май қышқылдарының профилі қаныққан және қанықпаған май қышқылдарынан тұрады. Қанықпаған май қышқылдары-негізінен пальмитин қышқылы (14,2%), стеарин қышқылы (7,0%), ал қанықпаған май қышқылдары - негізінен олеин қышқылы (44,7%) және линол қышқылы (32,8%) [6, 7, 8, 9]. Pongamia pinnata қауырсынды понгамиясы аз текті жерлерде тез өсе алады және олеин қышқылынан (51,8%), линол қышқылынан (17,7%), пальмитин қышқылынан (10,2%), стеарин қышқылынан (7,0%) және линолен қышқылынан (3,6%) тұрады [10].

10.2.2 Бактериялардың көмегімен биодизель өндірісі

Биодизель өндірісінің болашақ тәсілі-микродизель ретінде белгілі бактериялардан жасалған өндіріс [18, 19]. МЭЖК Zymomonas mobilis-тен этанол өндіретін гендермен генетикалық дамыған Escherichia coli ішек таяқшасының көмегімен алынуы мүмкін. Бұл әртүрлі метаболикалық жолдарда ферменттерді өзгерту арқылы алынған май қышқылдарының санын арттырады. Мысалы, май қышқылдарының жоғары мөлшерін ішек таяқшасында ацил-КоА, әр текті экспрессиясымен E.Coli, ацил-КоА-дегидрогеназды кодтайтын fadE делециясымен, аса экспрессиямен тиоэстераз және fadD-ді ішек таяқшасында Saccharomyces cerevisiae сахаромицеттерінен E.Coli әр текті енгізу арқылы алады [4].

10.2.3 Саңырауқұлақтардан биодизель өндіру

Кейбір саңырауқұлақ және майлы ашытқылар өз жасушаларында липидтердің 20% - дан артық жинай алады, атап айтқанда Yarrowia spp., Candida spp., Rhodotorulla spp., Rhodosporidium spp., Cryptoccus spp., Trichosporon spp. және Lipomyces spp. Ашытқылардың бұл түрлері липидтерді өндіру үшін ауылшаруашылық қалдықтарын пайдалануға қабілетті. Майлы саңырауқұлақтардың бір жасушасында жиналған липидтердің май қышқылдарының профилі негізінен пальмитин қышқылы (18,51%), олеин қышқылы (67,29%), миристин қышқылы (1,11%), стеарин қышқылы (1,25%) және линол қышқылынан (4,76%) тұрады, бұл биодизель өндірісі үшін пайдаланылатын өсімдік шикізатының майына өте ұқсас. Олардың ішінде Rhodotorulla 110 глюкозаны көміртектің жалғыз көзі ретінде, ашытқы сығындысы мен аммоний сульфатын липидтердің жоғары мөлшерін алу үшін азот көзі ретінде пайдаланады. Күріш кебектері осы ашытқы жасушаларында липидтерді жинақтау үшін пайдалануға болатын көміртектің ең жақсы көзі болса да, көміртегі көздері ретінде пайдаланылуы мүмкін басқа да көздер глюкоза, сахароза, лактоза және еритін крахмал болып табылады [3, 20].

Y. lipolytica-биодизель өндіру үшін модельді майлы ашытқылар. Олар глюкозада және өсімдік майы мен жұмыс істеген мотор майы сияқты қымбат емес қалдықтарда өсіріледі. Y. lipolytica NCIM 3589 глюкозаны көміртегі көзі ретінде пайдаланған кезде липид/биомассаның ең жоғары коэффициентін көрсетеді, ал өңделген аспаздық майды пайдалану қаныққан май қышқылдарының, сондай-ақ осы ашытқыларда моноқанықпаған май қышқылдарының жоғары жиналуына әкеледі [3]. Саңырауқұлақтарда бір жасушалы майдың жиналуы пальмитин (C16: 0), стеарин (C18: 0) және олеин (C18: 1) қышқылдары сияқты қаныққан және моноқанықпаған май қышқылдарының көп мөлшерін қамтиды. Saccharomyces cerevisiae және Pichia Conditionitis сияқты ашытқылар және Aspergillus niger және Trichoderma reesei сияқты саңырауқұлақтар лигноцеллюлоза биомассасының гидролизатын өзінің биомассасында липидтерді жинақтау үшін пайдаланады. Aspergillus terreus IBB M1-де бір жасушалы майдың жинақталуы туралы хабарланған. Бұл саңырауқұлақтың құрамында лигноцеллюлоза биомассасы бар. Көміртектің басқа да көздері қант қамысы, жүзім жотасы, жержаңғақ қабығы, ірімшік сарысуы және глюкоза болуы мүмкін. Глюкозаны пайдалану липидтердің жоғары жиналуына және биомассаның жоғары өсуіне алып келеді. S алынған балауыз эфирі бар ферменттердің синтездері. cerevisiae, Acinetobacter baylyi ADP1, Marinobacter hydrobonoclasticus DSM 8798, Rhodococcus opacus PD630, Musculus C57BL/6 және Psychrobacter arcticus 273-4, спирттер мен майлы қышқылдардан балауыздың күрделі эфирлерін синтездей алады. Тиоэфир биодизель ретінде пайдалануға болатын МЭЖК шығара алады. МЭЖК өндірісі ацетил-коэнзим А карбоксилазаның реттелуін арттырумен қосымша күшейтілуі мүмкін [22].

10.2.4 Сарқынды сулардан биоотын өндірісі

Сиыр майы құрамында биодизель өндіру үшін пайдаланылуы мүмкін жалпы майлы қышқылдардан 50% қаныққан май қышқылдары бар. Биодизель өндірісінің басқа арзан көзі - пайдаланылған тұрмыстық өңделген майлар (UDWO). Көптеген өсімдік майларының сияқты тұрмыстық өңделген майлармен проблема еркін майлы қышқылдың көп мөлшерде болып табылады, ол оны қайта этерификациялау реакциясын шектейді, өйткені тұрмыстық өңделген майлардан алынатын биодизельдің физикалық-химиялық қасиеттері қазіргі уақытта қолданылатын әлеуетті өсімдік шикізаттардағыдай дерлік. Қатты тұрмыстық қалдықтар, ауыл шаруашылық қалдықтары және өнеркәсіптік қалдықтар сияқты басқа да қалдықтар оларда көптеген қауіпті ластағыштардың болуына байланысты биодизель өндірісі үшін көздер ретінде пайдаланыла алмайды[23].

Биодизельді Mg/Ti әртүрлі молярлық арақатынасы бар TiO_2-MgO оксидтерінің қоспасын пайдаланып, золь-гель әдісімен алынған өңделген тағамдық өсімдік майынан шығаруға болады. Титанды қолданудың артықшылығы-ол магний оксидінің ақаулы торларында Mg иондарының орнына Ti иондарын ауыстыру арқылы каталитикалық тұрақтылықты жақсартады. Boettcherisca peregrine личинкалары қатты органикалық қалдықтарда өсе алады және биодизель өндірісі үшін пайдаланылуы мүмкін [13]. Hermetia Illucens және Chrysomya megacephala личинкалары шошқа қи және қоғамдық тамақтану кәсіпорындарының тағамдық қалдықтары сияқты органикалық қалдықтарда өсе алады, сондай-ақ биодизель өндірісі үшін пайдаланылуы мүмкін [13].

10.2.5 Микробалдырлардан биоотын өндірісі

Микробалдырлар жоғары өсу жылдамдығына және липидтердің жасушаішілік құрамының жоғары болуына байланысты биодизель өндірісінің тұрақты және перспективалы көзі болды [23]. Микробалдырларды биодизель өндіру үшін неғұрлым қолайлы көз ретінде таңдаудың себептері оның жеңіл қолжетімділігі, дәстүрлі шикізатпен салыстырғанда мұнайдың неғұрлым жоғары шығуы, сондай-ақ ол "жер немесе отын" қарама-қайшылығының қолайлы шешімін қамтамасыз етеді, өйткені оны ауыл шаруашылығы алқаптары мен ормандардан алыс өсіруге болады, сол арқылы экожүйе мен тамақтану тізбектеріне барынша аз зиян келтіреді. Микробалдырлар ағынды суларда, тұщы суларда, сондай-ақ теңіз суында өсе алады. Isochrysis zhangjiangensis [25] сарқынды суларда өседі, Chlorella pyrenoidosa күріш сабанының гидролизатында, Botryoccus spp., Botryococcus spp., Botryococcus spp. және Botryoccus spp. тұщы су тоғандарында өсе алады. Scenedesmus spp тағы бір тұщы су микробалдыры. LX1 өзінің биомассасында липидтердің көп мөлшерін жинауы мүмкін [26-29]. Биодизель өндірісінің басқа маңызды түрлеріне Nannochloropsis spp. [30] Scenedesmus obliquus SJTU-3, Chlorella pyrenoidosa SJTU-2 [31, 25] Chlorella vulgaris, Neochloris oleoabundans, Cylindrotheca closterium [32] Chlorococcum spp. [33] Dunaliella tertiolecta, Nannochloropsis oculata и Dunaliella salina

teodoresco жатады [34]. Dunaliella salina theodoresco түрі-өнеркәсіптік тұрғыдан ең маңызды жасыл галофитті микробалдырлар, өйткені ол β- каротинді үлкен мөлшерде өндіре алады. Сондықтан бұл микробалдырлар биоотын өндірісі үшін перспективалы шикізат ретінде пайдаланылуы мүмкін [34].

10.3 Биоотын өндірісінің әртүрлі үрдістері

10.3.1 Трансэстерификация

Бұл әртүрлі көздерден биодизель өндірудің ең жиі қолданылатын тәсілі, себебі қондырғылардан алынған май мұнай дизель отынына қарағанда 10-20 есе көп тұтқырлыққа ие. Трансэстерификация биодизель майының тұтқырлығын төмендететін маңызды кезең болып табылады. Бұл биодизель майында болатын триглицеридтердің спиртпен (метанол/этанол), май қышқылдарының метил эфирлерінің/май қышқылдарының этил эфирлерінің және глицериннің әртүрлі катализаторлардың көмегімен өзара әрекеттесу үрдісі [7, 35-37]. Бұл ретте триглицеридтер біртіндеп диглицеридтерге, моноглицеридтерге және глицеринге айналады. Әр сатыда күрделі алкил эфирі жанама өнім ретінде құрылады. Әртүрлі көздерден биодизель өндіру кезінде глицерин негізгі жанама өнім ретінде алынуы мүмкін [1, 2, 5].

Егер шикізатта май қышқылдарының жоғары құрамы анықталса, онда майдағы бос май қышқылдарының құрамын 1% - дан төмен деңгейге дейін төмендету үшін трансэстерификацияның екі сатылы үрдісі маңызды. Мысалы, Madhuca indica майы, онда 20% май қышқылдары бар [42, 43]. Бастапқы мұнай майының екі сатылы катализінде бірінші кезең - майды алдын ала өңдеу-еркін май қышқылдарының құрамын төмендету мақсатында жүргізіледі, ал екінші кезеңде трансэстерификация жүргізіледі [15]. Бұл әдіс арқылы Madhuca Indica МҚС майының жоғары қысу деңгейі каталитикалық трансэстерификацияның екі сатылы үрдісін пайдалана отырып 1% - дан кем төмендетілуі мүмкін [15]. Бастапқы шикізат майы, метанол/этанол және МҚЭМ трансэстерификация кезінде жартылай араласатын екі фаза болып табылады: метанол/этанол және май фазасы [41, 44]. Трансэстерификация өнімдерінің нәтижелері негізінде екі фазалы жүйе өнім болып табылатын МҚЭМ байытылған фазаны және глицеринмен байытылған фазаны құрайды, ол негізгі жанама өнім болып табылады [41, 44].

10.3.1.1 Трансэстерификацияға қатысатын катализ түрлері

Катализаторлар типтерінің арасындағы таңдау шикізаттағы бос май қышқылдарының мөлшеріне байланысты [45]. Оларды келесі санаттар бойынша топтастыруға болады.

Қышқылдармен гомогенді катализ және негізгі катализ

Бұл әдіс трансэстерификация реакциялары кезінде кеңінен қолданылады, бірақ негізгі катализ трансэстерификация үшін қолайлы болып табылады. Гомогенді негізгі катализде трансэстерификация реакциялары үшін KOH, NaOH және натрий метоксиді және калий метоксиді сияқты сілтілі металдардың алкоксиді қолданылады [35-37, 43, 46]. Қышқыл және негізінен катализдегі реакция өте ұқсас болғанымен, олар реакция температурасының диапазоны бойынша ерекшеленеді. Негізгі катализ арқылы трансэстерификация реакциясы 25–тен-125-ге дейінгі температура аралығында тиімді жүреді [35-37, 46], ал қышқыл катализде трансэстерификация 55 C - 80 C аралығында жүреді [47-49].

Негізгі катализ сапонификацияға әкелетін жағымсыз реакциядан зардап шегеді. Бұл катализатордың бос майлы қышқылдары бар реакциясы нәтижесінде пайда болады. Кейде сапонификациямен қатар, эмульсия пайда болады, ол өнімнің аз бөлінуіне және тазалануына және тазартылған биодизельдің аз мөлшеріне әкеледі [24]. Бұл мәселені шешу үшін күкірт және фосфор қышқылын пайдалану арқылы екі сатылы қышқыл катализ, сондай-ақ NaOH, KOH және $NaOCH_3$ арқылы екі сатылы негізгі катализ қажет. Гомогенді каталитикалық трансэстерификация жүргізу кезінде алынған глицериннің сапасы төмен, бұл өнім мен жанама өнімдерді өндіру мен тазартудың өзіндік құнын арттырады. Шикізаттың бірнеше түрі негізінен гомогенді катализде пайдаланылуы мүмкін емес. Сонымен қатар, NaOH және KOH сияқты негізгі гомогенді катализаторлар табиғатта гигроскопиялық болып табылады және қоршаған ортаның зиянды әсеріне ықпал етеді [45].

Гетерогенді катализ

Гетерогенді катализаторлардың жоғары белсенділігі, таңдау қабілеті және суға төзімділігі бар, бірақ бұл қасиеттер пайдаланылатын катализатордағы белсенді қышқылдық немесе негізгі учаскелердің саны мен күштеріне ғана байланысты. Бұл тиімді, өйткені рециркуляцияны қамтамасыз етеді және осылайша катализаторларды қайта пайдалануға мүмкіндік береді. Гетерогенді катализде

қатты гидроталькит Mg-Al жұмсақ реакция жағдайында ең жақсы белсенділік танытады. Алайда, бұл катализатор май қышқылының метил эфирінің фазасынан сілтілі катиондарды жуудан тұрақты емес. Төменде биодизель өндірісі үшін өнеркәсіпте қолданылатын гетерогенді катализаторлар келтірілген.

Гетерогенді катализаторлардың түрлері 10.2. суретте көрсетілген. Al-Zn және Zr-La шпинелі гетерогенді катализаторлары тұрақтылықты сақтайтын және өте белсенді болып табылады. CaO сияқты сілтілі жер металының оксиді бірінші реакция циклі ішінде МҚМЭ шығуын 98% қамтамасыз ету қабілетіне байланысты ең кең қолданылатын катализатор болып табылады. CaO реакциялық қабілетін қосымша кальцинация температурасымен анықтайды. Жұмыртқа қабығының қалдықтарынан алынған CaO 17 цикл ішінде қайта пайдаланылуы мүмкін, ал Ca (3)/Ca $(C_3H7O_3)_2$ қайта пайдаланылғанда тіпті 20 циклден кейін шамамен 93% МҚМЭ береді. Сонымен қатар, Ca $(C_3H_7O_3)_2$/CaCO кем дегенде 5 цикл пайдаланылып шамамен 95% МҚМЭ береді [45].



Сурет 10.2 Өнеркәсіпте қолдану үшін пайдаланылатын гетерогенді катализаторлар.

Шығу тұрғысынан ең жақсы катализатор Nano-MgO болып табылады, ол МҚМЭ-нің 99% - ын қамтамасыз ете алады, бірақ оны қайта пайдалануға болмайды. Өнеркәсіпте қолданылатын катализатор SrO болып табылады, ол зертханалық жағдайларда кеңінен қолданылған. KOH-мен бірге белсендірілген көмірді пайдалану МҚМЭ шығысының 94% және реакция 3 циклі ішінде қайта пайдалану мүмкіндігін береді [45]. Диметилкарбонат Na2PEG99% МҚМЭ шығысын береді, бірақ ол қайта пайдалануға жатпайды. Басқалары құрама топтың оксидтері болып табылады - хлоралюминатты ионды сұйықтық, катализатор S-ZrO_2, ZrO_2, негізінде Al_2o_3, және мезо кеуекті кремний диоксидінің негізіндегі CaO. Гетерогенді катализ кезінде глицериннің жанама өнімін бөліп алу оңай, және ол триглицеридтердің биодизельге түрлендіру жылдамдығы төмен болса да сапасы жоғары.

Жоғары критикалық немесе докритикалық сұйықтықтарды пайдалану

Жоғары критикалық флюидтер - критикалық температурасы мен қысымынан жоғары болатын сұйықтар түрінде келетін заттар [7, 35-37, 46]. Өте критикалық метанолды пайдаланатын рапс майының катализі 35 C реакциясының температурасында майдың биодизельге түрлендіру жылдамдығына қатты әсер етеді [14]. Биодизель өндірісіндегі бұл тәсіл жоғары критикалық немесе клиникаға дейінгі метанолды пайдалана отырып SrO, CaO, ZnO, TiO_2 және ZrO_2 металл тотықты катализаторларының қатысуымен рапс майын трансэстерификациялау кезінде қолданылады. ZnO үшін ең жоғары каталитикалық белсенділікпен және ең аз ерумен бірге ең тиімді катализ болды, ал SrO және CaO тиісті оксидтердің метоксидтерге, атап айтқанда, стронций метоксиді және кальций метоксиді өзгеруіне байланысты ерудің жоғары дәрежесін көрсетеді [51]. Сол сияқты өнімдерде кальций оксидінің еруі байқалады, соя майы кері шыны метанолмен трансэстерияланады. Koh/Al_2O_3

және KOH/NaY қолданғанда катализаторлар ретінде калий шайылады. Зығыр майының трансэстерификациясы өте критикалық сұйықтықтарды, яғни метанол мен этанолды қамтиды. Сілтілі металдардың алкоксидтері мен гидроксидтері, мысалы, натрий метоксиді және калий метоксиді/натрий және калий гидроксидтері қышқыл катализаторларына қарағанда ең жақсы негізгі катализаторлар болып табылады [35-37, 46].

Биокатализ

Химиялық трансэстерификацияның әртүрлі кемшіліктеріне байланысты ферментативті трансэстерификацияда мақсат пайда болды. Бұл трансэстерификациялау үрдісі үшін иммобилизацияланған липазаны пайдалануды қамтитын ең көп таралған катализ. Иммобилизация биодизельдің қарапайым бөлінуін, биодизель өндірісінен кейін ағынды суларды аз мөлшерде тазартуды, трансэстерификация кезінде алынатын негізгі жанама өнім болып табылатын глицериннің қарапайым бөлінуін және таза иммобилизацияланған липазаны пайдалану кезінде жағымсыз реакциялардың болмауын қамтамасыз етеді [52, 53]. Jatropha carcus тағамдық емес май золь-гель әдісімен алынған Н-бутилмен ауыстырылған кремнийдің гидрофоб диоксидінің монолиттерінде иммобилденген Burkholderia серасіа липазасымен толтырылған ағынды биореакторларда еріткішсіз метанолизге ұшырайды. Бұл әдіс реакциялық қоспаны гомогенді етеді, ал биодизельдің өте жоғары шығуына метанол: май 3,3:3,5 тең молярлық қатынаста қол жеткізіледі. Бұл технология сүзгіш толтырғышы бар биореакторларды пайдалана отырып, биодизельдің үздіксіз өндірісін қамтамасыз етеді. Иммобилизация үшін иммобилизацияланған төсеніштер пайдаланылады: диатомдық жердің полипропилен, кремнийдің мезо кеуекті диоксиді, каолинит және кремнезем-поливинил спиртінің композиті. Сонымен қатар, органикалық еріткіштерде де, олардың сумен екі фазалы қоспаларында да полимерлік негізде монолитті төсеніште иммобилизацияланған липаза қолданылады [54]. Жалпы қабылданған, химиялық катализацияланатын процестердің кемшіліктерін жеңу үшін биодизель ферментативтік өндірісі ұсынылды. Трансэстерификацияны қолдану мәселесі, жанама липазамен, сериялық өндірілетін ферменттің жоғары құны болып табылады. Осылайша, экономикалық тұрғыдан, липазаны қайта пайдалану маңызды. Сондықтан бұл фермент ферменттің тұрақтылығы мен белсенділігімен бірге оны қайта пайдалану мүмкіндігін қамтамасыз ету үшін инертті төсеніште иммобилизацияланған. Осы мақсатта Candida rugosa DSM 70761 және Yarrowia lipolytica ATCC 8661 алынған липазаны иммобилизациялады. Сонымен қатар, адсорбция липаза арналған целите белсенділігін арттырады липаза Candida rugosa DSM 70761, артық Yarrowia lipolytica ATCC 8661 [55]. 100°C төмен температурада сұйықтықта иондардан тұратын жартылай органикалық сұйықтықтар ионды сұйықтықтар деп аталады. Олар ферменттер негізінде трансэтерификация үрдістерінде жоғары реакция жылдамдығын және жоғары шығуларды қамтамасыз етеді. Бұл эвтектикалық еріткіштер физикалық-химиялық қасиеттерге ие: тұтқырлығы жеткіліксіз, биологиялық ыдырауға қабілеттілігі жоғары және NovozymR 435-мен үйлесімділік, коммерциялық иммобилизденген Candida antarctica липазасы [56].

Катализаторленбеген трансэстерификация

Бұл әдіс трансэтерификация реакциясының модификацияланған түрі болып табылады. Осы әдісте трансэстерификация аса сыни метанолмен жанама катализаторды қолданбай трансэстерификацияланады, сондықтан катализаторларды тазалау және өнімнен бөліп алу тез орындалады. Бұл әдіс сондай-ақ катализдегі сілтіні қолданудан аз уақытты талап етеді. Мақта майы паталиялық емес аса сындарлы сұйықтықта биодизельді өндіру үшін пайдаланылады [7]. Сілтілік катализді «Pacific Biodiesel», «Lurgi» және «Desmet Ballestra» сияқты компаниялар қолданады. «Pacific Biodiesel» компаниясы еркін майлы қышқылдар есебінен төмен шығу шешімін ұсынады. Олар осы әдіспен алынған биодизельді қолданбай, еркін май қышқылдарының шамамен 15%-дық құрамы бар шикізатты пайдаланды [57, 58]. Кең қолданылатын сілтілі катализден басқа, «Axens Technologies» компаниясы француз мұнай институты (IFP) әзірлеген гетерогенді катализ негізіндегі үрдісті сериялық өндіріске іске қосты. «Axens Esterfip-H» сәйкес, мырыш және алюминий аралас оксиді (мырыш алюминаты) трансэстерификацияның гетерогенді катализаторы ретінде әрекет етеді, сондықтан жоғары сапалы биодизель алынады және глицерин МҚМЭ-нен оңай бөлінеді. Бұл жағдайда зәйтүн майы немесе қайта өңделген көкөніс дақылдарын пайдалануға болады [59, 60]. Трансэстерификацияға қатысатын катализдің әртүрлі түрлерінің артықшылықтары мен кемшіліктері 10.1-кестеде сипатталған.

10.3.1.2 Трансэстерификация кезінде биодизель өндірісіне әсер ететін факторлар

Реакция шарттары, спирттің майға (метанол/этанол) молярлық қатынасы, пайдаланылатын катализатор, температура мен қысым, бос май қышқылдарының құрамы және шикізатта болатын судың мөлшері сияқты физикалық параметрлер трансэстерификация жылдамдығына әсер ететін факторлар болып табылады. Биодизельді өндіру кезінде спирттер, яғни метанол және аз дәрежеде этанол ацил акцепторы ретінде әрекет етеді. Пропанол, бутанол, изопропанол, трет-бутанол, тармақталған спирттер мен октанол сияқты басқа да спирттер пайдаланылуы мүмкін, бірақ олар жоғары құнына байланысты қолайлы емес.

Кесте 10.1 Катализдің әртүрлі түрлерінің артықшылықтары мен кемшіліктері.

Катализ түрі	**Артықшылықтары**	**Кемшіліктері**	**Сілтемелер**
Гомогенді қышқыл катализ және негізгі катализ	Бірнеше сағат ішіндені трансэстерификация	Тазалау кезінде өнімнен катализаторды жою қиындығы	[51]
Гетерогенді катализ	Рециркуляцияны және катализаторды қайта пайдалануды қамтамасыз етеді, құны гомогенді катализаторға қарағанда төмен	МҚМЭ сілтілі катиондардан сілтілеу (FAME)	[24]
Метал оксидімен жоғары критикалық /докритикалық сұйықтықтар	Өңделген кокос майынан биодизель өндіру үшін қолайлы	Катализатордың еруі	[51]
Биокатализ	Катализаторды қайта қолдану	Шығын	[52]
Катализаторсыз трансэстерификация	Жылдам тазарту және бөлу	Жылдам реакция шарттарын талап етеді	[51, 7, 61]

Этанолдың орнына метанолды пайдалануды таңдау метанолдың көмегімен алынатын МҚМЭ-нің ұшпалы, тұтқыр болып табылатынына, қараңғылаудың төмен температурасы мен қату температурасын иеленуіне байланысты орын алады [62, 63, 64]. Каранджин майы негізгі катализатордың көмегімен трансэстерификация жолымен биодизель өндіру үшін де қолданылады, яғни КОН (0,25-1,5%), және МеОН - май молярлық қатынасымен 6:1 тең. Қатты органикалық қалдықтарда өсе алатын Boettcherisca peregrine larva H_2SO_4 (1,5% май/ май.) қатысуыен метанол-майдың 12:1 молярлық қатынасында екі сатылы трансэстерификация үрдісінде биодизель өндіру үшін қышқыл катализатор ретінде қолдануға болады. Келесі кезеңде триглицеридтер сілтілі трансэстерификация жолымен күрделі эфирлерге айналады. Бос май қышқылдарының жоғары құрамы бар Jatropha curcas өңделген май тұқымдарын H_2SO_4 (1% май./май.) қышқыл катализінің қатысуымен метанолдың майға қатынасында майды өңдеу жолымен қысқартуға болады [12]. Brassicaceae тұқымдасының көпжылдық өсімдігі болып табылатын Raphanus sativus егістігін этанолдың майға 6: 1молярлық қатынасын пайдалана отырып, биодизель өндіру үшін пайдаланылады. Бұл ретте этанол трансэстерификация кезінде алкоголиз бөлшектері ретінде қолданылады [65]. Бұл эвтектикалық еріткіштер жабысқақтығының төмендігі, жоғары биологиялық ыдырақтығы және NovozymR 435-мен үйлесімдігі, Candida antarctica коммерциялық иммобилизацияланған липазасы сияқты физикалық-химиялық қасиеттерді көрсетеді, бұл ретте трансэстерификация холинацетат/глицериннің 1: 1,5 мольдік қатынасында жүргізіледі [56].

Транс майлары май триглицеридтері күрделі эфирге айналғанда олардың тұтқырлығы төмендейді

[64], алайда, егер майдағы бос май қышқылдарының құрамы 3% - дан артық болса, трансэстерификациялау үрдісі байқалмайды [48, 66]. Биодизельдің бос май қышқылдарының болуына байланысты үлкен майлаушы қабілеті бар болса да, моноглицеридтер мен диглицеридтер дизель қозғалтқышының тотығуы мен тотығуы мәселесін сақтайды [14, 67, 68, 69]. Бірақ бұл мәселені дизель отынының 2% араластыру арқылы шешуге болады [68]. Сонымен қатар, метанолды араластыру оның тұтқырлығын жақсартады, ал қоспаға этанолды қосу отын шығынын төмендетеді. Биодизель жанбаған көмірсутектер, көміртек тотығы мен қатты бөлшектердің шығарылуын төмендетеді. Ал дизельді қозғалтқышқа әсер ететін NOx шығарындылары керісінше ұлғаяды. Бұл болуы мүмкін дизельдік қозғалтқыштарды модификациялау, яғни отынды бүрку уақытын баяулату және пайдаланылған газдардың рециркуляциясын ұлғайту арқылы жойылуы мүмкін [69, 70].

Биодизельдің отын үшін қолайлы қайнар көзі ретінде артықшылығы оның жану толымдылығының жоғары коэффициентімен, тұтанудың үлкен температурасымен, күкірттің аз мөлшері мен хош иісті қосылыстардың санымен және дизельдік отынға қарағанда жоғары цетаннан тұратындығы болып табылады [71, 72]. Қозғалтқышқа бүрку кезінде отынның өздігінен тұтану өлшемі болып табылатын цетандық сан дизель отынының тұтану сапасын анықтау үшін пайдаланылады. Биодизельдің цетандық саны мен тұтануы МҚМЭ компонентіне байланысты. Биодизельді отын дизельді отынға қарағанда тұтқыр болып табылатыны белгілі болғандықтан, бұл отынды бүрку жүйесінде жанармай ағынының шашырауының нашарлауына әкеледі [73, 74]. Майдың тұтқырлығына байланысты 30 ° С массопереноспен мәселелер бар болғандықтан, ферментті жүктеуді оңтайландыру, араластыру жылдамдығы, реакция уақыты және метанолдың майлы субстратқа молярлық қатынасы 6,5:1 МҚМЭ шығуының максимум 89,29% бере алады. Т-бутанол, метанол және гидрофобтық май гомогенді реакциялық қоспаны құрайды, ол фазааралық массалық беріліс кедергісін төмендетеді және қоспаның тұтқырлығын арттырады, ал массалық беріліс байқалатын сыртқы кедергісі кезеңді әсер ететін реакторда араластыру жылдамдығын арттыру жолымен азайтылуы мүмкін [63]. Биодизельдің жоғары жылу шығару қабілеті бар (HHV) - 39-41 МДж/кг, бұл мұнай дизель отынын қыздырудың жоғары мәнінен аз - 43 МДж/кг [49]. Биодизельдің цетандық саны биодизель өндірісі үшін пайдаланылатын шикізатқа байланысты өзгереді. Мысалы, жүзім биодизелінің цетандық саны 48, ал пальма биодизелында - 61 [75].

Су құрамы трансэстерификация үрдісіне және биодизельдің шығуына әсер ететіні сипатталған. Биодизельдің цетанды саны неғұрлым жоғары болса, отын соғұрлым оңай тұтанады деп болжануда. Бұл биодизельдегі NOx шығарындыларының артуына әкеледі, өйткені биодизельде дизельді отынға қарағанда оттегінің жоғары мөлшері бар, бірақ дизельді отынға қарағанда биодизельдің аз калориялығына әкелетін отын болып табылады. Бұл қуатты жоғалтумен және отынның үлкен шығынымен байланысты, бұл су мен көмірқышқыл газының құрамын арттырады [77-79].

Соя майынан биодизельді араластыруды май қышқылдары - каприл (C8:0) және каприл (C10: 0) бар қысқа тізбекті метил эфирлерімен орындауға болады. Осы қысқа нүктелі метил эфирлерінің болуы суық ағынның қасиеттерін және NOx шығарындыларын төмендетеді. Сонымен қатар, йод саны линол қышқылының (C18:2) және линолен қышқылының (C18:3) олеин қышқылына (C18:1) айналуы есебінен артады. Биодизель құрамында 100% биодизелі бар B100 емес, 20% биодизель және 100% биодизелі бар B100 емес, мұнайдан алынған 80% дизель отыны бар B20 қоспасы ретінде пайдаланылады. Басқасы B30, B5 және B2 майлайтын қоспалар. Олардың ішінде B5 қоспасы кәдімгі дизельді қозғалтқыштарда түрлендіруді талап етпейді [80].

Темір, мыс сияқты металл бөлшектердің, сондай-ақ биодизельдегі су/ылғалдың болуы дизельді қозғалтқыштардың коррозиясына әкеледі. Биодизельдің автототығуы кезінде құмырсқа қышқылы, сірке қышқылы, пропион қышқылы және капрон қышқылы түзіледі, олар коррозияның күшеюі мен отын қасиеттерінің нашарлауына, сондай-ақ биодизельдің тығыздығы мен тұтқырлығы сияқты отын қасиеттерінің өзгеруіне жауапты. Jatropha curcas және Salvadora биодизелі құрамында биодизельді қозғалтқыштарды ажырататын қара және түсті металдар бар [68, 83, 85, 86].

10.3.2 Микрокапсулаланған эмульсия

Өсімдік майлары бар метанолдың микрокапсулаланған эмульсиясы биодизель ретінде қолданылуы мүмкін [87], алайда микроэмульсиялар сапасы төмен биодизель береді [88-90]. Соған байланысты көміртегі бөлшектерінің инжектор инесінің біркелкі жабысуы пайда болады [88].

10.3.3 Термиялық крекинг (пиролиз)

Пиролиз-оттегі жоқ кез келген органикалық заттың термиялық крекингі. Биодизельді өндіру үшін пиролиз өсімдік майында, жануар майында және табиғи майлы қышқылдарда болатын

триглицеридтердің термиялық ыдырауымен жүзеге асырылады. Пиролиз биодизельді микроэмульсияны да береді [88-90]. Осы тәсілмен алынған биодизельді отын жоғары технологиялық санға ие, ал оның шығаруларында күкірттің қолайлы мөлшері бар. Сонымен бірге қарапайым дизельді қозғалтқыштар отынның тұтану әсерімен сумен, шөгінділермен және биодизельдің металл қоспаларымен ағуы мүмкін [88].

10.3.4 Микробалдырлардан биодизель өндіру стратегиясы

Микробалдырлар негізінде биодизельді отын өндірісі су айдындарында және жоғары жылдамдығымен фотобиореакторларда микробалдырларды жаппай өсіру кезінде CO_2-ді игеру мәселесін шешуді ұсынады [93]. Өсіретін тоғандар ашық жүйелер болып табылады, ал фотобиореакторлар жабық жүйелер болып табылады [23], сонымен бірге, микробалдырлар құрамында жоғары энергия бар молекулаларды метаболикалық алу үшін құрастырылуы тиіс [94]. Chlorella protothecoides, Chlorella vulgaris, Chlorella emersonii және Chlorella sorokiniana сияқты Chlorella штаммдары тұщы суда жақсы өседі [11]. Chlorella vulgaris-тен алынған биодизельдің жоғары өнімділігі биомассаның өнімділігі, сондай-ақ қосалқы липидтердің артуы мүмкін болғанда ғана мүмкін болады. Осыған байланысты, өсудің кейінгі кезеңінде өсімдік ортасында хелатты үйлестірілген FeCl3 пайдалану жасушалардың соңғы тығыздығын арттырады, бірақ балдырлар жасушаларында липидтердің жинақталу индукциясын тудырмайды [11]. Ағынды суларда өсетін Isochrysis zhangjiangensis 24 сағаттан кейін нитраттардың жоғары концентрациясы (9 г/л) кезінде липидтердің 53% - ын көрсетеді [25]. Липидтердің неғұрлым жоғары өнімділігі үшін реакция шарттарын оңтайландыру, май өсуінің неғұрлым жоғары жылдамдығы мен құрамы азоттан айырылған дақылдар жағдайында микробалдырларда биомассаның (124 мг/л) жоғары өндіруімен бірге липидтердің жиналуының 50% - ын көрсетеді. Метилпальмитат (C16:0), метилолеат (C18:1), метилинолеат (C18:20) және метилинолеат (18:3) май қышқылдарының профилі болып табылады [25]. Nannochloropsis spp микробалдырлары барынша мол биомассаны (47% меншікті салмақ) және жалпы майлы қышқылының/күніне орташа өнімділігі 360 мг. болатын липидтерді алу үшін 13 г/л NaCl және жарық қарқындылығы 700 мкмоль фотон/м2 аралас жағдайда өсе алады. Демек, микробалдырлардың бұл түрлері биодизель өндірісі үшін тағы бір әлеуетті көз болып табылады [25]. Chlorella pyrenoidosa - бұл күріш сабанының гидролизатында жақсы өсетін және 48 сағаттан кейін 56,3% липидтердің жоғары мөлшері бар 2,83 г/л биомассаның ең жоғары концентрациясын алу мақсатында микробалдырлардың өсуі үшін лигноцеллюлоза көзі болуы мүмкін микробалдырлардың түрі. Бұдан әрі реакция шарттарын оңтайландырғаннан кейін 6 мл н-гексаннан және 0,5 м күкірт қышқылымен 4 мл метанолды 90°C та 2 сағаттан кейін күрделі метил эфирінің 99% және биодизельді отынның 95,5% шығымы алынды. Микробалдырлар биомассасын өндіру үшін қолайлы басқа орта липидтердің максималды өнімділігіне 78 мг/л/тәул жету үшін ортадағы азоттың аз мөлшері бар базальды ортада (0,313 г/л KNO3) Chlorella vulgaris ESP-31 бір сатылы дақылы болды. Бұдан басқа, липидтердің өнімділігі 10 күн бойы пальмитин қышқылы (C16:0), стеарин қышқылы (C18:0) және олеин қышқылы (C18:1) түріндегі май қышқылдарының 65% қанығуы кезінде CO_2 430 мг/л/тәулігіне бекіту жылдамдығымен өсіру арқылы 6,36 г CO_2 түзумен түтікті фотобиореакторреактордағы балдырлардың өсуі есебінен артты. Botryoccus spp жасыл микробалдырлардың төрт түрі. TRG, Botryoccus spp. KB, Botryococcus spp. SK және Botryoccus spp. PSU Оңтүстік Таиландтың тұщы су көлдерінен бөлінген және липидтердің жоғары құрамы қолайлы жарық қарқындылығы мен темірдің жоғары концентрациясы (0,74 ммоль) бар өсіру кезінде 35,9%, 30,2%, 28,4% және 14,7% көрсетті. Тағы бір Scenedesmus sp LX1 тұщы су микробалдыры азотпен немесе фосформен 2,5 мг/л немесе 0,1 мг/л жағдайында 30-50% липидтерді жинай алады. Екінші жағынан, липидтер құрамы биомассаға 30% болғанда биомассасы мен липидтер бойынша жоғары өнімділік - 0,47 г/л және 139 мг/л құрайды. Дақылға этил-2-метилацетоацетат енгізілген кезде липидтегі триглицеридтердің құрамы (~ 20% май./ май.) және триглицеридтердің өнімділігі (~23 мг/л) тиісінше 79% және 40%-ға өсті. Күріш сабанын және KNO3 немесе темірдің жоғары концентрациясын (0,74 ммоль) пайдалану этил-2-метилацетоацетат өнімділігін берумен қатар, теңдестірілген жарық қарқындылығымен бірге жоғары липидтермен бірге микробалдырлардан жоғары биомассаны алу үшін пайдалы болып табылады деп болжауға болады [24, 25, 28, 29].

Көмір электр станцияларынан алынған сұйық газды пайдалану (өзіндік құнын төмендету үшін) және микротолқынды және ультрадыбыстық сәулелерді (ең қарапайым және тиімді процестің көмегімен биомассаны жинау үшін) пайдалана отырып тікелей трансэстерификация (катализатор

ретінде SrO пайдалану) Nannochloropsis spp биодизельді өндіру стратегиясы болып табылады [30]. Scenedesmus obliquus SJTU-3 және Chlorella pyrenoidosa SJTU-2 микробалдырлары CO_2 биофиксациясының жылдамдығы 84 г/л және S.obliquus SJTU-3 және 1,55 г/л үшін 0,288 г/л/тәулігіне және C. pyrenoidosa SJTU-2 үшін 0,260 г/л/тәулігіне құрайды. 94%-дан астам май қышқылдары, негізінен, C16-C18 құрайды. Бұл ретте май қышқылдарының профилі биодизель өндірісі үшін қолайлы. CO_2 жоғары деңгейі ағзада липидтер мен полиқанықпаған май қышқылдарының жиналуына ықпал етеді. Демек, микробалдырлардың бұл екі түрі биодизель өндірісіндегі биологиялық әсерді жұмсартуға ықпал етеді [25, 31]. Nannochloropsis spp. микробалдырлары биодизельді өнеркәсіптік ауқымда өндіре алады [95]. Әртүрлі тұрмыстық ағын сулардан алынған микробалдырларды аралас өсіру, оларды биодизель өндіру үшін қышқылмен катализацияланған трансэстерификация реакциялары арқылы пайдалану кезінде пальмитин қышқылының (C16:0) жоғары үлесі бар липидтердің қаныққан және қанықпаған май қышқылдарының 33 түрлі түрімен қатар жиналуын көрсетеді [96]. Chlorella vulgaris, Neochloris oleoabundans және Cylindrotheca closterium теңіз суының диатомды штаммы жарықтың қолайлы қарқындылығын және ортаның нитраттарға, фосфаттарға және сульфаттарға қажеттілігін назарға ала отырып, азотты дақылдар жағдайында фотобиореакторларда өсе алады. Фотобиореакторда өз салмағының 25-37% құрайтын Neochloris oleoabundans микробалдырларымен биодизель өндіру үшін қолайлы ең жоғары липидті жағдай көрсетіледі. Екінші жағынан, триглицеридтердің ең көп мөлшері өз салмағының 11% -14% құрайтын Chlorella vulgaris байқалды [32]. Биодизель өндірісінің зертханалық ауқымында Chlorococcum spp. теңіз микробалдырларынан липидтерді алу үшін жоғары критикалық көміртектің диоксидін ($SCCO_2$) және гександы пайдалану липидтердің төмен шығуын көрсетеді, бірақ микробалдырлардың май қышқылдарының профилі биодизель өндірісі үшін қолайлы. Бұл микробалдырлардың май қышқылдарының профилі C18:1 (63%), C16:0 (19%), C18:2 (4%), C16:1 (%4%) және c18:0 (3%) құрайды. Екінші жағынан, температураның төмендеуі және қысымның жоғарылауы липидтердің шығуының ұлғаюына әкеледі. Изопропил спиртін еріткіш ретінде пайдалану гексан экстракция үшін аса сындарлы сұйықтық ретінде пайдаланылған кезде липидтердің шығуын арттырады. Сонымен қатар, липидтерді экстракциялау үшін массалық тарату коэффициенті сұйықтықтың диэлектрлік өткізгіштігінің және сұйықтықтың тығыздығының өсуімен ұлғаятындығы анықталған [33].

10.3.5 Гетеротрофты өсірумен биодизель өндірісі

Жоғары сапалы биодизельді отынын C. protothecoides, Nitzschia communis, Botryoccus braunii, Dunaliella және Chaetoceros muelleri диатомды балдырларын шамамен 50-60% липидтерді биомассада жинау арқылы алуға болады. Балдырлар түрлерінің бұл липидті құрамы кремний тапшылығымен, фосфаттарды шектеумен, жоғары минералданумен және кадмий сияқты ауыр металдардың кейбір кернеулерімен қосымша ұлғайтылуы мүмкін. Альгинат түйіршіктерінде Azospirillum brasilense соиммобилизациялау онда липидтердің ұлғаюына алып келетіндігі анықталған [11].

Chlorella protothecoids микробалдырлар мен прототекоидтерді гетеротрофты өсіру арқылы жоғары сапалы биодизельді алудың басқа тәсілі көміртегі көзі ретінде глюкоза орнына жүгері ұнтағының гидролизатын пайдалану болып табылады. Гетеротрофты өсірілетін жасушалардан балдырлар майын экстракциялауға еріткіш ретінде н-гексанмен майды экстракциялау және экстрагирленген майды гетеролитикалық катализмен қышқылдық трансэстерификациялау жолымен қол жеткізуге болады [96, 97].

10.4 Өнімнің шығуын анықтау, үрдісті оңтайландыру және биодизельді стандарттау

Биодизельді барынша өндіру үшін оңтайлы жағдайлар тудыру бастапқы шикізаттың түріне, яғни пайдаланылатын өсімдік майы немесе жануар майына байланысты. Жауап бетінің әдістемесі биодизельдің ең жоғары шығуын алу мақсатында трансэстерификация реакциялары үшін оңтайлы жұмыс жағдайларын анықтау үшін қолданылады. Бұл әдіс KOH және метанолдың қажетті концентрациясын пайдалана отырып трансэстерификациялау күнбағыс майы, жүгері майы, күнжара зәйтүн майы, зығыр майы және пальма майы сияқты майлы қышқылдар мен йод құрамының алуан түрлілігін қамтитын әртүрлі өсімдік майларын қолдану арқылы жүзеге асырылады [98]. Осыған ұқсас, жауап бетінің әдіснамасы қалыпты температура кезінде биодизель өндіру үшін R. sativus шикі мұнайының этанолизбен трансэстерификациялау шарттарын оңтайландыру үшін қолданылады [65].

Биодизельді стандарттаудың екі халықаралық стандарты бар, атап айтқанда, ASTM D6751 американдық стандарты және EN14214 еуропалық стандарты. Олардың екеуінің де параметрлері өте

ұқсас болғанымен, айырмашылық оларды ықтимал қолдану және олар үшін пайдаланылатын сынау әдістерінің стандарттау жөніндегі Еуропалық комитеттің (CEN) және тиісінше сынақтар мен материалдар жөніндегі Американдық қоғамның деректеріне сәйкес жасалатындығында болып табылады. EN 14214 стандарты жұмыс істейтін дизельді қозғалтқыштарға арналған биодизельді сынау әдістерін анықтау үшін қолданылады. Бұл стандарт EN-590 автомобильдік дизель отынының Еуропалық стандартымен қосымша расталған, ал АҚШ-тың ASTM D6751 американдық стандарты дизель отынымен биодизельді араластыру үшін B100 биодизель стандарттарын орнатады [99].

Биодизель өндірісінің құны шикізат, тазалау, пайдалану және өндіріс құнын қамтиды [100]. Дегенмен, биодизель өндірісінің құны өндірістің жалпы құнының 75% - ын құрайды [3]. Биодизельді өсімдіктен өндірілетін тамақ көздерінен ұзақ уақыт пайдалану «қоректену немесе отын» қарама-қайшылығына алып келді [48]. Микробалдырларды пайдалану биореакторларда өсудің жеңілдігі, қысқа өмірлік циклдер, жылдам өсу қарқынын көрсету, кеңістікке нөлдік әсер ету, масштабтау жеңілдігі және климаттың өзгеруіне ықпал етпейтін фактілері арқылы өсімдік көздерін пайдаланумен салыстырғанда артықшылыққа ие [21]. Pseudallescheria boydii саңырауқұлағы ағынды сулардан және клиникалық көздерден бөлінген. Ол биодизельді агарда жақсы өсе алады, бірақ мұндай көздер үшін биодизель өндірісі қоршаған ортаның осындай патогенді микроағзалармен ластануына әкелуі мүмкін [101].

Дизельді автомобильдерде 5% көлемге дейінгі биодизель-дизель қоспасы қолданылады. Сонымен қатар, Германияда автомобильге таза биодизельді пайдалану және тиімді қолдану үшін кәдімгі дизель қозғалтқышының конверсиясы 1500 еуро тұрады. Дегенмен, биодизельде жұмыс істейтін автомобильдер қарапайым дизельді қозғалтқышта қандай да бір модификациясыз жұмыс істей ала ма деген сұрақ коммерциализациялау тұрғысынан тағы бір мәселе болып табылады [12]. Алайда, көлемдік меншікті сыйымдылық, изотермиялық сығылу және тазартылған күнбағыс метил эфир майы мен тазартылмаған күнбағыс метил эфир майы дизель майымен салыстырғанда үлкен айырмашылықты көрсетпейтіні атап өтілді. Сонымен қатар, Lesquerella spp. майлы дақылдардан алынған өсімдік майы алынатын биодизельдің майлау қабілетінің жоғарылауына ықпал ететін майлы оксик қышқылының жоғары деңгейі бар майлы қышқылдардың бірегей профилін білдіреді, сондықтан ол дизель қозғалтқышындағы бүрку жүйесінің тозу мәселесін шешу болып табылады [102, 103]. Дегенмен, дизельді қозғалтқышта биодизельдің тозуы мен қартаюының ықтимал себебін емес, нақты себебін табу үшін әрі қарай зерттеу қажеттілігі бар [97]. Қуырылған шымтезек батпағында өсірілген пальма майын өсіру нәтижесінде алынған биодизельді отын атмосферадағы парник газдарының санын арттыратыны анықталды [104]. Nannochloropsis spp. микробалдырлары парник газдарының шығарындыларымен бірге биодизель өндірісі үшін белгіленген өнеркәсіптік масштабтарға толық сәйкес келсе, ол өнеркәсіптік масштабтарда биодизель өндіре алады [95]. Биодизельді отынды қайта өңдеу зауыттары метанол өндірістік аймақтарда аса күрделі ластаушы болып табылатынын куәландырады. Малайзиядағы пальма майын өңдеу индустриясы биодизель өндіру үшін жылына 13 миллион тоннадан астам өңделмеген пальма майын тұтынады. Биодизель өндірісінің қалдықтарын төгу және биодизель өндіретін орындарға жақын жердегі биодизельдің ағып кетуінен ысырап осы аудандарда оттегіге биологиялық қажеттілікті және оттегіге химиялық қажеттілікті арттырады. Дегенмен, пальмалық май биоэтанол және биосутек сияқты қалпына келетін биоэнергияны өндіру көзі бола алады [105, 106].

10.5 Қорытынды

Бастапқы шикізаттан биодизель өндіру әлі де түйіні шешілмеген мәселе болып қала береді. Бүкіл әлемде биодизельдің коммерциялық және экономикалық тиімді өндірісі үшін жеңіл қолжетімділікке және автотрофты немесе гетеротрофты өсіру жолымен өсу үшін қолайлы шарттарға сәйкес теңіз суындағы микробалдырлар негізінде биодизель өндіру рұқсат етілген болып табылады. Биодизель өндіру үшін пайдаланылатын өсімдік майы, саңырауқұлақтар мен бактериялар сияқты басқа да көздер көптеген кемшіліктерге ие. Дегенмен, ағынды сулардан биодизель өндірісін қолдау қажет. Бұдан басқа, біз биодизельді негізгі отын ретінде пайдалану кезінде дәстүрлі дизель қозғалтқышының тозу мәселесінің ықтимал шешімін зерделеуге тиіспіз. Олардың тозуын болдырмау үшін дизель қозғалтқыштарының тиісті модификацияларын қосу қажет, 10.4-бөлімде мұндай модификацияның қажеттілігі түсіндіріледі.

Қолданылған әдебиет

Y. Chisti, Biotechnology Advances, Vol. 25, p. 294–306, 2006.
A. Singh, P.S. Nigam, and J.D. Murphy, Bioresource Technology, Vol. 102, p. 10–16, 2011.
G.,Katre, C. Joshi, M. Khot, S. Zinjarde, and A.R. Kumar, AMB Express, Vol. 2, p. 36, 2012.
Y. Duan, Z. Zhu, K. Cai, X. Tan, and X. Lu, PLoS ONE, Vol. 6, p. e20265, 2011.
M. Hajek, F. Skopal, J. Kwiecien, and M. Cernoch, Talanta, Vol. 82, p. 283–285, 2010.
C.C. Akoh, S.W. Chang, G.C. Lee, and J.F. Shaw, Journal of Agriculture and Food Chemistry, Vol. 55, p. 8995–9005, 2007.
A. Demirbas, Bioresource Technology, Vol. 99, p. 1125–1130, 2008.
A. Demirbas, Energy Conversion and Management, Vol. 44, p. 2093–2109, 2003.
D.O. Edem, Plant Foods for Human Nutrition, Vol. 57, p. 319–341, 2002.
H. Raheman, and A.G. Phadatare, Biomass and Bioenergy, Vol. 27, p. 393–397, 2004.
Z.Y. Liu, G.C. Wang, and B.C. Zhou, Bioresource Technology, Vol. 99, p. 4717– 4722, 2008.
H.J. Berchmans, and S. Hirata, Bioresource Technology, Vol. 99, p. 1716–1721, 2008.
S. Yang, Q. Li, Q. Zeng, J. Zhang, Z. Yu, et al. PLoS ONE, Vol. 7, p. e45940, 2012.
S. Jain, and M.P. Sharma, Bioresource Technology, Vol. 101, p. 7701–7706, 2010.
M. Balat, Energy Conversion and Management, Vol. 52, p. 1479–1492, 2011.
D. Agarwal, and A.K. Agarwal, Applied Thermal Engineering, Vol. 27, p. 2314– 2323, 2007.
M. Debnath, and H.N. Verma, Africal Journal of Biotechnology, Vol. 7, p. 613– 616, 2008.
A. Yousuf, F. Sannino, V. Addorisio, and D. Pirozzi, Journal of Agricultural and Food chemistry, Vol. 58, p. 8630–8635, 2010.
D. Antoni, V.V. Zverlov, and W.H. Schwarz, Applied Microbiology and Biotechnology, Vol. 77, p. 23–35, 2007.
M. Enshaeieh, A. Abdoli, I. Nahir, and M. Madani, Journal of Biology and today's world, Vol. 1, p. 82–92, 2012.
M. Khot, S. Kamat, S. Zinjarde, A. Pant, B. Chopade, et al., Microbial Cell Factories, Vol. 11, p. 71, 2012.
S. Shi, J.O. Valle-Rodríguez, S. Khoomrung, V. Siewers, and J. Nielsen,
Biotechnology for Biofuels, Vol. 5, p. 7, 2012.
J. Liu, J. Huang, Z. Sun, Y. Zhong, Y. Jiang, et al., Bioresource Technology, Vol. 102, p. 106–110, 2011.
Z. Wen, X. Yu, S.T. Tu, J. Yan, and E. Dahlquist, Bioresource Technology, Vol. 101, p. 9570–9576, 2010.
D. Tang, W. Han, P. Li, X. Miao, and J. Zhong, Bioresource Technology, Vol. 102, p. 3071–3076, 2011.
K.L. Yeh, and J.S. Chang, Biotechnology Journal, Vol. 6, p. 1358–1366, 2011.
P. Li, X. Miao, R. Li, and J. Zhong, Journal of Biomedicine and Biotechnology,
Vol. 2011, p. 141207, 2011.
C. Yeesang, and B. Cheirsilp, Bioresource Technology, Vol. 102, p. 3034–3040, 2011.
L. Xin, H. Hong-Ying, Y. Jia, and W. Yin-Hu, Bioresource Technology, Vol. 101, p. 9819–9821, 2010.
M. Koberg, M. Cohen, A. Ben-Amotz, and A. Gedanken, Bioresource Technology, Vol. 102, p. 4265–4269, 2011.
P.J McGinn, K.E. Dickinson, S. Bhatti, J.C. Frigon, S.R. Guiot, et al., Photosyntheis Reearch, Vol. 109, p. 231–247, 2011.
J. Pruvost, G. Van Vooren, B. Le Gouic, A. Couzinet-Mossion, and J. Legrand,
Bioresource Technology, Vol. 102, p. 150–158, 2011.
R. Halim, B. Gladman, M.K. Danquah, and P.A. Webley, Bioresource Technology,
Vol. 102, p. 178–185, 2011.
Smith, D.R. Lee, R.W., Cushman, J.C., Magnuson, J.K., Tran, D., et al., BMC Plant Biology, Vol. 10, p. 83, 2010.
F. Ma, and M.A. Hanna, Bioresource Technology, Vol. 70, p. 1–15, 1999.

A. Duran, M. Lapuerta, and J. Rodriuez-Fernandez, Fuel, Vol. 84, p. 2080– 2085, 2005.
K. Maeda, H. Kuramochi, T. Fujimoto, Y. Asakuma, K. Fukui, et al., Journal of Chemical Engineering Data, Vol. 53, p. 973–977, 2008.
A.W. Schwab, M.O. Bagby, and B. Freedman, Fuel, Vol. 66, p. 1372–1378, 1987.
F. Ferella, G. MazziottiDiCelso, I. DeMichelis, V. Stanisci, and F. Vegli, Fuel, Vol. 89, p. 36–42, 2010.
G. Vicente, M. Martinez, and J. Aracil, Bioresource Technology, Vol. 92, p. 297– 305, 2004.
C. Stavarache, M. Vinatoru, R. Nishimura, and Y. Maeda, Ultrasonics Sonochemistry, Vol. 12, p. 367–372, 2005.

S.V. Ghadge, and H. Raheman, Biomass Bioenergy, Vol. 28, p. 601–605, 2005.
H. Raheman, and S.V. Ghadge, Fuel, Vol. 86, p. 2568–2573, 2007.
W. Zhou, and D.G. Boocock, Journal of the American Oil Chemists Society, Vol. 83, p. 1041–1045, 2006.
A.P.S. Chouhan, and A.K. Sarma, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 15, p. 4378–4399, 2011.
A.S. Ramadhas, S. Jayaraj, and K.L.N. Rao, Experimental investigation on non-edible vegetable oil operation in diesel engine for improved perfor- mance. In: National conference on advances in mechanical engineering, J.N.T.U., Anantapur, India, 2002.
A.H. West, D. Posarac, and N. Ellis, Journal of Bioresource Technology, Vol. 99, p. 6587–6601, 2008.
J.M. Marchetti, V.U. Miguel, and A.F. Errazu, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 11, p. 1300–1311, 2005.
N.N.A.N. Yusuf, S.K. Kamarudin, and Z. Yaakub, Energy Conversion and Management, Vol. 52, p. 2741–2751, 2011.
F.L. Pua, Z. Fang, S. Zakaria, F. Guo, and C.H. Chia, Biotechnology for Biofuels, Vol. 4, p. 56, 2011.
S.J. Yoo, H.S. Lee, B. Veriansyah, J. Kim, J.D. Kim, et al., Bioresource Technology, Vol. 101, p. 8686–8689, 2010.
A. Karmakar, S. Karmakar, and S. Mukherjee, Bioresource Technology, Vol. 101, p. 7201–7210, 2010.
K. Kawakami, Y. Oda, and R. Takashashi, Biotechnology for Biofuels, Vol. 4, p. 42, 2011.
J. Urban, F. Svec, and J.M. Fréchet, Biotechnology and Bioengineering, Vol. 109, p. 371–380, 2012.
L. Tcacenco, A.A. Chirvase, C. Ungureanu, and E. Berteanu, Romanian Biotechnological Letters, Vol. 15, p. 5631–5639, 2010.
H. Zhao, G.A. Bakerb, and S. Holmesa, Organic and Biomolecular Chemistry, Vol. 9, p. 1908–1916, 2011.
Pacific biodiesel, http://www.biodiesel.com/index.php/technologies/ biodieselprocess technology, 2013.
B. Freedman, E.H. Pryde, and T.L. Mounts, Journal of the American Oil Chemists Society, Vol. 61, p. 1638–1643, 1984.
M. DiSerio, M. Cozzolino, M. Giordano, R. Tesser, P. Patrono, et al., Industrial and Engineering Chemistry Research, Vol. 46, p. 6379–6384, 2007.

J.A. Melero, J. Iglesias, and G. Morales, Green Chemistry, Vol. 11, p. 1285–1308, 2009.
A. Demirbas, Bioresource Technology, Vol. 99, p. 1125–1130, 2008.
K. Bozbas, Renewable & Sustainable Energy Reviews, Vol. 12, p. 542–552, 2008.
J.H. Sim, A.H. Kamaruddin, and S. Bhatia, Bioresource Technology, Vol. 101, p. 8948–8954, 2010.
L.C. Meher, V.S.S. Dharmagadda, and S.N. Naik, Bioresource Technology,
Vol. 97, p. 1392–1397, 2006.
A.K. Domingos, E.B. Saad, H.M. Wilhelm, and L.P. Ramos, Bioresource Technology, Vol. 99, p. 1837–1845, 2008.
A.A. Refaat, N.K. Attia, H.A. Sibak, S.T.E. Sheltawy, and G.I.E. Diwani, International Journal of Environmental Science and Technology, Vol. 5, p. 75–82, 2008.
M. Sgroi, G. Bollito, G. Saracco, and S. Specchia, Journal of Power Sources, Vol. 149, p. 8–14, 2005.
T. Tsuchiya, H. Shiotani, S. Goto, G. Sugiyama, A. and Maeda, "Japanese standards for diesel fuel containing 5% FAME blended diesel fuels and its impact on corrosion". SAE Technical Paper No. 2006-01-3303, 2006.
69. J. Hu, Z. Du, C. Li, and E. Min, Fuel, Vol. 84, p. 1601–1606, 2005.
S.K. Hoekman, and C. Robbins, Fuel Processing Technology, Vol. 96, p. 237–249, 2012.
A. Demirbas, Energy Source Part B: Economics, Planning, and Policy, Vol. 4, p. 310–314, 2009.
M.F. Demirbas, and M. Balat, Energy Conversion and Management, Vol. 47, p. 2371–2381, 2006.
A.I. Bamgboye, and A.C. Hansen, International Agrophysics, Vol. 22, p. 21–29, 2008.
M. Balat, Energy Source Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, Vol. 30, p. 1856–1869, 2008.
M.J. Ramos, C.M. Fernandez, A. Casas, L. Rodriguez, and A. Perez, Bioresource Technology, Vol. 100, p. 261–268, 2009.
I.M. Atadashi, M.K. Aroua, A.R. Abdul Aziz, and N.M.N. Sulaiman, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 16, p. 3456–3470, 2012.
G.A. Ban-Weiss, J.Y. Chen, B.A. Buchholz, and R.W. Dibble, Fuel Processing Technology, Vol. 88, p. 659–667, 2007.
D. Lance, C. Goodfellow, J. Williams, W. Bunting, I. Sakata, et al., "The impact of diesel and biodiesel fuel

composition on a euro V HSDI engine with advanced DPNR emissions control". SAE Technical Paper No. 2009-01-1903, 2009.
A. Tsolakis, A. Megaritis, M.L. Wyszynski, and K. Theinnoi, Energy, Vol. 32, p. 2072–2080, 2007.
G. Knothe, C.A. Sharp, and T.W. Ryan, Energy Fuels, Vol. 20, p. 403–408, 2006.
M.A. Jakab, S.R. Westbrook, and S.A. Hutzler, Testing for compatibility of steel with biodiesel. Southwest research institute Project No. 08.13070, 2008.
L. Diaz-Ballote, J.F. Lopez-Sansores, L. Maldonado-Lopez, and L.F. Garfias- Mesias, Electrochemistry Communications, Vol. 11, p. 41–44, 2009.
J. Kaminski, and K.J. Kurzydlowski, Journal of Corrosion Measurements, Vol. 6,
p. 1–5, 2008.

M.N. Nabi, M.M. Rahman, and M.S. Akhter, Applied Thermal Energy, Vol. 29, p. 2265–2270, 2009.
M.A. Fazal, A.S.M.A. Haseeb, and H.H. Masjuki, Fuel Processing Technology, Vol. 91, p. 1308–1315, 2010.
A.S.M.A. Haseeb, H.H. Masjuki, L.J. Ann, and M.A. Fazal, Fuel Processing Technology, Vol. 91, p. 329–334, 2010.
A. Srivasta, and R. Prasad, Renew Sustain Energy Reviews, Vol. 4, p. 111–133, 2000.
H. Fukuda, A. Kondo, H. Noda, Journal of Bioscience and Bioengineering, Vol. 92, p. 405–416, 2001.
Z. Helwani, M.R. Othman, N. Aziz, W.J.N. Fernando, and J. Kim, Fuel Processing Technology, Vol. 90, p. 1502–1514, 2009.
H. Taher, S. Al-Zuhair, A.H. Al-Marzouqi, Y. Haik, and M.M.A. Farid, Enzyme Research, p. 1–25, 2011.
K. Pramanik, Renewable Energy, Vol. 28, p. 239–248, 2003.
M. Canakci, A.N. Ozsezen, E. Arcaklioglu, and A. Erdil, International Journal of Vehicle Design, Vol. 50, p. 213–228, 2009.
B. Sialve, N. Bernet, and O. Bernard, Biotechnology Advances, Vol. 27,
p. 409– 416, 2009.
D. Feng, Z. Chen, S. Xue, and W. Zhang, Bioresource Technology, Vol. 102, p. 6710–6716, 2011.
L. Batan, J. Quinn, B. Willson, and T. Bradley, Environmental Science & Technology, Vol. 44, p. 7975–7980, 2010.
B.J. Krohn, C.V. McNeff, B. Yan, and D. Nowlan, Bioresource Technology,
Vol. 102, p. 94–100, 2011.
H. Xu, X. Miao, and Q. Wu, Biotechnology Advances, Vol. 126, p. 499–507, 2006.
S. Pinzi, F.J. Lopez-Gimenez, J.J. Ruiz, and M.P. Dorado, Bioresource Technology, Vol. 101, p. 9587–9593, 2010.
I.M. Atadashi, M.K. Aroua, and A.A. Aziz, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 14, p. 1999–2008, 2010.
Y. Zhang, M.A. Dube, D.D. McLean, and M. Kates, Bioresource Technology, Vol. 90, p. 229–240, 2003.
K. Janda-Ulfi, K. Ulfi, J. Cano, and J. Guarro, Annuals of Agricultural and Environmental Medicine, Vol. 15, p. 45–49, 2008.
J.W. Goodrum, and D.P. Geller, Bioresource Technology, Vol. 96, p. 851–855, 2005.
C. Aparicio, B.R. Guignon, I.M.R. Antoan, and P.D. Sanz, Journal of Agricultural and Food chemistry, Vol. 55, p. 7398–7394, 2007.
P. Campbell, T. Beer, and D. Batten, Bioresource Technology, Vol. 102, p. 50–56, 2011.
M.B. Leite, M.M. de Araújo, I.A. Nascimento, A.C. da Cruz, S.A. Pereira, et al., Environmental Toxicology and Chemistry, Vol. 30, p. 893–897, 2011.
M.K. Lam, and K.T. Biotechnology Advances, Vol. 29, p. 124–141, 2011.

11 Биосутегі өндірісі: ағымдағы сценарийлер және болашақтағы перспективалар

*Сумита Шривастав1, Праштант Антвал2, Трибхувал Чандра2 және Ашиш Таплиял2,**
1Физика факультеті, дипломнан кейінгі білім беру үкіметтік колледжі, Уттаркаши, Уттаракханд
Биотехнология факультеті, Graphic Era University, Дехрадун, Уттаракханд

Қысқаша мазмұны

Сутегі маңызды энергия тасымалдағыш болып табылады. Ал отын ретінде пайдалану кезінде оны негізгі қазбалар отынына және олардың туындысы баламасы ретінде қарастыруға болады. Оның басты артықшылығы - оның оттегімен жану өнімі болып, парниктік CO және CO_2 газдардан гөрі су болып табылады. Қазіргі уақытта 95% сутегі дәстүрлі қазбалар көздерінен өндіріледі: көмір, мұнай, табиғи газ және т. б. Жаңартылатын көздерден сутегін алу бойынша көптеген әдістері бар. Барлық бұл әдістерді екі санатқа әбден бөлуге болады: бірінші санатқа сутегін биомасса көмегімен өндіру жатады, ал сутегін жаңартылған көздерден алу бойынша барлық басқа әдістері екінші санатқа жатады. Биомассадан өндіретін сутегі, негізінен, биомассадан алынған отынды қамтиды. Ал ол отын риформинг, газдандыру процестері және биологиялық биомиметикалық сутегін өндіру арқылы алынады. Бұл тарауда биомассадан сутегін өндіру әдістері егжей-тегжейлі қарастырылады. Сондай-ақ, биомай, синтез-газ, фотоферменттеу, қараңғылық ферменттеу және интеграцияланған технологиялар көмегімен сутегін өндірудегі соңғы жетістіктер ұсынылған. Әр түрлі әдістердің жалпы салыстырмалы сипаттамалары және олардың ағымдағы жай-күйі жинақталған.

Түйін сөздер: сутегі, риформинг, газдандыру, фотоферменттеу, қараңғылық ферменттеу

11.1 Кіріспе

Сутегі - бұл таза, сенімді, жаңғыртылатын және арзан дәстүрлі емес энергия көзі. Ол маңызды энергия тасымалдағыш болып табылады және өнеркәсіпте практикалық түрде, автокөліктерде және ракеталарда сұйық отын ретінде қолданылады. Сутегі судан алынуы мүмкін және жанғаннан кейінгі өнім су болады. Демек, ол мүлдем табиғатта қайта қалпына келеді.

Белгілі болғандай, сутегін шағын түзетулермен іштен жану қозғалтқыштарында пайдалануға болады. Сондай-ақ, ол сутекті-оттектік отын элементтерінде тікелей электр қуатын өндіру үшін, жалғыз өнім - "сумен" пайдаланылуы мүмкін. Энергия қуатын пайдаланудың ПӘК тиімділігі 60%-ға дейін жетуі мүмкін. Екінші жағынан, қазбалы отынмен жұмыс істейтін жүйенің тиімділігі, әдетте 34%. Жоғары температуралы отын элементтерін қолданғанда, электр қуатын, сонымен қатар, жылыту мақсатында отын элементінде тудырылған жылуды қолдану мүмкін болды. Осындай тәсілмен, жалпы энергия тиімділігі 80%-ға дейін жетеді. Көлік құралдарында электр жетегі бар электр қозғалтқыштардың ПӘК 90% шамасында болуы мүмкін, ал әдеттегі іштен жану қозғалтқыштардың ПӘК-і 25%-ға жуық. Қазіргі кезде отын элементтері дәл сондай қуаты бар іштен жану қозғалтқыштарына қарағанда 100 есе артық тұрады. Кез келген жағдайда, отын элементтерін жаппай өндірісте және одан әрі дамытуда шығындардың азаюын күтуге болады [1].

Оның тартымды қасиеттерін мен әмбебап пайдалануының арқасында сутегі болашақ энергетикалық жүйелерде маңызды рөл атқаратыны және әлем "сутекті энергетика экономикасын" қабылдауы әбден мүмкін. Энергияны өндіру үшін ол не жану кезінде, не отын элементтерінде оттегімен реакцияға түседі, және жалғыз өнім су болып табылады. Ол судан электролизден қайта тудырылуы мүмкін. Демек, бұл ешқандай химиялық байланыс құрылмайтын және бұзылмайтын тұйық химиялық цикл, тек таза энергия ағыны бар.

11.2 Сутегін өндірудегі стандартты әдістер

Сутегін алудың ең танымал және аз шығынды әдістердің бірі - табиғи газдан, негізінен метаннан, алынуы болып табылады. Метаннан сутегіне айналдырудың ең көп таралған әдісі - бу риформингін кейінгі сулы газ конверсиясымен реакцияландырып пайдалану.

Бұл әлемдегі барлық сутегі өнімдерінің шамамен 95%-ын қамтамасыз етеді [1]. Сутегін өндіруде маңызды әдістердің кейбірі мынада.

11.2.1 Бу риформингінің процесі

Бұл әдістегі бірінші кезең болып күкірт, метанға толы табиғи газ сияқты ластаушы қоспаларды жою болып табылады. Содан кейін метан катализатор ретінде никель оксиді қолданылуымен салыстырмалы түрде жоғары температурадағы бумен реакцияға түседі. Бұл процесс бу риформингі болып аталады. Оны келесі түрде жазуға болады:

$$CH_4 + H_2O \longrightarrow CO + 3H_2 \qquad (11.1)$$

Бұдан кейін екінші кезең болуы мүмкін. Екінші кезеңде бірінші кезеңде бу конверсиясы әсеріне түспеген қалған метанды түрлендіру үшін ауаны қосады:

$$2CH_4 + O_2 \longrightarrow 2CO + 4H_2 \qquad (11.2)$$

Одан әрі төмендетілген температурадағы сулы газ конверсиясының реакциясы жүреді. Ол көбірек сутегі мен буды өндіреді:

$$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2 \qquad (11.3)$$

11.2.2 Будың көміртекпен реакциясы

Көптеген көмірі бар елдер сутегін көмірден өндіре алады. Метан орнына қатты көміртегін бумен реакцияға түсіру мүмкін болды. Бұл жағдайда, өнім болып сингаз (синтетикалық газ), CO қоспасы және сутегі табылады. Содан кейін алынған CO булы метан риформингы мысалына ұқсас сулы газды конверсия реакциясына бумен реакциясыға түседі.

11.2.3 Сутегінің электролиттік өндірісі

Сутегін алу үшін екінші басты әдісі екі электрод арасына қуат беру арқылы суды электролиздеуді қамтиды. Бұл оң электродте газ тәрізді оттегін және теріс электродте газ тәрізді сутегін бөлуге әкеледі. Бұл тәсілмен салыстырмалы түрде таза сутегі алынуы мүмкін. Өйткені жер бетінде көп мөлшерде су бар, ол шексіз сутегін беруді қамтамасыз ете алады. Қазіргі уақытта әлемде пайдаланылатын сутегінің шамамен 4%-ы электролизбен жүргізіледі. Алайда, өндіру құны салыстырмалы түрде қымбат болып табылады.

11.2.4 Сутегін алу үшін жылулық бұзылу

Бұл әдісте сутегі өте жоғары температураға дейін қызып, жылулық (термиялық) түрде бұзылады. Шамамен 4300К температурасы талап етіледі. Сондықтан, бұл әдіс іс жүзінде өмірге бейімді емес.

11.2.5 Судың сумен өзара химиялық әрекеттесуі

Сондай-ақ, сутегін судың химиялық ыдырау арқылы өндіруге болады. Көптеген түрлер сумен әрекеттескенде оксидті құрайды. Әдетте, оксид сумен түсетін кейінгі реакцияларды болдыртпайтын қорғайтын сыртқы қабатты құрайды. Кейбір жағдайларда, литийдің жағдайы сияқты алюминий гидрооттығы қалыптастырылып, сутегі құрылады.

$$Al + 3H_2O \longrightarrow 3/2\ H_2 + Al(OH)_3 + \text{жылу} \qquad (11.4)$$

11.3 Қайта қалпына келтірілетін көздерден алынатына сутегі

Бүгінгі таңда қажетті сутегінің 95%-ы көмір, мұнай, табиғи газ және т. б. сияқты қазба отыны дәстүрлі көздерден жүргізіледі [2]. Қазба отынның екі негізгі мәселесі - бұл ластануды құрайтын CO_2 және қолжетімділігі шектеулі қазба отын көздері. Сондықтан, назар баламалы және жаңартылатын көздерге аударылған, мысалы, күн, жел, жылу, гидроэлектрлі, биомасса және т. б.

Қайта жаңартылатын көздерден сутегін алу бойынша көптеген әдістер бар. Барлық осы әдістері екі үлкен топқа бөлінеді. Бірінші топқа сутегін биомассаны пайдалану арқылы алынатын әдіс жатады, ал екінші топқа сутегін биомассадан басқа қайта жаңартылатын көздерден алынатын басқа әдістер жатады.

11.3.1 Биомассадан сутегін алу

Биомасса жер бетіндегі бүкіл тірі материяны қамтиды. Ол ауыл шаруашылығы мәдениетін, жануарлардың көңін, балдырларды қоскандағы өсімдіктерді өсіруден пайда болады. Барлық жаңартылатын энергия көздерінің ішінде биомасса бірегей болып табылады, өйткені ол күн энергиясын тиімді жинақтайды. Сутегін алудағы барлық биотехнологиялық процестер сутегін құрайтын ферменттердің болуына байланысты. Осы ферменттерге тән белсенділік саны бүкіл процесті тежеуі мүмкін. Барлық ферменттер белсенді орталықтар ретінде күрделі металл кластерлерді қамтиды. Бұл белсенді орталықтар қосалқы ферменттер мен ақуыздың жетілу кезеңіндегі күрделі процесте синтезделінеді. Осы типтегі реакцияға қатысатын бұл ферменттер нитрогеназды, Fe-гидрогеназды және Ni-Fe-гидрогеназды болып саналады. Негізінен, сутегін биомасса көмегімен алуға болатындай үш процесс бар, олар төменде сипатталған.

11.3.1.1 Риформинг нәтижесіндегі биомассадан алынатын отыннан пайда болатын сутегі

Бұл әдістің көмегімен биомасса алдымен этанол, бутанол және т. б. сияқты сұйық отынға айналады. Келесі кезеңде бұл биоотын кәдімгі қазба отын сияқты алгоритм бойынша өңделеді, мысалы, бу риформингі арқылы өндірілетін сутегі үшін табиғи газ.

11.3.1.2 Газдандыру арқылы биомассадан алынатын сутегі

Бұл процесте биомасса өртеу арқылы синтетикалық газға (сингаз) айналады. Бұл газ CO, CO_2 және H_2 құрайды. Сулы газ конверсияс реакциясының көмегімен сингаз көбірек сутегін өндіре алады .

11.3.1.3 Сутегінің биологиялық және биомиметикалық өндірісі (биофотолиз және ферменттеу)

Бұл процестер әдетте екі түрге бөлінеді. Бір түрі түсетін күн сәулесін қарастырады (биофотолиз және фотоферменттеу), ал екінші түрі жарық болмағанда да жүргізіліледі (қараңғы ферменттеу).

Биофотолиздің басты процесі фотосинтез болып табылады, бұл кезде күн сәулесінің көмегімен су оттегіге, протондарға және электрондарға ыдырайды (судың ыдырауы). Фотоферменттеу кезінде сутегі анаэробты фотосинтетикалық бактериялармен өндіріледі. Ол гидрогеназа орнына нитрогеназаны органикалық заттарды (органикалық қышқылдарды артығырақ) қалпына келтіру қабілетін күшейту үшін пайдаланылады.

Органикалық қышқылдар қатарлас қараңғы ферменттеу кезінде CO_2, сондай-ақ, органикалық субстраттардан күн сәулесінің болмағанында жүргізіледі. Осылайша, атап айтқанда, гидрогеназа бактериялары сутегін анаэробты жағдайларда ылғалды биомассадан өндіреді.

11.3.2 Биомассаны қоспағандағы қайта қалпына келтірілетін көздерден алынатын сутегі

Бұл санатқа энергияны қайта қалпына келтіретін көздерді қолданатын биомассадан басқа барлық әдістер кіреді.

11.3.2.1Электролиз арқылы қайта жаңартылатын электр энергия көздерінен алынатын сутегі (жел, күн энергиясы, геотермальды энергия, су, толқын)

Бұл әдіс суды электролиздеу жолымен алынатын сутегін алу әдісіне ұқсас. Жалғыз айырмашылығы мынада: бұл әдісте қолданылатын электр қуаты жел, күн энергиясы, геотермальды энергия, гидроэнергетика және т. б. сияқты жаңартылатын көздерден өндіріледі.

11.3.2.2 Жоғары температуралы термохимиялық күн өндірісі - термолиз

Термолитикалық су ыдырауы - бұл көп сатылы термохимиялық процессі үшін жалпы термин. Бұл процесте суды сутегі мен оттегіне ыдырау үшін жоғары температурадағы жылу қолданылады. Бұл әдісті қолданудағы қызығушылық - мұндай процесс жоғару температурадағы жылуды 50% тиімділікпен сутекке айналдыра алатындыққа байланысты. Осылайша, жаңартылатын сутегін өндіру үшін электролизге балама ұсына отырып, электр қуаты/электролиз жолымен салыстырғанда сутегі өндірісінің тиімділігін арттырады. Термолиз алдыңғы қатарлы ядролық реакторлар саласында жиі ұсынылады.

11.3.2.3 Фотоэлектрохимиялық өндіріс - фотоэлектролиз

Фотоэлектрохимиялық процестер сутегін суға батқан жартылай өткізгіш күн сәулесімен жарықтандыра отырып, бір мезгілде суды ыдырата жүргізе алады. Бұл негізінен су электролизімен бірге (PV) фотоэлектрлі батареялар комбинациясы. Екі түрлі фотохимиялық процестер бар. Біріншісі, катализаторлар ретінде еритін металдар кешенді қосылыстарды пайдаланады және фотосинтезді еліктетеді. Екінші әдіс жартылай өткізгіш электродтарды фотохимиялық ұяшықта жарық энергиясын химиялық энергияға түрлендіру үшін пайдаланады. Жартылай өткішгіштің беті екі қызметті атқарады: күн энергиясын жұтады және электрод ретінде жұмыс істейді.

11.4 Биохимиялық процестерді қолдана отырып, сутегін биологиялық қолжетімділік жолымен алу тәсілдері

Бұл бөлімде биомассадан әр түрлі әдістерден сутегін алу, әр түрлі биохимиялық процестер және биомассадан сутегін алуға байланысты негізгі кезеңдер егжей-тегжейлі талқыланады.

11.4.1 Биомассадан алынған отыннан сутегін алу

Жаңартылатын биомасса іс жүзінде CO2 әлеуеттік нөлдік әсерінен қазба шикізатының тартымды баламасы болып табылады. Өкінішке орай, биомассада сутегі құрамы шамамен 6-6,5%, ал табиғи газбен салыстырғанда ол шамамен 25%. Дәл осы себеппен, құн негізінде, биомасса/сулы газ газдандыру процесі көмегін сутегін өндіру табиғи газдың жақсы дамыған бу риформинг технологиясымен бәсекелесе алмайды. Биомассаның бір бөлігін қолданатын бағалы материалдар немесе химикаттарды өндіру үшін біріктірілген процеске қарамастан, сутегін өндіру үшін тек қалдық фракция пайдаланылады. Бұл экономикалық орынды нұсқа болуы мүмкін.

Бұл әдіс екі кезеңді біріктіреді: биомұнайды құрайтын жылдам биомасса пиролизі және биомұнайды сутегі мен көміртегі диоксидына түрлендіретін каталитикалық бу риформингі. Жылдам пиролиз - бұл жылу крекинг процесі. Ол биомасса бөлшектері үшін жоғары қарқынды жылу берілісі мен реакция аймағындағы будың қысқа уақытта болуын талап етеді. Биомассаның бастапқы жүктемесі негізінде реактордың 70-80%-ға дейін сұйық өнімді шығаратын шартты қамтамасыз ететін бірнеше схемалары көрсетілді. Оларға жалған сұйықталған күйдегі көпіршіген қабаттар, көлік реакторлары және циклондық реакторлар жатады [3].

1990-жылдары жылдам пиролиз жеке технологиялары коммерциялық мәртебесіне дерлік жетті. Пиролиз/риформинг тұжырымдамасы сулы газ конверсия технологиясы/дәстүрлі газдандырумен салыстырғанда бірнеше артықшылықтарға ие. Біріншіден, биомұнай қатты биомассаға қарағанда әлдеқайда оңай тасымалданылады. Сондықтан экономикалық құнын арттыру мақсатында пиролиз және риформингті түрлі орындарда жүргізуге болады. Екінші артықшылығы, барлық процестің экономикасына айтарлықтай әсер етеді, әлеуетті өндіру және биомұнайдан неғұрлым жоғары құндылықты қосалқы өнімдерді шығару болып табылады. Осы тұжырымдамаға сәйкес, лигниннан алынған фракция биомұнайдан бөлінуі керек және не тікелей, не белгілі бір өңдеуден кейін фенолдың алмастырғышы ретінде пайдаланылуы керек. Фенол фенолформальдегидті желім болып саналады. Көмірсулардан алынған фракция сутегін алу мақсатында буға каталитикалық айналдыруға ұшырайды.

11.4.2 Газдандыру арқылы биомассадан алынатын сутегі

Биомассаны газдандыру нәтижесінде алынатын синтез-газ (сингаз) құрамында сутегі (H_2), көміртек тотығы (CO), көміртек диоксиді (CO_2), су (H_2O), азот (N_2), метан (CH_4) және басқа да көмірсутектер саны бар. Синтез-газдағы әрбір компонентінің салыстырмалы үлесі газдандырудың технологиялық шарттарына тәуелді, яғни, температура, қысым, биомасса типіне және т. б. байланысты. Осы шарттардың арасында газдандыру агенті ең қомақты болып табылады. Биомассаны газдандырудың әр түрлі технологияларына газдандыру агенті ретінде ауа, бу немесе бу қоспасын O_2 пайдалану жатады.

Газды қайта өңдеу өніміндегі сутегінің болуын одан әрі ұлғайту H_2/CO ара қатысының ұйғаруын талап етеді. Ккеңінен қолданылатын процесс – бұл сулы газды конверсия (СГК) реакциясы. Ол CO-да CO_2-ні және H_2-ні будың қатысуымен конверсиялауды рұқсат етеді.

$$CO + H_2O \longrightarrow H_2 + CO_2 \qquad (11.5)$$

Бұл реакция қайтымды және аздап экзотермиялық болып табылады (ΔH0 = - 41 кДж/моль-1). Жоғары температурада реакция шектеулі тепе-теңдікте болады, ал төмен температурада кинетикалық шектеулі. Сондықтан реакция үшін катализаторды пайдалану талап етіледі. Газды дымқыл тазартудың (WGS) өндірістік процестері, әдетте, кататиздеу реакциясының екі сатысын қамтиды: бірі, Fe-Cr негізіндегі катализаторларды қолданумен 350-450°C диапазонында жоғары температурада, және екіншісі, төменгі температурада, мысалы, бөлме температурасында. Cu-Zn негізіндегі катализаторлармен 250 °C.

11.4.3 Биофотолиздың қолданумен сутегі өндірісі

Цианобактерияның тікелей фотолизінде жарықтың қатысуымен теңгерімге сәйкес сутегі мен оттегінің құрылуымен суды ыдыратады:

$$2H_2O \longrightarrow 2H_2(гр) + O_2(гр) \qquad AG^0 = +1498\ кДж \quad (11.6)$$

Бұл процесс тұрақты болып саналады. Себебі сутегіні пайдаланудағы соңғы өнімі су болып табылады. Алайда, бұл реакцияның жылдамдығы төмен, себебі көптеген еркін энергияныны өту қажет. Оның ірі көлемдегі қолданылуы фотобиореакторлардың бағасының жоғары болуы мен күн энергиясын түрлендіру тиімділігінің төмен болу салдарынан қиынға соқты [4]. Сутегін оттегіден ажыратуға шығындарды қосымша ұлғайтуы мүмкін.

Жарықта балдырлармен, қарақошқыл күкірт және құрамында күкірт бактериялары бар сутегін өндіру кезінде жанама биофотолиз кезіндегі фотохимиялық синтез реакциясы төмендегідей сипатталады:

$$H_2O + CO_2 + \text{күн жарығы} + \text{гидрогеназа/нитрогеназа} \longrightarrow$$

$$\text{көмірсулар} + H_2 + O_2 \qquad (11.7)$$

Қарақошқылды бактериялар, жасыл бактериялар, цианобактериялар және кейбір балдырлар сияқты көптеген фототропикалық организмдер күн энергиясы көмегімен сутегін өндіре алады. Жасыл балдырлар мен цианобактериялар сияқты микробалдырлар жарық энергиясын жұтады және электрондарды құрайды. Содан кейін электрондар фотожүйемен жұтылған күн энергиясын пайдалана отырып ферредоксинге (FD) көшіріледі. Алайда алгоритм ағзадан ағзаға түрленеді, бірақ негізгі кезеңдер фотосинтездің кезеңдеріне ұқсас. Кейбір Rhodopseudomonas capsulata сияқты штаммдар сутегін малеинді қышқыл тұзы, кәріптас қышқылы және т.б. сияқты органикалық қосылыстардың қатысуымен сәулелендіру кезінде өндіреді. Цианобактериялар (B-G балдырлар) сутегін өндіре алатын неғұрлым көп фототропты прокариот тобы болып саналады. Дегенмен, тікелей биофотолиз оттегіге сезімтал, сондықтан сутегін өндіруді қолдау қиынға соғады. Жанама биофотолиз бұл мәселені оттегіне сезімдалдылық мәселесін шешу үшін әр түрлі кезеңдердегі сутегі мен оттегін өндіру жолымен шеше алады.

11.4.4 Фотоферменттерді пайдалана отырып сутегін өндіру

Фотоферментация кезінде аноксигенді фотогетерофильді бактериялар келесі теңдеуге сәйкес

жарықтың қатысуымен сутегін өндіру үшін органикалық шикізатты пайдаланады:

$$C_6H_{12}O_6\,(\text{глюкоза}) + 6H_2O \qquad 12H_2\,(\text{гр}) + 6CO_2\,(\text{гр})$$
$$\Delta G^0 = +75.2\ \text{кДж} \qquad (11.8)$$

Бұл процестің артықшылықтары бірқалыпты энергия қажеттілігін, сутегінің жоғары теориялық шығуын (жиі моль ретінде ұсынылған шикізаттың H_2/моль ретінде), органикалық қалдықтардың ағынын тұрақтандыру қабілетін қамтиды. Кемшіліктері мыналарды қамтиды: нитрогеназаның тиімсіз ферментінен алынған күн энергиясын (<10%) түрлендірудің төмен тиімділігі және қанықтыру фотосинтезі жүргізілетін жарықтың төмен қарқындылығы. [4].

11.4.5 Көлеңке ферменттеуден сутегін алу

Көптеген ғалымдар өз назарларын аралас типті микроағзалармен анаэробты көлеңке ферменттеу жолымен биосутегі өнімін зерттеуде жұмылдырған. Көмірсулар бактерияларды өндіретін сутегі көмегімен H_2, CO_2, ұшпа май қышқылдарына (ҰМҚ) және басқа да өнімдерге айналады. Ферменттеу өнімдерінің құрамын ала отырып, ферменттеудің үш типі анықталған: пропион типті ферменттеу, май типті және этанолды типті. Сутегін өндіруді жүзеге асыру үшін аулақ пропион типті ферменттеуден аулақ болған жөн. Жүзеге асыру үшін сутегі өндіру аулақ ферментация пропионового типті. Май типті ферменттеу доминантты өнімдер ретінде H_2, CO_2, май және сірке қышқылдарын құруға әкеледі. Этанол типі бойынша ферменттеу негізінен H_2, CO_2, этанол және сірке қышқылын өндіреді. Әртүрлі ферменттеу әртүрлі өнімдерге әкеледі, сондықтан ферменттеу өнімдерінің құрамы ферменттеу типін көрсетуі мүмкін.

Қараңғы ферменттеу кезінде анаэробты бактериялар және кейбір микробалдырлар (мысалы, көмірсуларға бай субстраттардағы жасыл балдырлар) қараңғы ортада сутегін жүргізе алады. Сутегі органикалық ашытудың соңғы өнімдері - сутегі мен көмірқышқыл газын бере отырып, көмірсуларға бай субстраттарда қараңғы анаэробты бактериалық өсірумен алынуы мүмкін. көмірсулардан сутегін өндіретін таза мәдениеттер Enterobactor, Bacillus және Clostridium түрлерін қамтиды. Пайдаланылатын таза субстраттар глюкоза, крахмал және целлюлозаны қамтиды. Инокуляттарды қоса алғанда, технологиялық шарттар сутегін шығаруда айтарлықтай әсерін тигізеді, себебі олар ферменттеудің соңғы өнімдеріне әсер етеді. Сутегін өндіру үшін көмірсулар органикалық көміртегінің басты көзі болып табылады. Биомассадағы глюкозадан 1 глюказаға 4 моль сутегін ғана алуға болады, ал сірке қышқылы жанама өнім болып табылады:

$$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \longrightarrow 2CH_3COOH + 2CO_2 + 4H_2 \qquad (11.9)$$

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2COOH + 2CO_2 + 2H_2, \qquad (11.10)$$

Келесі процесс қараңғыда гетеротрофты бактериялармен анаэробты ферменттеуді түсіндіре алады:
Биомасса Көмірсу Қараңғы ферменттеу Орг. қышқылдар Гидрогенез
H_2 □ CO_2

11.4.6 Сулы газ конверсиясы биологиялық реакцияның қолданылумен сутегін алу

Бұл сулы газды конверсиялаудың биологиялық реакциясы (BWGS) көмегімен сутегін өндірудегі жаңа тәсіл. Кейбір Rubrivivax gelatinosus сияқты фотогетеротрофты бактериялар қоршаған орта температурасы мен атмосфералық қысым кезінде сулы газ конверсиялау реакциясын жүргізуге қабілетті. Егер Н□-ні Н2-ге дейін қалпына келтірумен СО тотығуымен байланысты аденозинтрифосфатты (АТФ) өндіру үшін көміртектің жалғыз көзі ретінде СО-ны пайдаланса, бұл бактериялар қараңғыда өмір сүре алады:

$$\text{Биомасса} \longrightarrow CO(g) + H_2O(l) \longrightarrow CO_2 + H_2(g);$$
$$\Delta G^0 = -20\ \text{кДж моль}^{-1} \qquad (11.11)$$

Қызылкүрең күкірті емес бактериялар 100% СО-ны квазистехиометриялық сутегі мөлшеріне

айналдыра отырып, қараңғы сулы газда көміртегі тотығу конверсиясын жүзеге асырады. Ол, сондай-ақ, CO-ны басқа органикалық субстраттардың қатысуымен пайдалана алады. Табиғатта болатын биомасса термохимиялық конверсия жолымен сулы газға (CO мен H_2O) оңай түрлене алады. Зерттеулер көрсеткендей, 1 кг жасушалар күніне 1кг сутегін көпіршіген бағанада немесе бактериальді фильтрі бар биореакторда өндіре алады. Сутегі синтезі сулы газ конверсиялау реакциясы кезіндегі 20-50 ммоль H_2 ж-1 сағат-1 қараңғы анаэробтық ферменттеумен салыстырғанда 96 ммоль H2 л-1ч-1 құрады. Сутегін өндіру үшін өңдеу құны $12-20 кг-1 шегіндегі биологиялық өңдеуге басқа да шығындармен салыстырғанда сулы газ коверсиялау процессі көмегімен $3,4 кг-1 құрайтындығы есептелді [5].

11.5 Сутегін өндірудегі соңғы жетістіктер

Қазіргі уақытта сутегінің 5 × 106 м3 әлемдік өндірісін құрайды, оның 95%-ы таза теріс энергия өсімі бар қазба отыннан жүргізіледі. Сутегін өндіру, мысалы, метанды бу арқылы конверсиялау, көп жағдайда, метанға 2,95 моль 2,95 моль H2 теріс өсімі бар таза энергияны -16 МДж/кг H2 береді. табиғи газда жұмыс істейтін аралас циклді электрстанция өндіретін электрэнергияның қолдануымен су электролизі жақсы жағдайда, 1,37 моль H2 теріс өсімі бар таза энергияны -172 МДж/кг H2 береді [4]. Егер сутегі тұрақты қазба отын алмастырғыш ретінде пайдаланылса, онда ол қазба отыннан бөлек қайта қалпына келтірілетін шикізаттан өндірілуі қажет. Демек, қазба шикізат арқылы сутегін өндіру процесін оң өсім энергиясы бар биопроцестермен алмастыру қажет. Биологиялық процестер биосутегі сияқты танымал таза әрі тұрақты сутегін өндіру үшін үміттендіру тәсілі ретінде ұсынылды. Айырмашылығы қазіргі заманғы технологияларына қарағанда, биологиялық технологиялар қандай да бір зиянды жанама өнімдер пайда болмайтындай жұмсақ пайдалалну шарттарында қайта қалпына келу шикізатын қолданумен сутегін өндіру үшін өңделе алады.

11.5.1 Биомұнайдан сутегін алу

Черник және басқалар да сутегін коммерциялық никель катализаторын пайдалану арқылы жалған сұйық қабаты бар реакатордың көмірсуларынан алынатын биомұнайдың катализаторлық бу риформингі фракциясы арқылы тиімді алыну мүмкіндігін дәлелдеген. [3]. Будың көптеп артылуы табиғи газ риформингі үшін қолданылатындағыға қарағанда көмірсулардан алынатын күрделі қоспалардың жылулық ыдырау салдарынан пайда болатын көмір мен кокстың (бұл көміртекті қатты заттарды газға айналдыру үшін) пайда болуын азайту үшін пайдаланылады. 850°C және 9 көміртегінің буға молярлық қатынасы кезінде катализатордың сегіз сағаттық жұмысы ішінде стехиометриялық айналдыру үшін мүмкін болатын сутегін өндірудің 90%-ды құрады. Осы шығыс 5-7%-ға артық бола алатын еді, егер де риформингтің артынан сулы газды конверсиялаудың екінші реакторы болғанда. Ақырында, кокстың шөгінділері катализатордан бумен газдандыру және бастапқы катализаторлық белсенділікті қайта қалпына келтіретін көміртегі диоксиді арқылы тиімді кетірілді.

Техникалық-экономикалық талдау процесінде сутегін өндіру көлемі күніне 35,5 т құрайтындығы және 930 т/күн құрғақ биомассаның қажет болатындығы болжалған. Биомасса 25 АҚШ доллары/тонна бағасы бойынша қолжетімді болып саналды. Риформинг пен пиролизді қондыру үшін пайданың ішкі нормасы ретінде 15% қабылданды. Егер де биомайдың фенолды фракциясын 0,44 АҚШ доллары/кг (шамамен фенолдың жарты бағасы) сату мүмкін болғанда, бұл тұжырымдамалық процесі шегінде сутегінің бағалау құны 7,7 АҚШ доллары/ГДж болатын еді. Бұл қазіргі сутегін сату төмен мөлшердегі баға болып табылады [3].

Валлес және басқалар (2013) биомассаның лигноцеллюлозды жылдам пиролизі (ағаш үгінділері) нәтижесінде үзіліссіз биомайдың сулы фракция режимінде сулы бу риформингі жайлы хабарлады [6]. Реакциялық жүйе үшін екі тізбекті кезең қарастырылған: i) пиролитті лигнинді ұстап тұру үшін 200°C температурасында термиялық саты және ii) 0,10-нан 0,45-ке дейінгі кеңістіктік-уақыттық аралықтағы интервалы, 600-800°C диапазонындағы жалған сұйықталған қабаттары бар өңделген биомұнай ағымындағы риформингЛантан оксиді La_2O_3 катализаторға $Ni/\alpha\text{-}Al_2O_3$ кинетикалық қасиеттерді (биомай конверсиясы, шығу және сутегінің селективті қабілеті) арттыру үшін енгізілген, сонымен

қатар, қатерсіздендіру анықталған. Сондай-ақ, газдандыратын кокстың бастамашыларында айтарлықтай температураның рөлі талданды. Биомұнайдың толық конверсиясы Ni/La_2O_3–αAl_2O_3 катализаторымен 700°C кезінде және орналасуы 0,22 г катализатор/сағ (г биомұнай)-1 кеңістіктегі уақытында жетеді. Катализаторды қатерсіздендіру төмен болып шықты, ал сутегінің шығуы және жеткен селективтілігі тиісінше 96% және 70% құраған.

11.5.2 Синтетикалық газдан сутегін алу

Соңғы бірнеше жылдарда биомұнайдың бу риформингі тәсілімен салыстырғанда сутегін синтез-газ көмегімен өндіру бойынша алдағы жұмыстар туралы хабарланған. Газдандыру процесінде биомасса толығымен неғұрлым таза газ тәріздес өнімдерге айналады. Газдандыру бу арқылы жүреді , өйткені газ шығаратын агент сутекке байытылған газдың өндіруілуіне себеп болады. Будың қатысуымен жүретін сулы газ конверсиясының реакциясы және буды түрлендіру сутегінің жоғары шығуына әкеледі. Егер газдандыру процесі кезінде жасайтын көміртегі диоксиді процесс кезінде тұтылса, онда биомасса көмірқышқыл газдың шығарылуының теріс көзі болып саналуы мүмкін. Осылайша, көмірқышқыл газды ұстау процесінде биомассаны булы газдандыру сутегін тұрақты өндіру үшін перспективалық нұсқасы болуы мүмкін. Сорбенттер қатты негізде көміртек диоксидін сіңіру кезінде әр түрлі пайдалану артықшылықтарға ие екені анықталды. Олар басқа сұйық сорбенттер әрекет ете алмайтын жерде жоғары температура кезінде жоғары сіңіру коэффициентіне ие. Мұндай сорбенттер типі болып родий, алюминий оксиді, никель негізіндегі қатты абсорбент негізінде, доломиттер және CaO табылады. Металдар негізіндегі сорбенттер қымбат әрі экономикалық тұрғыда тиімсіз, Ал кальций оксиді арзан және өте таралған. Ол өте жоғары температурада көмірқышқыл газын сіңіру үшін тиімді сорбент болуы мүмкін. Ачарья және авторластар CaO сорбенттері және олардың әр түрлі жұмыс параметрлеріне (будың биомассаға қатынасы, температура және CaO-ның биомассаға қатынасы) әсері қатысуымен биомассаның булы газдандыруынан сутегінің пайда болуы шамасын анықтау үшін тәжірибе жүргізді [7]. 54,43% дейінгі сутегі концентрациясы бар газды қайта өңдеу өнімі бу/биомасса = 0,83, CaO/биомасса = 2, T = 670°C қатынасы кезінде алынды. CaO/биомасса = 2 мөлшері кезінде көмірқышқыл газдың CaO-сыз газдандырумен салыстырғанда концентрациясының 93,33%-ға төмендеуі анықталды.

Ең озық қондырғылардың бірі Швецияда "Биомассаның газдандыру Орталығында Växjö Värnamo" (VVBGC) биомассаның газдандыру технологиясының орындалатындығын көрсетеді. Оның биоотында жұмыс істейтін 18 МВт/сағ-пен аралас газдандыру циклымен бу генераторлық қондырғысы бар (IGCC) (аралас жылу энергиясы). Бұл қондырғы сутегімен байытылған таза синтетикалық газды (синтез-газ) биомассаны газдандыру негізінде будың қысымымен немесе кейін тазартылу мен байытылумен оттегіні үрлеумен өндіру екендігін көрсетеді. Бұл жағдайда сутегіні синтез-газда ұстау көлемнің 35% до 45% аралығына дейін жетуі мүмкін. Мароно және басқалар (2010) Fe-Cr WGC катализатордың каталитикалық белсенділігін CO конверисиясы мен H2 пайда болу тарапынан зерттеді [8]. Шикізат құрамы, көлемді жылдамдық мен будың CO-ға қатынасын қосқанда, негізгі жұмыс параметрлерінің катализатордың белсенділігіне әсері зерттелді. Бұл зерттеуде берілетін газдағы (44 - 60% құрғақ салмақ) CO-ның жоғары болғанына қарамастан, 10-17% (құрғақ салмақ) аралығындағы шығу газында және реактордан көлемі 3%-дан төмен CO концентрациясын сутегінің құрамын арттыруды қамтамасыз ете отырып, 350–450°C аралық температурада кезінде катализатор өте жақсы сипаттамалар көрсетті.

Никель негізіндегі, әр түрлі Ce/Ni жүктеулермен (0,17-ден 0,84-ге дейінгі аралықтағы молярлық қатынас) кремний диоксиды (Ni/SiO_2) негізінде бірнеше катализаторлар бірлескен қарапайым қанықтыру тәсілін пайдаланумен және дайындалды және синтез-газды метанды ішінара қышқылдануымен CO2 риформингімен араластыра алу үшін қолданды [9]. Құрамында церий бар катализаторлардың арасында церийге бай катализаторлар құрамында аз көлемде церий бар катализаторларға қарағанда жоғары белсенділікті және тұрақты болып шықты. Температуралық-программалауды қалпына келтірудің (TPR) және спектроскопияның ультракүлгін және көрінетін шашыраудың (DRS) талдауы CeO_2-ні қосу Ni мен тасымалдаушының арасындағы химиялық қатынастың төмендетуін көрсетті. Ол қалпына келушілік пен Ni дисперсиясын арттыруға әкеледі. NiCe-x/SiO2 (x = 0,17, 0,50, 0,67, 0,84) катализаторларында TPR бағыттарында қалпына келтіру шыңы молярлық қатынастың артуымен Ce/Ni жоғары температура бағытына қарай ауысуда. Бұл қалпына келтірілген металл никель катализаторларының кіші мөлшерімен түсіндіріледі. Реакцияланудан кейінгі катализаторлар үшін көрінетін электронды микроскопия (КЭМ) және рентген дифракциясы (РД) үдеткіш метал никельдің молекулаларын ұстап тұрады және реакцияның жоғары температурасында метал бөлшектерінің өсуін тоқтатады. $NiCe\text{-}0{,}84/SiO_2$ катализаторы NiCe-

0,84/SiO2 -дің шағын өлшемді үздіксіз молярлық қатынасымен тұрақты белсенділікті 6-сағаттық реакция ішінде көрсеткен. Онымен қоса 850°C және атмосфералық қысым кезінде метанның жартылай тотығуымен CO_2 риформингі үйлестіруімен.

Батареяларды отын элементтерімен ауыстыру тасымалды құрылғыларды қуаттандыру үшін перспективалық амал болып табылады. Алайда, сутегі отынын өндіру мен сақтау бұл технологияны жақтауда қиындықтарды қиындықтар кездеседі. Бұл мәселенің ықтимал шешімі - қаныққан отын-ауа қоспасы сутекке бай синтез-газға айналатын жердегі отын риформингі болып табылады. Смит және авторластар (2012) синтез-газға реактивті отын (Jet-A) мен бутанолдың конверсиясын келесі жолмен зерттеді: кеуекті ортасы бар (кең диапазондағы кіре берістегі жылдамдық пен баламалылықтың қатынасы жұмыс істеп тұрған) реакторда катализаторлық емес фильтрациямен жану [10]. Бұл зерттеу синтез-газды өндіру, сутегінің шығуы, көміртегі тотығуының шығуы және энергияны түрлендіру тиімділігінде тоғыстырылды. Бұл зерттеу катализаторлық емес тәсілмен синтез-газға айналдыру үшін бұл отын түрлерінің ықтималын анықтау және синтез-газды өндіру кезінде фильтрация процесін түсінуді жақсартуға бағытталды.

Газдандыру - бұл ағын сулар тұнбасы энергиясын пайдаға асыру перспективалық баламалы үдерісі (процесс). CaO көмір, биомасса және тұнба газдандыруымен өндірілетін синтез-газда H2 құрамын арттыра алатын тиімді қоспа ретінде теңестірілді. Кальций гидрототығы (CaO) сүзгі-прессте ағын сулар тұнбасын тазарту үшін белгілі бір нормаға сәйкестендіретін кең қолданыстағы қоспа болып табылады кеңінен қолданылатынын есепке ала отырып, Лью мен авторластар синтез-газдың жоғары тиімділігін зерттеді. Әсіресе, CaO-мен араласытрылған құрғақ сорғытылған тұнбаның және белгілі бір нормаға сәйкестендіру қоспасы ретінде сорғытылған CaO құрғақ тұнбаның катализаторлық бу газдандыруы кезінде H_2 шығуы жайында [11]. Тәжірибелер тиісінше 873 К, 973 және 1073 К электрлік қыздырылған реактор кезінде орындалған. Нәтижелерге сәйкес, белгілі бір нормаға сәйкестендіру CaO қоспасы CaO қоспасына қарағанда синтез-газ бен H2 өндіруін әлдеқайда жақсартты. XRD және SEM-EDX көмегімен орнатылды: белгілі бір нормаға сәйкестендіру CaO қоспасы толығымен Ca $(OH)_2$-ға ауысады, ал бұл кезде CaO сияқты қоспа CaO түрінде көбінесе ұсынылған. Бұдан басқа, белгілі бір нормаға сәйкестендіру CaO қоспасының Ca түрлері тұнбаның матрицасы бойынша біркелкі үлестірілген. Бұл кезде Ca түрлері CaO қоспасымен бастапқы күйін біркелкі емес үлестірумен сақтады. Олардың екеуі де H_2 пайда болуын шығарылған газбен бірнеше дәрежеге дейін катализаторлық термиялық шайыр крекингі байланысу жолымен ұлғайта алатын еді. Бұған қосымша, РФЭС талдауы мен қуыстық құрылымның талдауы CaO қоспасымен салыстырғанда белгілі бір нормаға сәйкестендіретін CaO қоспасы қуыстың қалыптасуы кезінде қолайлырақ екендігін көрсетті және оның C-C байланысы мен C-H байланысын жартылай ыдырауды ынталандыру үшін үлкен ықтималдылық болды. Ол органикалық макромолекулалардың салыстырмалы түрде шағын молекулаларға ыдырауына әкеледі. Олар газ тәрізді өнімдерге жеңілірек түрлене алады. Бұл газдандыру процесінде желдеткіш кальций оксиді тұнбасында Ca қайта қолдану пайдалы екендігін көрсетеді.

11.5.3 Фотоферменттеуден сутегін алу

Сутегі мен көмірқышқыл газдың бөлінуімен бір мезгілде көрінетін жарық сәулелену кезінде гетеротрофты бактериялардың қатысуымен органикалық қосылыстардың ыдырауы фотоферменттеу процесі ретінде танымал. Мінсіз субстраттар бұл процесс үшін жалпы азот мөлшерінің (органикалық және бейорганикалық) төмен концентрациясымен органикалық қалдықтар болуы мүмкін. Бұл күкіртті емес қызылкүрең Rhodobacter sphaeroides O.U.001 бактериялары сутегін азық-түлік, сүт, қант немесе спирт өнеркәсібінен шығатын қалдықтардан құру процесінде өте тиімді биокатализаторлар екені белгілі [12]. Сыра қайнату зауытындағы қалдықтарда органикалық заттардың өте жоғары концентрациясы (оттегіде орташа химиялық қажеттілік - ХПК: 0,8–2,5 кг/гл) сутегін өндіруде осы қалдықтарды пайдалануды ұйғарады. Сыра өндіру кезінде қалдықтардың саны орасан зор. Қалдықтардың химиялық құрамы өндірілетін сыра мен ашу дәрежесіне байланысты. Мұндай қалдықтар амин қышқылдарын, ақуыздарды, органикалық қышқылдарды, қанттар, спирттер, сондай-ақ В тобы витаминдерін қамтамасыз етуі мүмкін. Барлық осы субстраттар сутекті фотобиологиялық өндіру кезінде тиімді пайдаланылуы мүмкін. Сейферт және авторластар (2010) Rhodobacter sphaeroides O.U.001 (концентрациясы инокуляттардың концентрациясы - 0,36 г құрғақ салмақ/л) және 116 Вт/м2 жарықтылығы кезінде сутегін фотобиогенерациялау үшін сыра қайнату зауытының ағынды суын қолданды [12]. Ең жақсы нәтижелер 120 °C кезінде 20 мин ішінде және көлемі бойынша 10%-ға тең ортада қалдықтардың максималды концентрациясы ағынды суларды стерильдеу кезінде алынды. Өндірілген биогаздың негізгі өнімі сутегі болды (90%). Стерильдеуден кейін сутегін

тудыру саны үш еселенді (H2/л ортаның 0,76-дан 2,2 л-ге дейін), ал жарық конверсиясының тиімділігі 1,7% мөлшеріне жетті.

11.5.4 Қараңғы ферменттеуден (DF) сутегін алу

Үш биологиялық процестердің ішінде ең жоғары дәрежелі конверсиясы бар кенеттен қараңғы ферменттеу болатынын назарға ала отырып, өндіру төмен болады, ал конверсия толық болмайды. Ол соңғы өнім ретінде майлы ұшпа қышқылдары мен спирттердің пайда болуына әкеледі. Осылайша, қараңғы ферменттеу (16 мДж/кг және 120 мДж/кг сәйкесінше глюкоза мен сутегін энергетикалық негізде ұстап тұру) энергиясы үшін шикізатты басып алу тиімділігі 33% шамасында құрайды. Сутегін өндіру процестерін салыстырудың негізгі факторы болып энерготасымалдаушы болып қызмет ететін бастапқы шикізаттан соңғы өнімге дейін көшірілетін электрондар саны мен процесс кезінде энергияның жиынтық өсімі табылады. Биофотолиз бен фотоферменттеу кезінде субстраттың барлық электронды эквиваленттілігі сутегіге бағытталған шақта, қараңғы ферменттеу кезінде шикізатта электронның тек бөлігі ғана сутегіге бағытталады. Себебі электрондардың басым көпшілігі органикалық соңғы өнімдерге бағытталады, мысалы, майлы ұшпа қышқылдар мен спирттер. Бұл кемшіліктерге қарамастан қараңғы ферменттеу басқа екі фототрофты процестерге қарағанда қолайлырақ деп танылды. Себебі ол процестермен басқару үшін сыртқы энергияны немесе қажет жарықты алу үшін үлкен бет аймағын талап етпейді. Ол энергетикалық өнімділік пен қалдықтарды тұрақтылық қос функциясын орындайтын шикізат ретінде органикалық қалдықтарды пайдалану үшін бар реакторлық технологиялардың артықшылықтарын пайдалана алады. Фототрофты процестермен салыстырғанда қараңғы ферменттеу процесінің қосымша артықшылықтары, сонымен қатар, өзіне бөлшектерден тұратын органикалық шикізатты меңгеру және күні бойы әрекет ететін қабілетін қосады.

Қараңғы ферменттеу кезінде бастапқы шикізат ретінде әр түрлі қалдықтар пайдаланылуы мүмкін, мысалы, пальма майын өндіруде алынатын сұйық қалдықтар, қатты тұрмыс қалдықтары, тағам қалдықтары және ірімшік сарысуы. Анаэробты тұнба, тұнба тыңайтқышы, ағын сулардың қалдығы және топырақ сутегін ферменттік алу процесінде инокуляттар ретінде кеңінен таралған. Себебі олардың құрамында әр түрлі бактериялар бар. Ол бактериялардан тиісті байытудан кейін сутегін өндіретін бактериялар алынуы мүмкін.

Ферменттеу өнімдері температура мен pH сияқты жұмыс параметрлеріне байланысты. Сутегін өндіру процесі кезінде төрт параметр жиі зерттелді, соның ішінде: pH, температура, гидравликалық ұстап қалу уақыты (HRT) және концентрация немесе жүктеудің органикалық жылдамдығы. Ву және авторластар (2010) микроағзалардың көзі ретінде сиыр көңін тыңайтқышын пайдаланған [13]. Көрсетілген pH оңтайлы мәні әр түрлі пайдаланылатын штаммдарға байланысты 4,0-тен 9,0-ге дейін құрайды. Гидравликалық ұстап қалу уақыты (HRT) үздіксіз жұмыс тиімділігіне әсер ететін негізгі фактор болып саналады. Экономикалық пайданы қарастырған кезде гидравликалық ұстаудың неғұрлым қысқа уақыты жақсырақ. Температура сутегі бөлінуіне әсер етеді. Өйткені гидрогеназа температураның тар диапазонында белсенді. Көптеген зерттеулерде сутегін өндіру үшін температура 30 және 37 ° C аралығында орнатылған.

Го және авторластар (2010) анаэробтық ферменттеу арқылы целлюлозадан экономикалық тұрғыдан тиімді сутегін құрды [14]. Бірінші кезекте, Trichoderma viride арзан биомассасынан қатты фазалы ферменттеу (SSF) көмегімен целлюлоза гидролизі үшін пайдаланылатын целлюлаза алынған. ылғалды ұстап тұрі, инокуляттар мөлшері және өсіру уақыты сияқты арзан биомассада целлюлозаны өндіру үшін кейбір мәдениет шарттары зерттелген. Сутегінің максималды шығуы 122 мл/г-TVS субстраттың 20 г/л концентрациясы мен 53 сағат өсіру кезінде алынған. Бұл мөлшер шикі жүгері сабақтары қалдықтарына қарағанда шамамен 45 есе көп болды. Биогазда сутегі мөлшері 44-57% көл./көл. құрады, және едәуір мөлшердегі метан байқалмады.

Антонопулу және авторластар (2010) биореакторда үздіксіз араласумен бал жүгері сіріндісі қантынан сутегін ферментті өндіруіне pH әсері деп өз зерттеулерін топтады [15]. Сутегін өндіруде ең жоғары жылдамдық пен өңдеу pH-5,3 кезінде алынды. Басқа зерттеу кезінде Цуй және авторластар (2010) әр түрлі әдіспен алдын ала өңделген терек жапырақтарын 35°C температура кезінде анаэробты аралас пайдаланумен сутегіне айналдыру бойынша тәжірибелер өткізді [16]. Терек жапырақтарын қанттануға қышқылды, сілтілі және ферменттік алдын ала өңдеу әсері зерттелді. Құрғақ терек жапырақтардан сутегінің максималды тұтас шығу көрсеткіші 44,92 мл/г дейін жеткен. Басқа жұмыста Кастелло және авторластар (2013) субстрат ретінде ірімшік сарысуын қолданумен сутегін алу үшін

тығыз қабатты анаэробты реактордың конфигурациясын қолданды [17]. Микробиологиялық құрамы реактордың жұмысымен байланысты болды. Органикалық заттар бойынша үш тіркелген жүктеу жылдамдығы қолданылды: 24 сағат гидравликалық ұстап қалу уақыты кезінде 22, 33 және 37 г ХПК/л-1. 22 г ХПК бастапқы көрсеткішінен 37 г ХПК дейін органикалық ластанумен жүктеме жылдамдығын арттыру және 5 pH мөлшерінен асатындай қиылыстыру 1 л H көрсеткішіне дейін жеткізуде және сутегін өндіруде оң әсерін тигізді. Барлық зерттелген шарттарда сутегі өндірісі тұрақты болатын, және осы типті реакторларда жиі хабарлайтын мәселелер (сүзгінің бітелуі, метаногенез және еріткіш өндірісі) жұмыс уақытында байқалған жоқ. Сутегінің максималды шығу көрсеткіші 1,1 моль H2/моль лактозаны құрады, бұл максималды теориялық көрсеткіштен (H2/моль лактозаға 8 моль) әлдеқайда алыс. Бірақ субстрат ретінде ірімшік сарысуын қолданумен алдыңғы жұмысқа ұқсас. Микробиологиялық талдау сутегін өндіретін ферменттер (Clostridium и Klebsiella) мен басқа сутегі емес ағзалардың аралас популяциясын төмен үлеспен көрсетті.

Инокуляттар ретінде органикалық топырақты қолданумен мерзімдік режимде анаэробты ферменттеу көмегімен Лю мен авторластар (2013) глицеринді биодиздельді отын қалдықтары ағымынан құнды өнімдерге (мысалы, сутегі мен 1,3-пропандиол (1,3-PD)) айналдыруды зерттеген [18]. 1,3-PD сұйық фазасы мен бу фазасын енгізу құрылғысында сутегін өндіруді сутегін әр түрлі ұстап қалу уақытында (HyRT) зерттеді. Олар газды жинау интервалымен (GCI) және газ жинаудың бастапқы уақыт сәттері (IGCT) көмегімен бақыланды. Биодизельді глицеринді тазартудың екі сатысы (P2 және P3) үш концентрацияда (3, 5 және 7 г/л) сынақтан өтті. Ұзағырақ HyRT (ұзағырақ GCI және одан ұзағырақ IGCT) сутегінің төменірек шығуына, бірақ 1,3-PD жоғары шығуына әкелді. P3 глицерині 7 г/л концентрациясында GCI/IGCT кезінде ең жоғары 1,3-PD шығуы болды (тұтынатын глицеролдың 0,65 моль/моль), ол 20 ч/65 сағ тең, және 2,5 ч/20 сағ GCI/IGCT кезінде ең жоғары сутегінің шығуы (тұтынатын глицеролдың 0,75 моль/моль) тиісінше. Аралас тәртібіндегі кинетикалық моделі 1,3-PD мен сутегін өндіруге GCI/IGCT әсерін модельдеу үшін әзірленді. Нәтижелер сутегі өндірісін глицериннің анаэробты ферменттеу кезінде HyRT реттей отырып оңтайландыруға болатындығын көрсетті.

11.5.5 Интеграцияланған технологияны пайдалана отырып, сутегі өндіру

Жақын уақыттан бері таза кіріс әдісі өнеркәсіптік өндіріс үшін жеткіліксіз болғандықтан, интеграцияланған технология био-сутегі өндірісінің ең жақсы нұсқасы болды. Екі әдістен көп біріктірілген кезде, жанама өнімдер де қолданылуы мүмкін, ол интеграциаланған процестердің жалпы тиімділігін арттырады.

Біріктірілген қара және фото ферменттеу биологиялық газ тәріздес сутегі өндірісінде жаңа әдіс болды. Оның қара ферменттеу немесе фото ферменттеудің бір сатылы процестерімен салыстырғанда белгілі бір артықшылықтары бар. Осы мақсатта, алдын ала өңдеуден, гидролизден, қара ферменттеу мен фото ферменттеуден тұратын, үш сатылы процесс қолданылуы мүмкін. Алдын ала өңдеудің бірінші сатысы ұсатуды, қышқыл ортадағы гидролизді, бейтараптауды және биомассадан көмірсу қоспасын алу үшін қоректік заттарды қамтиды. Қара ферментация сатысында ашытылған қант органикалық қышқылдарға, CO_2 мен сутегіге түрлендірілді. Органикалық қышқылдардан сутегін жарықпен байланысты анаэробты жағдайда алу үшін жеңіл ферментацияны қолданды. Сутегі өндірісінде қара ферменттеудің әсері фото ферменттеу үшін органикалық қышқылдардың жеткілікті мөлшерін қамтамасыз етеді. Сондықтан, органикалық қышқылдардың қолжетімділігіне шектеу жойылады. Қара және фото ферменттеу биореакторларын пайдалану кезінде, гибридті ферменттеу технологиясы H_2 өнімділігін арттырудың ең перспективті жолдардың бірі бола алады. Процестің синергиясы, субстраттың конверсиясын барынша арттыру, керісінше, термодинамикалық және басқа да шектеулерге байланысты толық өзгере алмайды [19]. Осылайша, осы жүйеде тәуелсіз жеңіл бактериялар мен тәуелді жеңіл бактериялар H_2 шығары ндысын арттыру үшін кешенді жүйені қамтамасыз етеді. Фото ферментті бактериялар арқылы органикалық қышқылдарды одан әрі пайдалану, ОХҚ көзқарасы бойынша сарқынды сулардың тәуір сапасымен қамтамасыз ете алатын еді. Қалай болғанда да, процестің екі микробты компененттері үшін қоршаған орта мен қоршаған орта жағдайының оңтайлы құрылымын қамтамасыз ету үшін, қондырғыны жақсы бақылау қажет. Мұндай жүйелерде анаэробты көмірсулардың ашытуы (немесе органикалық қалдықтар),

төмен молекулалық қышқылдар сияқты, содан кейін фотосинтетикалық бактериялардың көмегімен екінші этапта фотобиореакторда H_2 айналатын, аралық өнімдердің түзілуіне әкеліп соғады. Екі жүйені біріктіру арқылы мінсіз ің жоғарғы өнімділігін алуға болады.

Мысал ретіндегі әдіс, сутегі өндірісін үлкейту мақсатында, түрлі сәулелер көздері мен қарқындылықты қолданумен биосутегі өндірісі үшін, бидай крахмалы ерітіндісін жеңіл ферментке дейін қара ферментті әсерін көрсетеді [20].

Басқа біріктірілген процесс Бразилияда биоотыннан сутегін өндіру болды, және ол жыл сайын одан да маңызды болып келеді [21]. Бұл мәнмәтінде биосутегі өндірісі кезінде этанолдың бірінші буынынан ағын қалдықтары (этанол 1G), екінші буынды этанол (этанол 2G) және биодизель өндірісі қолданылуы мүмкін. Сондықтан да, гексозалар, пентозалар мен глицериндер сутегін өндіру үшін субстрат ретінде сыналды. Біріншіден, инокулятпен (қышқылдық, сілтілік және жылулық) алдын ала өңдеулердің бактериалдық қауымдастықтардың тиімділігіне әсерін клостридий гидрогеназа экспрессиясының деңгейі бойынша бағалады. Алдын ала қыздырумен өңделген инокулят H_2 (4,62 моль H_2/моль сахароза) ең жоғарғы өнімділікті қамтамасыз етті, сонымен қатар, гидрогеназа экспрессиясының ең жоғарғы деңгейі, 72 сағаттан соң өңделмеген инокулятпен салыстырғанда 64 рет жоғары. Сақара С5 пен С6 және глицерин Н2 (35°С және pH 5,5) өндіруге сыналған, нәтижесінде Н2 төмендегі түрі өндірілген: (4,24 моль H_2/моль сахароза), глюкоза (2,19 моль H_2/моль/ глюкозf), фруктоза (2,09 моль H_2/моль фруктоза), ксилоза (1,88 моль Н2/моль ксилоза) және глицерин (0,80 моль H_2/моль глицерин).

Тағы бір интеграцияланған технология, ол, орталық композициялық жоспармен (CCD) жауап беру (RSM) әдіснамасын қолданатын, жаңа оқшауланған бактерияларды Enterobacter aerogenes KKU-S1 пайдалану арқылы жұмсалған глицериннен сутегі мен этанолды бір уақытта алу болып табылады [22]. Плакетт-Берман әдісі алғаш рет сутегі мен этанолды өндіруге әсер ететін факторларды анықтау үшін пайдаланылды, яғни, бастапқы pH, температура, дәрумендер ерітіндісінің мөлшері, ашытқы сығындысының концентрациясы (YE) мен глицерин концентрациясы. Нәтижесі, бастапқы pH, температура, ашытқы сығындысының концентрациясы мен глицерин концентрациясы сутегі (HPR) мен этанолдың түзілу жылдамдығына статистикалық маңызды ($p \leq 0,05$) әсер етті. Сонымен қатар, орталық композициялық жоспар (CCD) бойынша маңызды факторлар оңтайландырылды. Өндірістің бір мезгілде өсуі үшін оңтайлы шарттар, сутектің пайда болу жылдамдығы және этанол өндірісі ашытқы сығындысының концентрациясы 1,00 г/л, глицерин концентрациясы 37 г/л, бастапқы pH 8,14 және температура 37°С болды, онда сутегі мен этанол өндірісінің максималды жылдамдығына 0,24 ммоль H_2/л және 120 ммоль/л қол жеткізілді.

11.6 Био-сутегі өндірісінің жағдайы

2005 жылы 48% ғаламдық сутегіне деген сұраныс табиғи газды бумен қайта құру нәтижесінде алынды, шамамен 30% шикі мұнай өңдеу зауытынан шикі мұнай мен бензинді фракция/химиялық өнеркәсіптік газ қалдықтарынан, 18% көмірді газдандырудан, 3,9% су электролизінен және 0,1% басқа көздерден алынды [19]. Сутегіне деген сұраныстың өсу тенденциясына байланысты, сутекті өндірудің экономикалық тиімділігіне және практикалық технологияларын дамытуға үлкен көңіл бөлінді. Биосутегін өндіру технологиясын, биомасса сияқты, жаңартылған энергия көздерін, ең таза энергия тасымалдаушы адамдар пайдалану үшін сутегін өндіру үшін пайдалана алады. Сутегі кез келген танымал отынның салмақ бірлігіне ең жоғарғы энергетикалық мазмұнға ие болғандықтан (142 МДж/кг) армандағы отын болып саналады, отын элементтері арқылы электр энергиясына оңай ауысады, және жану кезінде ол суды жалғыз жанама өнім ретінде береді. Қазіргі таңда 40% Н2 табиғи газдан, 30% - шикі өңделмеген мұнай мен бензиновой фракциясынан, 18% - көмірден және 4% - электролизден, ал шамамен 1% - биомассадан өндіріледі [19]. 11.1 кестесінде әртүрлі процесстер осындай, пайдаланылатын шикізат, нақты отын шығыны және жалпы өндірістік шығындар сияқты тақырыптармен салыстырылады.

11.7 Қорытындылар

Соңғы жеті жылда сутегін шығару10 есеге артты. Қоршаған ортаны ескірген энергия көздерінен құтқару үшін жалғыз нұсқасы болып биотехнологиялық әдістерден жаңартылатын сутегі өндірісі ұсынылады.

Сутегі өндірудің көптеген нұсқалары ішінен қараңғы ферменттеу экономикалық тұрғыдан тиімдірек. Себебі реактор күні бойы жұмыс істейді. Ол қалдықтарды қысқарту мен энергияны өндіру қос тапсырмасын орындайды. Ол сутегін өндірудегі басқа процестерге қарағанда аз электр қуатын немесе тұтынылатын қуатын қажет етеді. Бұл процесс көміртегі көздерінің көп санын пайдалана алады, ал ферменттеумен бірге үйлестікте ол одан да экономикалық тиімді процесс болуы мүмкін.

Кесте 11.1 Энергияны түрлендіру тиімділігі мен сутегін алу үшін әр түрлі биологиялық процестердің меншікті құнын қарапайым процестермен салыстыру.

Процестің атауы	Шикізат энергиясын түрлендіру тиімділігі	Энергетикалық отынның меншікті құны	US $/МБТЕ
Фотобиологиялық сутегі [23]	H_2O және органикалық қышқылдар	10	10
Ферментталған сутегі [24]	Меласса	28.34	30
Сутегін алу үшін жылдам пиролиз [25]	Көмір биомасса	–	4
Тереңдетілген электролизден H2 [25]	Су	–	11
Ағынның термиялық ыдырауынан H2 [25]	Су	–	13
Фотохимиялықтан H2 [25]	Органикалық қышқылдар	–	21
Ферментталған этанол [26]	Меласса	–	31.5
Мұнай [25]	Шикі мұнай	–	6

Болашақта интегралдық технологиялар көмегімен сутегін өндіруге кешенді келу пайдалы болады. Ағзалардың генетикалық модификациялануы, гидрогеназа ферменттерін өңдеу және биореакторларды өңдеу сияқты ғылыми жетістіктерді өзіне қосатын гибридті процестер биосутегі өнімінің шығуын арттырып, шығындарды шегеруі мүмкін.

Пайдаланылған әдебиет

R. A. Huggins, Energy Storage, Springer Press, New York, p. 95–107, 2010.
N. Lymberopoulos: Assessment of Hydrogen Energy for Sustainable Development,
Springer Publishers, 51–57.2006.
R. Czernik, R. French, C. Feik, and E. Chornet, "Advances in Hydrogen Energy, in E. Catherine, P. Gregoire and L. francis eds., Kluwer Academic/ Plenum Publishers, New York, pp87–91, 2000.
K. R. J. Parera, B. Ketheesan, V. Gadhamshetty, and N. Nirmalakhandan.
International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 35, p. 12224, 2010.
R. C. Saxena, D. K. Adhikari, and H. B. Goyal. Renewable and Sustainable Energy Reviews. Vol. 13 p. 167, 2009.
B. Valle, A. Remiro, A. T. Aguayo, J Bilbao, and A. G. Gayubo. International Journal of Energy Hydrogen, Vol. 38, p.1307, 2013.
B. Acharya, A. Dutta, and P. Basu. International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 35 p.1582, 2010.
M Marono, JM Sanchez, and E Ruiz. International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 35, p. 37, 2010.
B. Li, X. Xu, and S. Zhang. International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 38, p. 890, 2013.
C. H. Smith, D. I. Pineda, C. D. Zak, and J. L. Ellzey. International Journal of Hydrogen Energy, Vol.38, p.879, 2012.
H. Liu, H. Hu, G. Luo, A. Li, M. Xu, and H. Yao. International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 38, p.1332, 2013.
K. Seifert, M. Waligorska, and M. Laniecki. International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 35 p.4085, 2010.
X. Wu, H. Yang, and L. Guo. International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 35, 46, 2010.
Y. P. Guo, S. Q. Fan, Y. T. Fan, C. M. Pan, and H. W. Hou. International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 35, p.459, 2010.
G. Antonopoulou, H. N. Gavala, and I. V. Skiadas. International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 35, p.1921, 2010.
M. Cui, Z. Yuan, X. Zhi, L. Wei, and J. Shen. International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 35 p.4041, 2010.
V. Perna, E. Castello´, J. Wenzel, C. Zampol, D. M. Lima, L. Borzacconi,
M. B. Varesche, and M. Zaiat, C. Etchebehere. International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 38 p.54, 2013.
B. Liu, K. Christiansen, R. Parnas, Z. Xu, and B. Li. International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 38 p.3196, 2013.
K. Pandu, and S. Joseph. International Journal of Advances in Engineering & Technology, Vol. 2 (1) p.342–356, 2012.
H. Argun, and F. Kargi. International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 35, p.1595,
2010.
L. R. V. de Sá,, M. C. Cammarota, T. C. Oliveira, E. M. M. Oliveira, A. Matos, and V. S. Ferreira-Leitão. International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 38, p.2986, 2013.
A. Reungsang, S. Sittijunda, and I. Angelidaki, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 38 p.1813, 2013.
B. E. Logan, Journal of Environment Science and Technology, Vol.38 (9), p.160A, 2004.
K. Nath, and D. Das. Bio Energy News, Vol. 7, p. 15, 2003.
J. O' M. Bockris, International Journal of Hydrogen Energy Vol. 6, p.223, 1981.
S. Tanisho, "Feasibility study of biological hydrogen production from sugarcane by fermentation", In Veziroglu T. N. Winter C. J. Basselt J. P. Kreysa G eds., Hydrogen Energy Progress. XI Proceedings of 11th WHEC, Stuttgart, Vol. 3 pp.2601, 1996.

12 Биометан өндірісі

*Ручика Гоял, Викаш Бабу және Гириеш Кумар Патель**
Биотехнология факультеті, Graphic Era University,
Дехрадун-248002,Үндістан

Қысқаша мазмұны

Кейінгі уақытта қалпына келмейтін энергия көздерінің қоры кең түрде қолданылуда және кең таратылуда. Бүкіл әлем болашақта энергия қажеттіліктерін қанағаттандыру үшін қауіпсіз, қалыпқа келтірілетін және біріктірілген энергия көздерін қажет етуде. Осы тұрғыдан алсақ, биометанды түрлі салада табиғи газдың орнына қолдануға болатын энергия көзінің бірі ретінде алуымызға болады. Органикалық қалдықтарды анаэробты жіктеу, ағынды судың шламы және метан құраушы бактериялары бар қалдықтар биогаздың өндірілуіне әкеп соқтырады. Биогаздың негізгі бөлігі тазартылатын және байытылатын биометаннан тұрады. Жаңартылатын отын түрлерінің ішіндегі БЖБ (Британдық жылу бірлігі) ең жоғары болып табылатын биометан ең таза және экологиялық таза болып табылады. Түпкі бола тұра қолжетімді ресурс болып табылатын биомасса тұрақты энергетикалық жүйе қалыптастыруда маңызды рөл атқаруы мүмкін. Нақтырақ айтсақ, стандартты анаэробты дигерлеуде 20–30% органикалық зат минералданады. Бұған қоса, гидролиз бен сіңімділікті көтеру үшін биомассаны қолдану энергетикалық мәселелерді шешудегі қажетті шара болып табылады. Биомассадан биогазды өндіру биомассаны қолайлы қолдану болып саналады, сондықтан да биометанды жаңартылмалы немесе жасыл газ деп атайды. Бұл тарауда биометанды өндірудің түрлі аспектілері, жаһандық сценарий және оны қолдану қарастырылады.

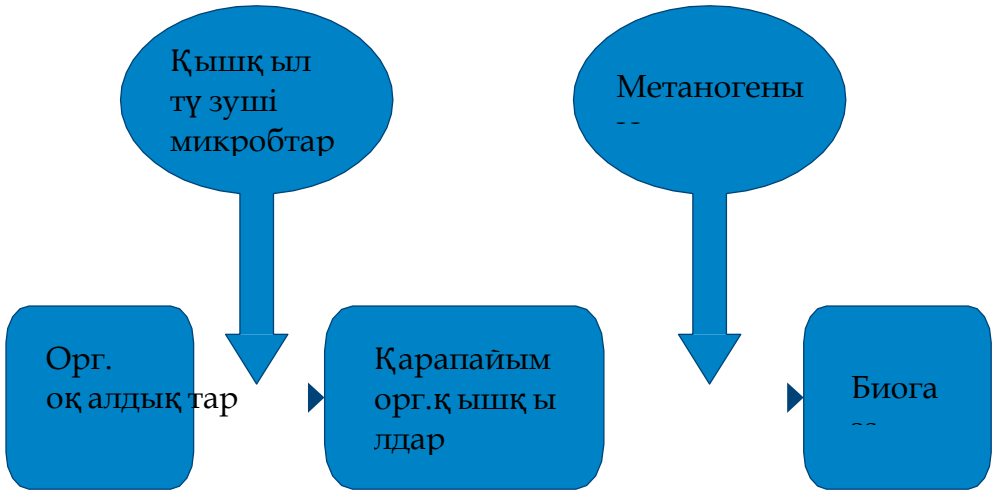
Түйінді сөздер: Биометан, БЖБ (Британдық жылу бірлігі), биогаз, метанопродуцент, органикалық қалдықтар, жылу энергетика станциясы, жаңартылатын отын, Воббе көрсеткіші.

12.1 Кіріспе

Биометан биогаздан өндірілетін, жаңартылатын табиғи газ болып табылады. Химиялық құрамы бойынша, биометанды қарапайым табиғи газ тәрізді жануарлардың көңінен, ағынды судан және коммуналдық-тұрмыстық қалдықтардан (12.1 кесте) метаногенез жолымен, яғни CH_4 және CO_2 метанопродуценттер орындалатын биологиялық үрдістер арқылы өндіріледі [1]. Қатты қалдықтарды өндірудегі жаңа бағыттың үш негізгі себебі мыналар: 1) органикалық қатты қалдықтарды жою барысында қалдықтарды көметін орындарға қарағанда экологиялық таза жолмен жою үрдісін қолдану; 2) қазба отынға балама болып табылатын биогаз атты жаңартылатын отын алу мүмкіндігі; және 3) іске қосу үрдісі мен басқаруға қатысты шығындардың төмен болу артықшылығы [2]. Биомассадан алынған биометан қазба табиғи газды алмастыра алады. Осылайша, ол парниктік газ шығарындыларын азайта алады және энергетика экономикасының тұрақтылығы мен экологиялық қауіпсіздігіне қомақты үлес қоса алады. Бұған қоса, биогазды өндіру үшін ауыл шаруашылығы қалдықтарын кәдеге жарату климатты қорғауда қосымша үлес енгізуі мүмкін. Дәл осы себептен де биогаз бен биометанды дәл қазіргі күні қолданылып жүрген биомассаның басқа түрлеріне қарағанда жаһандық климаттық балансқа аса жоғары позитивті ықпал жасаушы ретінде қарастыруға болады.

Кесте 12.1 Биогаз өндірісінің сипаттамасы және типтік көздері.

Биогаз алынатын көздер	Негізгі сипаттамасы
Қалдықтар сақталатын орын	Метан (CH_4), көміртегінің қос тотығы (CO_2), гидросульфид (H_2S), су буы, басқа сульфиттер және меркаптандар, силоксан, оттегі, азот, аммиак және басқа да қалдық газдар
Ағынды суларды тазалайтын станциялар	CH_4, CO_2, H_2S, су буы, азот, аммиак, силоксан және басқа да қалдық газдар
Сиыр көңі	CH_4, CO_2, H_2S, су буы
Азық-түлік өндірісінің технологиясы	CH_4, CO_2, H_2S, су буы, азот, аммиак, силоксан және басқа да қалдық газдар
Қалалық ағынды сулар	CH_4, CO_2, H_2S, су буы, азот, аммиак, силоксан және басқа да қалдық газдар



Сурет 12.1 Биогаз өндірісінің негізгі технологиялық сызбасы.

Биогаз бен биометан өндірісі шлам, көң және органикалық қалдықтарды кәдеге жарату есебінен өндіріліп, тұрақты және сенімді түрде энергиямен жабдықтауға үлкен үлес қосады [3].

Биомассаны анаэробты ашытқан кезде қуатты энергия көзі ретінде қолдануға болатын биогаз өндіріледі. Бұл көп сатылы биохимиялық үрдіс. Биогаз өндірісі кезінде құрамында көмірсулар, ақуыз және майлары бар органикалық қалдықтар қышқыл түзуші бактериялардың көмегімен органикалық қышқылдарға (мысалы, сірке, майлы, құмырсқа, пропиондық және т.б.) айналады [3–5]. Ары қарай бұл органикалық қышқылдар ауыл шаруашылығында биотыңайтқыш ретінде қолдануға болатын қоректік заттарға өте бай дигестат атты жартылай қатты материалды қалдыра отырып, биогаз құрамына кіретін метан, көміртегі диоксиді, аммиак, күкірт сутегі (H_2S) және су буы (12.1 сурет) сияқты компоненттерге айналады [6]. Анаэробты шарттардан басқа көптеген параметрлер, мәселен 37 мен 42°C аралығындағы температура (мезофильді шарт) не 50 ден 60°C дейінгі температура (термофильді шарт), биомассаның адекватты қоспасы немесе микроағзалардың қоректік заттармен жабдықталуы биогаздың тиімді және тұрақты өндірілуіне ықпал етеді.

Түрлі қуат көздерінен өндірілген биогаз метанның түрлі концентрациясын иеленеді. Биогаздың негізгі компоненттері метан (50–80%), көміртегі диоксиді (20–50%), азот (1–4%), сутегі (0–1%), басқа көмірсутектер (0–1%), оттегі (0–1%), күкірт сутегі (50–5000 ч/млн) және аммиак (0–300 ч/) болып табылады [7–11]. Тұтынушылармен жеткізілетін табиғи газ 100%

метаннан тұрады және энергетикалық құндылығы текше футқа шаққанда 1000 британдық жылу бірлігінен тұрады (БЖБ), ал биогаз энергиясының диапазоны текше футқа шаққанда 500 ден 650 БЖБ болады. Биогазды құрамынан көміртегі диоксиді, аммиак, оттегі, азот, силоксандар және H_2S (12.2 сурет) тазартылғанша, яғни «биогаздан биометанға» атауымен қажетті стандартқа дейін тазалайды және қайта өңдейді, ал БЖБ құрамы табиғи газға дейін жақсаруы мүмкін [11]. Осы үрдісте қоспа немесе із элементтерін жоюмен қатар, шикі биогазды кептіреді және алынған газды қолдануға қажетті қысымға дейін қысады, бұған қоса пропанды дозалау жолымен жылу шығару қабілетін реттеу немесе одоризациялау операциялары да қажет болуы мүмкін. Көміртегі диоксидін жою жылу шығару қабілетін және Воббе көрсеткішін жоғарылатады.



Сурет 12.2 Биометанды бөлудің негізгі технологиялық сызбасы.

Қайта өңдеу кезінде тазартылмаған биогаз екі топқа бөлінеді: біріншісі құрамында метаны бар биометан және екіншісі - CO_2 жіберетін газ шығарушы биометан. Ешбір технология толықтай тиімді болмағандықтан газ шығарушы топтың құрамында да метанның аз мөлшері болуы мүмкін. Метан концентрациясына қарамастан осы жерден ол ары қарай өндірілуге жіберіледі. Өндірілу кезінде қолдауды немесе тексеруді қажет ететін арнаулы композициялық параметрлер бар. Өңдеуден кейін биометан табиғи газды алмастырушы болып табылады және сығылған немесе сұйытылған болғандықтан, табиғи газбен жұмыс істейтін автокөліктерде қолданыла алады. Биогаз газдан ажыратылғаннан кейін осылайша метанға бай өнім ретінде қалыптасады. Бұл жаңартылған отын түрлерінің ішіндегі ең таза және табиғи түрі [12]. Демек, ол органикалық қалдықтардан жергілікті түрде өндірілетін, оңай қол жеткізуге болатын, көміртегі төмен және құбыр арқылы қолданылатын отын түрі. Қазіргі таңда биометан отынның төмен көміртекті түріне жатады, бірақ жақында «аса төмен көміртекті отын» категориясына ауыстырылатын болады, себебі ол биоотын түрлерінің ішіндегі ең экологиялық таза отын түрі ретінде танылды және жақын арада нарыққа еркін түрде жерасты құбыр жүйесі арқылы жеткізілетін «табиғи газды» алмастыратын болады.
Көмірқышқыл газға қарағанда қалдықтар парниктік газ түрінде жиырма есе күшті тарқатылады да метан біздің болашағымызды қатерге әкеле отырып, стратосфераға түседі. Биометан өндірісі осы парниктік газдың бөлінуінен құтқарады, себебі ішкі қозғалтқышты автокөлік аса тиімді электромобильдегі электрге қарағанда шығарындыны аз бөледі. Кейінгі уақытта әлемнің көптеген елдерінде биогенді отынға қарсылық өсуде, бірақ биометан қалдықтардан жасалатынына қарамастан, бидай, соя мен пальма майынан жасалатын биодизель сияқты отындармен байланысты туындаған қайшылықтардан аулақ. Хабарланғандай, биометан жер акрасынан алынатын бидай этанолына қарағанда төрт есе жоғары энергетикалық құндылыққа ие [13].
Қалдықтарды қайта өңдеу полигондарында анаэробты дигерлеуге жарамды органикалық қалдықтар бар. Бұл қалдықтармен жұмыс істейтін электростанциялардың құрылысы үшін түрлі мүмкіндіктер береді. Үнемі өсіп отыратын қалдықтарды кәдеге жарату қажеттілігі оларды биогазға өңдеу арқылы азайып отырады. Бұл қайтадан қолданылмайтын заттың, бағалы затқа, әбден өңделген қағаз, электр, жылу немесе отынға айналып отыратыны орындалатын қалдықсыз қоғам концепциясын туындатады. Осындай идеялар мен шешімдер портфелі жаһандық жылынуға жол бермеуге және энергия тәуелсіздігіне жетуге болады, бұл

болашақта шығарындылардың нөлдік деңгейіне жетуге жағдай жасайды [14]. Энергиясы тиімді ғимараттардың, көлік пен тұрақты өмір салтының мәні зор. Биометанның маңызын ескере отырып, «қысқарту, қайтадан қолдану және кәдеге жарату» тәрізді сөздерге басымдық бере аламыз [15–17].

12.2 Биометанның сипаттамасы

Метан – бұл иістен арылған, таза күйдегі газ. Ол ауамен қоспа құра алады және 5–15% концентрацияда жарылғыш табиғатқа ие. Бұл улы газ емес, бірақ шектеулі орталар мен кеңістіктерде оттегі ығыстырылған кезде тұншығу әсерінен өлімге алып келуі мүмкін. Таза метанның жылу шығару қабілеті текше футқа шаққанда 1000 БЖБ құрайды. Бұған қоса, метан атмосфералық ауада 15 жылға дейін сақталуы мүмкін болатын қуатты парниктік газ және Жер атмосферасынан жылуды CO_2 қарағанда шамамен 20 есе тиімді ұстайды [1].

12.2.1 Артықшылығы

Биометанның кейбір артықшылықтары:

- Сүт дигестерлерінен және қоқыс үйінділерінен жаңартылған биометан жаңартылған отынның сенімді көзі ретінде биоэнергетиканың ең таза және тиімді нысандарында қуат көзі қызметін атқара алады
- Қазбалы отынға және шетелдік жанармай көздеріне тәуелділікті азайтады
- Экологиялық және CO_2 пайда болуын төмендете алады
- Жергілікті электр станцияларының жұмыс істеу қабілетін қолдай отырып, жұмыс орындарын құруға және электр энергиясының шығындарын азайтуға жағдай жасап, осы арқылы жергілікті кәсіпорындардың жетістігіне ықпал етеді
- Табиғи газдың ығыстырылуы есебінен парниктік газ шығарындыларын және атмосферадағы метан шығарындыларын азайтады
- Көп жағдайда биометан жаңартылған өнімдердің ішіндегі қымбат емес түрі
- Тасымалдау мен сақтауға өте ыңғайлы
- Өнімдік дайындауды және органикалық ресурстан жаңартылған ресурсты қолдануды ұлғайтады
- Биометан құбыры табиғи газдың немесе өндірістегі аса тиімді ресурстардың құбырларын қолданады, осылайша жел және күн энергиясын жеткізу және мемлекеттік инвестицияларды оңтайландыруды көздейді
- Жаңа қымбат қайта айдауды немесе желілік инфрақұрылымды қажет етпейді
- Аралас циклді генераторлардың жұмысында аса жоғары тиімділігі бар жаңартылған электрондарды ала отырып, арзан жаңартылған отынды (биометан) қолдану мүмкіндігі
- Жел мен күнге қарағанда биометанды өңдеу үзіліссіз және бос орындарды толтыру мен жүйенің сенімділігін жоғарылатуға бағыттала алады

Кең шамада қолданылатын тазалау технологиясын таңдау байытылған, тазартылмаған биогаздың саны мен сапасына, сондай-ақ биометанның көлік құралдары немесе газ тарату желілерінде қолданылатын түпкі деңгейіне сәйкес тазартылу деңгейіне қатысты жүргізіледі. Бұған қоса, анаэробты дигерлеу үшін қондырғыны пайдалану, өсімдіктер мен олардың тұрақтылығын сақтау үшін пайдаланылатын субстарт түрлері, өндіріс алаңындағы жергілікті жағдайлар да қолданылатын тазалау технологиясын таңдауға әсер етеді. Негізінен, бұл таңдауды технолог пен болашақ оператор жасаған.

12.2.2 Биометанның метан алдындағы артықшылығы

Метан мен табиғи газға қарағанда биометан көптеген артықшылықтарға ие, бұл оны қажетті етеді. Біріншіден, биометан шексіз түрде жеткізіледі, ал газ компанияларымен сатылатын метанның жеткізілуі шектеулі, екіншіден, биометан жаңартылатын болып табылады, ал ал газ компанияларымен сатылатын метанның мұндай қасиеті жоқ [12, 13, 17, 18]. Биометанды қайта өңдеу, қолдану және өндіру иелері үшін «жасыл сертификаттарды» немесе «жаңартылатын энергияға

несиені» құрады және тиісінше қоршаған ортаға өте қолайлы.

12.2.3 Бағалау құны

Биометан құрал-жабдығын орнатқаннан кейін биометан тегін болады, ал табиғи газды сатып алу қазіргі таңда шамамен $10,00/млн. БЖБ құрайды. Қатты ауытқып отыратын және тұрақсыз болып саналатын табиғи газдан қарағанда биометанның құны бірнеше жылдар бойына тұрақтылығын сақтайды. Демек, биометанды өлшеусіз өндіре беруге болады, ал сенімді және тұрақты әдістердің көмегімен біздің бүгінгі және болашақтағы энергияға деген қажеттілігімізді қолдауға болады [12, 19].

12.2.4 Пайдалылығы

Биометанды көлік отыны ретінде қолдану парниктік газдардың шығарындыларын 88% дейін қысқартуы мүмкін, бензинге қарағанда кез-келген жергілікті қажеттіліктің шетелдік мұнайға тәуелділігін азайтатын, елде өндірілетін маңызды ресурс болып табылады [20, 21].

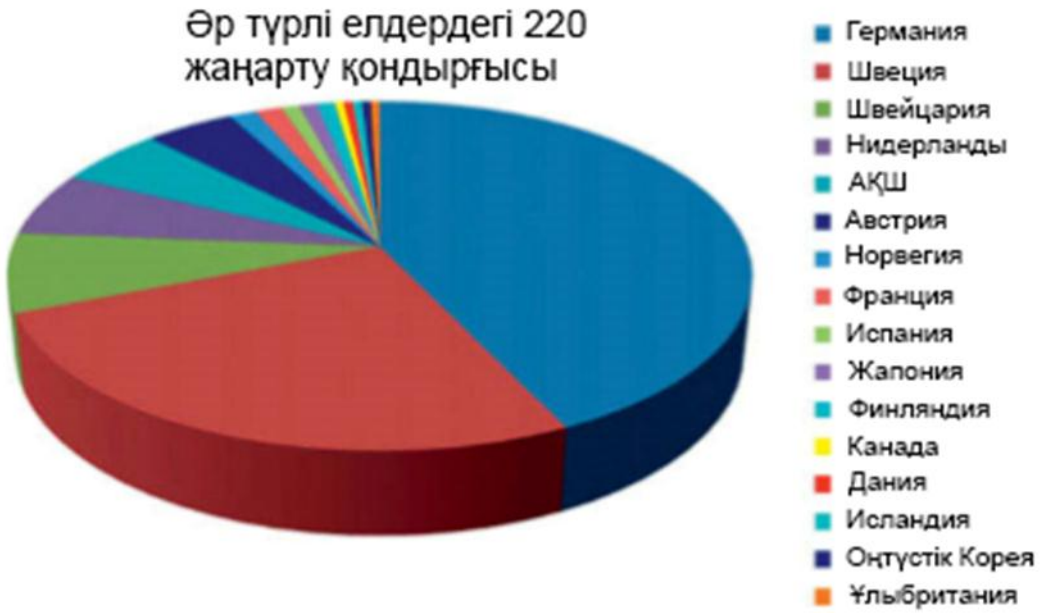
12.3 Биометан өндірісінің әлемдік сценарийі

2012 жылдың 21 қарашасында Уэль ханзада Паундбери, Дорсеттегі Rainbarrow фермасының торында тұңғыш рет анаэробты дигерлеу (AD) мен биометан өндірісі бойынша өндіріс кәсіпорнын ресми түрде ашты. Бұл «J. V. Energen» зауыты жергілікті фермерлер мен Корнуолл герцогіне ортақ және бірлесе басқарылады. Соңғы мәліметтерге сүйенсек, бұл биометанның газ тарату желісімен (органикалық қалдықтарды жіктеуден алынған) өндірістік масштабтағы газ тарату қондырғысының жұмысына толықтай қабілетін көрсететін Ұлыбританиядағы алғашқы кәсіпорын болып табылады. Алдымен олар анаэробты дигерлеу үрдісінде өндірілген биогазды тазартады, сосын алынған биометанды газ тарату желісіне енгізеді. Бұл зауыт үшін шамамен сағатына 400 шаршы метр (шаршы метр сағатына) 96-пайыздан тұратын таза метанды (пропан және иістендіргіш қоспасымен) жергілікті газ желісінде өндіру күтілуде, бұл қыс ортасында 4000 үйді, ал жаз ортасында 56 000 үйге жылу жіберуге қабілетті болады деп күтілуде. Зауыт жергілікті фермерлермен өндірілген 41000 тонна жүгері, шөп және картопты, жақын кәсіпорындардағы органикалық қалдықтарды қолдана отырып, сағатына 850 шаршы метр биогазды өндіретін болады. Алынған биогаз күніне шамамен 10 мегаватт электр энергиясын әзірлеу үшін жылу электр станцияларында қолданылатын болады [22]. ХЭА (IEA) «Биоэнергетика бойынша 37 тапсырмасына» [17] сәйкес, қазіргі таңда 12.3 суретте көрсетілгендей, әлемнің түрлі елдерінде биометан әзірлейтін 220 астам зауыт бар.

Бұған қоса, осы тәжірибені насихаттау мақсатында 2012 жылдан бастап «Ұлыбританиядағы биометан күні» ұранымен іс-шаралар өткізіледі. 2013 жылы бұл күн Лондондағы Жаңартылатын энергия ассоциациясының (REA) қолдауымен 21 мамырда Бирмингемдегі мотоспорт мұражайында өткізілді.

Бұдан басқа, биометанның қалдықтарды қайта өңдеу стандартына сәйкес болуы үшін Қоршаған орта агенттігі жақында биометанның сапа хаттамасы жобасын нөлдік қалдықтарға Еуропалық жол (EPOW) арқылы қайта қарап шықты. Бұл «Қалдықтардың жаңа хаттамасы» деп аталады. Қазіргі таңда сапа хаттамасының нақтыланған жобасы өңдеу үстінде және келесі атаулармен жалпы талқылауға ұсынылды:

Биометан сапасы бойынша хаттаманың нақтыланған жобасы
Экологиялық қауіптердің бағасы
Сапа хаттамасына енгізілген анықтамалардың түсіндірмесі



Сурет12.3 Мәліметтер ХЭА (IEA)алынды, Тапсырма 37 [17].

Германия Швеция Швейцария
Нидерланд АҚШ
Австрия Норвегия Франция Испания Жапония Финляндия Канада Дания Исландия
Оңтүстік Корея
Ұлыбритания

Қарастырылған хаттаманың соңғы нұсқасы осы жылдың соңында (2013 ж.) шығады. Бүгінгі таңда полигондардан анаэробты дигерлеу жолымен өндірістік қалдықтардан алынған биогаз және оның ары қарай биометанға айналуы қалдық ретінде саналуы мүмкін. Жаңа хаттама биометанның қалдық ретінде қарастырылмауына қатысты нормативтік-құқықтық актіге айқындық енгізеді. Бұл сондай-ақ қалдықтардан алынған биометанның газ желісі мен басқа аспаптарға тура жеткізілу жеңілдетуге қажетті көптеген стандартарды нақтылауға мүмкіндік береді. Қалдықтардан алынған биометанды қолданатын кәсіпорындардың нормативтік-құқықтық ауыртпалығын қысқарта отырып, биометанды өндіру мен қолдануды ұлғайтуды қалыпқа келтіреміз деп үміттенеміз.

12.4 Биометан өндірісі – қалдықтардың отынға айналу технологиясы

Жоғарыда айтылғандай, биометан анаэробты ыдырау жолымен табиғи күйде органикалық материалдардан өндіріледі. Биометан алынатын көздер: қоқыстар, қоғамдық тазарту құрылыстарынң жүйесі/ағынды суларды тазарту жүйесі, өміршеңдігі жоқ әрбір ағаш немесе ауыл шаруашылығының өнімі. Биометан сондай-ақ көң жинау мүмкіндігі бар жануарлардың қызметі нәтижесінде, ал анаэробты ферменттерден алынған биометан көң тарқатылатын орындарда өндіріледі. Жануарлардың экскрементінен ақша табу сүт фермалары иелеріне өз кәсібін сақтап қалу мүмкіндігін береді [23, 24].

12.4.1 Биогаз қондырғысының компоненттері

Биогаз алынатын стандартты қондырғы көң жиналатын сұйықтық, шлам тұндырғышы, анаэроб дигерлейтін резервуар және қатты өндірістік қалдықтарды сақтайтын бактан (сур. 12.4), сондай-ақ газды қайта өңдеу және қолдану қондырғысынан тұрады [25–30]. Дигестердің негізгі бөліктері төмендегідей:

Көң жинауға арналған сұйықтық. Жүйені жобалаудағы шешуші сәт жинау мен өңдеу барысында көңмен араласатын су мен органикалық емес механикалық қоспалардың көлеміне байланысты болады.

Шламды тұндырғыш. Ол араластырғыш бак деп аталады. Бұл резервуарда әртүрлі сұйықтықтарда жиналған шлам және түрлі газдарды өндіру үшін алдымен сумен араластырылып, өңделеді.

Пісіру қазандығы. Бұл резервуарда берілетін шлам анаэробты микрофлорамен анаэробты дигерлеу үшін қалдырылады. Анаэробты деградация берілген қалдықтарды бірнеше қарапайым қосылымдарға тарқатады немесе пісіру қазандығына қайта жіберіледі.

Құрама резервуар. Анаэробты дигерлеуден қалған биомасса осы резервуарға айдалады және биотыңайтқыш ретінде көң алаңында қолданылады.



Сурет 12.4 Биогаз өндірісіндегі материалдар ағынының негізгі сызбасы

12.4.2 Алдын ала өңдеу

Субстарт құрамы метан өндірісіне және анаэробты дигерлеуін шығуды анықтайтын фактор болып табылады. Субстрат көзі мен оның құрамы негізінде оның физика-химиялық құрамын өзгерту жолымен сіңімділігін көтеру үшін түрлі әдістер қолданылды. Алдын ала өңдеу әдістері сан алуан: физикалық (механикалық, термиялық, ультрадыбыстық), химиялық, биологиялық немесе олардың комбинациясы [26]. Алдын ала өңдеу әдістері туралы толықтай 4.2.1 бөлімнен қараңыздар.

12.4.3 Биогаз өндірісі

Анаэробты дигерлеу түрлі органикалық материалдардың құрылымдық компоненттеріне, сондай-ақ микробтық қауымдастыққа тәуелді. Метанды алдын ала өңдеу төрт кезеңнен тұрады: гидролиз, кислотогенез, ацетогенез и метаногенез. Бұл үрдіске микроағзалардың сан түрі қатысады. Микробтық құрам мен өміршеңдік температура, pH, аммиак, ұшпа май қышқылдарының концентрациясы, сондай-ақ макро және микроэлементтердің үлесі және т.б. осы сияқты факторларға тәуелді. Микроағзалармен өндірілген жасушадан тыс гидролиздер биомассаның макромолекулаға дейінгі тозуына жауап береді, мысалы, көмірсулар, ақуыздар және липидтер, сосын глюкоза, фруктоза, аминқышқылы және липидтерден алынған қышқыл сияқты аса қарапайым қосалқы бөлімдер. Гидролитикалық үрдіске қатысатын микроағзалар Clostridia, Firmicutes, Bacilli сияқты түрлі таксономикалық түрге жатады. Кислотогенезде қарапайым органикалық біріктірулер ұшпа май қышқылдарына айналады, мәселен этанол, сутегі және CO_2 қатар сірке, май, құмырсқа қышқылдарын ыдыратуға жауап беретін пропион қышқылдары. Қышқылдығы жоғары микробтар клостридияға жатады.

Метаногенездің мүмкіндіктері археймен шектеледі. Негізгі метаболикалық ізашар заттар негізінде метан өндірісінде қолданылатын метанопродуценттер екі топқа бөлінеді: 1) қатаң түрде ацетатты метаболиздейтін және метан өндірісінің 70% құрайтын ацетокластильді метаноген; және 2) H_2 немесе формиатты электрондардың доноры ретінде және CO_2

көміртегінің көзі ретінде қолданатын гидрогенотрофты метаноген. Кейбір метанопродуценттер H_2/ CO_2 және ацетатты түрлендіреді, мысалы, Methanosarcina spp., бұған қоса, кейбір метанопродуценттер метиламин немесе метанол метильді топтарын метанға айналдыра алады [26].

12.5 Биогазды тазалау және байыту

Соңғы өнім, яғни биометан биогазды байытуға қызмет етеді. Биогазды сығылған биометан (CBM), сұйытылған биометан (LBM), тек сутегі, метанол және т.б. жоғары калориялы түрлі отынға өңдеуге болады. Сығылған биометан CBM мен сұйытылған биометан LBM СТГ және СТГ балама бола алады. Биогаздың байытылу үрдісі жарықтандыру деп аталады, мұның салдарынан CO_2, H_2O, H_2S және басқа қоспалардың көптеген бөлігі жойылады. Биогазды тазарту және биогазды байыту терминдерінің арасында шамалы айырмашылық бар. Биогазды тазарту H_2S, су буы, NH3, қатты бөлшектерді және т.б. жоюға қатысты болса, биогазды байыту CO_2 жоюмен байланысты орын алады [31–33].

Биогаз табиғи газды бүрку қысымында болады немесе отын ретінде қолданылу үшін сығылады және осылайша жоғары қысымды үрдістер биогазды байытуға жарамды. Мәселен, осылайша биогазды биометанға дейін байыту әдістерінің ішінде реактивті еріткіштің көмегімен жоғары қысымды тазалау технологиясы (HPRSS) жоғары қысымға негізделген бөлу үрдісін қолданады, бұл CO_2 жою тиімділігін ұлғайтады және тазартылатын реакторлардың көлемін ұлғайта отырып, CO_2 ажырату жылдамдығына айтарлықтай әсер етеді. Осы технологияның көмегімен CO_2 бөлу тиімділігіне жауап беретін, аммония бикарбонаты мен калий карбонаты сынды бағалы тыңайтқыштарды өндіретін NH3 және KOH реактивті еріткіштері қолданылады [34, 35]. Осы технологиялық тәсілде келесі экологиялық мүмкіндіктер орын алады:

I. топырақта тотығу (CO_2түрінде) деңгейінің ең жоғары мүмкіндігіне жеткенге дейін көміртегін үнемі кідіртіп отыру

II. топыраққа дигестатта байытылған N-, K- және P- элементтерінің жергілікті тыңайтқыштарын енгізу және

III. жергілікті топырақ тыңайтқышына биогаз тазарту қондырғысындағы құрамы CO_2 ерітіндісімен байытылған N- немесе K- элементтерін енгізу

Биогазды байыту үшін түрлі әдістерді пайдалана отырып, H_2S, CO_2 N_2, NH_3 сынды жағымсыз компоненттер мен биогаздан алынған су буын жою. Олардың кейбіреулері төмендегідей сипатталған:

12.5.1 Гидросульфидті жою (H2S)

H2S гидросульфидін жою оның жағымсыз иісі мен коррозиялық қасиетіне байланысты, себебі ол пісіру қазандығын, газ құбырларын, газ сақтайтын ыдыстар мен газ жанарғыларын және қозғалтқыштарды ажыратады. Ол сондай-ақ CO_2 бір мезетте жойылады. H_2S [34–36] және меркаптан сияқты басқа сульфидтерді биогаздан ажырату үшін қолданылатын кейбір технологиялар төменде көрсетілген:

- Пісіру қазандығына арналған биогаздың ұстаушысына ауа бүркеледі.
- Белсендірілген көмірі бар електерді қолдану
- Тұндыру реакциясы
- Темір тотығы немесе гидрототығының (кеуекті темір) реакциясы
- Натрий гидрототығын тазарту
- Суды тазарту

12.5.1.1 Ауаны/оттегін енгізу

Жинақталған биогазға ауаны бүрку сутегінің немесе су мен қарапайым күкірттегі сары кластерлердегі H2S тотығуына алып келеді. Тотығу тотықтырғыш күкірттердің (хемоавтотрофты) көмегімен дигестаттың бетіндегі табиғи Thiobacilli немесе Sulfolobus бактериялар арқылы жүзеге асырылады. Бұл әдіс биологиялық фиксация реакциясына мысал бола алады және пайдаланылу мен жедел шығындарды төмендетеді, себебі ол өте арзан және байыту үрдісін аса үнемді жасайды. Алайда бүріккіш ауаның пропорциясы маңызды, өйткені артық болса ол күкірт қышқылының немесе

жарылғыш газдың басқа қоспаларының синтезіне алып келуі мүмкін, ал қалдық оттегі қысымдағы газға мәселе туындатуы мүмкін.

12.5.1.1 Белсендірілген көмірді қолдану

H2S күкірт сутегі катализатор рөлінде шығатын калий йодиді (KI), калий перманганаты немесе калий карбонаты (K_2CO_3), мырыш оксиді (ZnO) немесе күкірт қышқылымен (H_2SO_4) сіңірілген немесе майланған белсенді көмір сүзгілері арқылы жойылады. Мұндай сіңдіру немесе майлау реакцияның жылдамдығын ұлғайту үшін жасалады. Жойылу көміртекті елеуіштегі H_2S молекуласының адсорбциясына негізделген. Газдағы O_2 в төмен деңгейіне гридке бүрку жүргізу немесе желіні жүктеу үшін жол беріледі. Демек, күкірт тотығуы орынды емес. Осылайша, калий йодиді KI қоспасы бар көміртегі немесе перманганатпен импренирленген көміртегі қолданылады, себебі төмен жүктемеде калий йодиді KI көміртегін қажет етпейді, ал сіңірілген ZnO көміртегі көп шығынды қажет ететіндіктен, ол үшін де көміртегі маңызды емес.
H_2S қатар CO_2, су буы сияқты молекулалар да адсорбцияланады. Бұл тәсіл тиімділікті жоғарылату үшін суды айдау әдісінде де қолданылады, себебі құрушы элементті күкірт белсенді көмірмен тез сіңіріледі. Кез-келген жағдайда бұл таңдамалы адсорбциясы айнымалы қысымдағы адсорбция жүйесінде көміртекті торлы сүзгіге қысым жіберу жолымен жүзеге асады, ал байытылған көміртекті електер қайта қолданылу үшін ластаушы заттарды десорбциялау жолымен қалпына келеді.

12.5.1.2 Сульфидтерді тұндыру

Араластырғыш резервуарға немесе пісіру қазандығына темір хлоридінің сұйық ерітіндісін немесе $FeCl_2$, $FeCl_3$ не $FeSO_4$ тұздары түріндегі Fe2 + не Fe3 + иондарын қосу биогаз ферментерінде H_2S өзара әрекеттесуі арқылы күкірт темірінің [Fe_2 (SO_4) 3] ерімейтін бөлігі пайда болады. Ауырлау болғандықтан бұл пайда болған темір сульфидінің бөліктері тұндырылады да ашытылған органикалық шөгінділермен бірге жойылады. Олар иістердің азаюына оң ықпал етеді. Бұл үрдіс H_2S жоғары деңгейін төмендетуде тиімді, бірақ автокөлік отынында қолдануға қажетті H_2S төмен және тұрақты деңгейін сақтап қалуда тиімсіздеу. Мұндай жағдайда H_2S бірге аммиак та жайылады. Сульфидтерді тұндыру десульфирлеудің арзан әдісі болып табылады.

12.5.1.3 Темір оксиді немесе гидроксидінің қабаты (химиялық адсорбция)

Осы әдіс арқылы биогазды болат мақта татымен немесе түйіршіктелген «қызыл шламмен» (алюминий өндірісінің өніміне жанама) немесе H_2S темір сульфидін жасау үшін эндотермиялық жауап беретін темір оксиді мен гидроксиді сіңірілген ағаш үгінділерімен көмкерілген реакциялық қабаттан өткізеді. Сіңірілген ағаш үгінділері қолжетімділігі, құнының арзандығы, болат мақтаға қарағанда көлемге қатыстылығы және ағаш тығыздығының төмен болуынан массаға қатыстылығы төмен болғандығымен артықшылыққа ие. Муниципалдық тазарту ғимараттарындағы анаэробты пісіру қазандықтарында ағаш сіңірілген темір жаңқалардың көмегімен биогазды тазарту газ құбырынан H2S жоюдағы кең таралған тәжірибе болып табылады.

Бұл реакция суды қажет етеді; сондықтан бұл сатыға дейін биогазды абсолюттендірмейді. Бұған қоса жоғары күкіртті газды тазартудың сүзгі қабатындағы конденсация жойылады, себебі су темір тотықты затпен біріге отырып, жауап беретін қабаттың аумағын азайтуы мүмкін.

Бұл технологияда темір оксидінің регенерациясы өте қарапайым және оттегін (ауаны) қабат материалына айдау арқылы жүзеге асуы мүмкін. Әдетте бұл үшін екі жауап беретін қабатты бекітеді, бір қабат регенерацияға ұшыраса, екіншісі биогаздан H_2S жою үшін жұмыс істейді. Бұл технологиядағы қалпына келтіру реакциясы жоғары экзотермиялық болып табылады және температура мен ауа ағына дәл анықталмаса, ағаш жоңқасының өздігінен тұтануына әкеп соқтыруы мүмкін. Бұл осы технологиялық тәсілдің ең негізгі кемшілігі саналады. Осылайша, H_2S төмен деңгейдегі кейбір ұсақ масштабты операциялар регенерацияны қажет етеді.

12.5.1.4 Темір оксиді SOXSIA® (күкірт тотығуы және силоксандардың адсорбциясы) десульфуратор, «Gastreatment Services B.V. SOXSIA®» компаниясымен құрастырылып, биогаздан H_2S жоятын және силоксандарды адсорбциялайтын катализатор болып саналады. Sulfa Treat® -

биогаздан H_2S адсорбциялайтын тағы бір сериялық өндірілетін өнім.

12.5.1.5 Натрий гидроксидін тазарту (химиялық адсорбция)

Биогаз натрий гидроксиді (NaOH) ерітіндісінде ерігенде, қайта қалпына келмейтін және ерімейтін натрий гидросульфидін немесе натрий сульфидін құрады. NaOH және су ерітіндісі NaOH және H_2S химиялық реакциясы нәтижесінде судың физикалық адсорбциясы әсерінен тазарту әлеуетін күшейтеді. Бұл әкті тазарту және NaOH және H_2S химиялық реакциясы нәтижесінде судың қарапайым адсорбциясын тазарту мүмкіндігі деп аталады. Бұл да әкті тазарту деп аталады.

12.5.1.6 Ылғалды тазалау

Тазалаудың бұл үрдісі газдың суда еруіне негізделген. Мәселен, H_2S және CO_2 метанға қарағанда суда көбірек ериді. Осы қасиеттің ықпалымен осы газдар биогаздың құрамынан шығарылады. Өйткені H_2S CO_2-ге қарағанда суды көп ериді, ол бірінші кезекте жойылуы мүмкін. Осы тәсіл арқылы судағы H2S ерітіндісі суды ағызу арқылы биогазды жіберу жолмен алынады. Қарапайым болғандықтан биогазды тазартуда әдетте осы тәсіл қолданылады.

12.5.2 Оттегіні жою

Анаэробты үрдісте биогаздың құрамында оттегі көп мөлшерде болмайды, бірақ биогаздағы кең таралған қоспа болып табылады. Жоғары концентрацияларда оның бар-жоғын H_2S жою үшін биологиялық фиксация жолымен енгізген кезде анықтайды. Биогаздағы оттегінің көп мөлшері пісіру қазандығындағы факультативті аэробты микроағзалармен қолданылады да, із түрінде кездеседі. Бірақ ол биогаздың энергия құрамының соңғы шығуға сұйылтатын әсер етеді. Оттегін жоюдың нақты әдісі жоқ. Дегенмен, ол белсендірілген көмір адсорбциясы, мембраналық сепарация, төмен қысымдағы қысқа циклді қысымсыз PSA адсорбциясымен жойыла алады. Кей жағдайларда десульфурация немесе байытудың басқа әдістерінде де жойылады.

12.5.3 Азотты алып тастау

Азот инертті газ болып табылады және дәнекерлеу газдарында көп мөлшерде кездеседі, бірақ H_2S алып тастау үшін ауа түрінде енгізбесе, фермалардан алынған биогазда азот болмайды. Оны алып тастау өте қиын және қымбат, себебі оны алып тастау үшін қысқа циклды адсорбция (ҚЦА) және криогендік жүйелер қолданылады. Биогаз ЖЭС немесе қазандықтар үшін қолданылмаған жағдайда биогазды тазарту үрдісінде азотты енгізуден бас тартуға болады. Оны белгілі бір деңгейге дейін алып тастауда мембраналық сепарация және белсенді көмірмен адсорбциялаудың жалпы тәсілдері қолданылады. Оттегі сияқты ол да биогаздың құрамын сұйылту әсерін бере алады және оның биогаздың құрамында болуы NOx жануының ұлғаюына алып келуі мүмкін. Сол себептен де азотты биогаздан алып тастаған жөн.

12.5.4 Аммиакты алып тастау

Биогаз органикалық қалдықтарды анаэробты дигерлеу нәтижесінде пайда болады, ақуыздар амин қышқылына жіктеледі, келесі жіктеу аммиактың пайда болуына алып келеді. Биогаздағы аммиактың көлемі субстрат құрамына, пісіру қазандығындағы температура мен pH тәуелді. Бұған қоса оның көлемі минуттық мәнде болады. Оның жоғары коррозия табиғаты, ащы иісі және азот оксиді (NOx) сияқты жанғыш өнімдерден тұруы әсерінен биогаздан алынып тасталуы биогазды кептіру және байыту кезінде жүзеге асады, яғни биогаз су ағыны арқылы жіберілетін кезде суды тазалау технологиясы мен салқындатылған судан су буын алып тастау тәсілі арқылы ажыратылады. Осы соңғы екі үрдісте аммиактың суда еру артықшылығы қолданылады.

12.5.5 Силоксанды алып тастау

Аты айтып тұрғандай, силоксандар кремний-оттегімен байланысы бар қосылыстар болып табылады. Олар косметика, тағамдық қоспаларда, дезодоранттарда, сабын мен шампуньдерде кең қолданылады. Олар сарқынды сулардың шөгінділерінен немесе тазарту құрылыстарынан алынған биогаздың құрамында, сондай-ақ қоқыс газында болады, бірақ ферманың органикалық шикізатынан алынған ауыл шаруашылығы биогазының құрамында болмайды. Биогаздағы силоксандар құбыр, поршеньдер және қозғалтқыш цилиндрінің бастары және т.б. сияқты металл бұйымдарындағы

силоксандардың абразивті шөгінділеріне алып келуі мүмкін, бұл олардың қызмет ету мерзімін қысқартады. Бұған қоса, силоксандар жанған кезде газ қозғалтқыштарында мәселе туындатуы мүмкін ақ ұнтақ сынды кремний оксиді пайда болады. Міне сондықтан да оларды алып тастау газды салқындату, белсендірілген көмірдегі адсорбция, белсендірілген алюминий немесе кремний қышқылының гелі не көміртегінің сұйық қоспаларында жүзеге асырылады [36, 37]. SOXSIA® (күкірт тотығуы және силоксандардың адсорбциясы), Gastreatment Services B.V. SOXSIA® құрастырылған катализатор сияқты коммерциялық өнімдер адсорбция жолымен силоксандарды алып тастау үшін қолжетімді.

12.5.6 Галоидкөміртегін алып тастау

Галогенденген көмірсутектер қоқыс газында болады, ағынды газ тұнбасындағы биогазда сирек болса, органикалық шикізаттан алынған биогазда болмайды. Олардың биогазда болуы жану барысында диоксиндер мен фурандардың пайда болуына әкеледі [31]. Бұған қоса, қатысушы галогендер механикалық бөліктердің коррозиясына әкеледі де олардың қызмет ету мерзімін қысқартады. Галогенденген көмірсутектерді алып тастаудың ең кең таралған тәсілі оларды белсендірілген көмірде адсорбциялау болып табылады.

12.5.7 Микробөлшектерді алып тастау

Микробөлшектер биогаз бен қоқыс газында болуы мүмкін майлар мен шаң бөлшектерінен тұрады. Олар ішкі жану және турбина қозғалтқыштарының механикалық тозуын тудырады. Олар көлемі 2–5 мкм болатын қағаз немесе матадан жасалған механикалық сүзгінің көмегімен ажыратылады. Бұдан кейін олар үнемі қанығуы керек [36].

12.5.8 Су буларын жою

Биогаз пісіру қазандығынан кеткеннен кейін, су буымен қанығады және CO_2 немесе H_2S реакциясында бұл су коррозияны, сәйкесінше көмірқышқыл газы немесе күкірт қышқылын тудырады да, газ тасымалдау жүйесінде немесе конденсацияның басқару құрылғыларында реттелетін қысыммен бітелуге алып келеді. Қанықпаған биогаз құрамында су тазарту және байытудың кейбір үрдістерінде де пайда болуы мүмкін. Биогазды кәдеге жарату құрылғыларының басым бөлігі кептірілген газда жұмыс істейді, торға бүркуде құрғақ биогаз артықшылыққа ие. Осылайша, биогаздан суды алып тастау алдын ала орындалатын шарт болып табылады және температура мен қысымды өзгерту арқылы конденсация, яғни салқындату, қысу, абсорбция немесе адсорбция жолымен жүзеге асырылады [31]. Тройниктерді, U-бейнелі құбырларды немесе сифондарды орнату сияқты түрлі механикалық тәсілдер құбырдан конденсатты алып тастау үшін қолданылады. Биогаздан суды алып тастаудың бұл үрдісі газды кептіру деп аталады. Салқындатудың екі тәсілі бар. Біріншісі – бұл салқындату, мұнда биогазды су буын конденсациялауға қажетті шық температураға дейін салқындататын жылу алмастырғыштар қолданылады, биогаздың көп мөлшері қажетті кептіру үшін қысымда болады. Басқасы газды пассивті салқындату болып табылады, газ бар суды конденсациялайтын температураны төмендету үшін қысқа уақытқа жердің үстіне шығады. Конденсацияланған су ары қарай жиналады және жойылады. Адсорбция үшін белсендірілген көмір, кремний диоксиді, алюминий оксиді немесе молекулалық елеуіш қолданылады. Жұтылу биогазды кәдеге жарату деңгейіне дейін гликоль, кальций хлориді, гигроскопиялық тұз немесе басқа органикалық абсорбенттердің ерітінділерін қолдану арқылы жүзеге асырылады.

12.5.9 Көміртегінің қос тотығын алып тастау

Биогазды немесе қоқыс газын байыту газдан көмірқышқыл газын алып тастау ретінде анықталады. Бұл метан концентрациясының ұлғаюы салдарынан үлестік энергияның ұлғаюына алып келеді. Шикі биогаздан CO_2 көміртегінің қос тотығын алып тастаудың түрлі үрдістері мен технологиялары бар [17, 31–36]. Олардың кейбірі мыналар:

- Ылғалды тазалау (адсорбция)
- Қысқа циклды қызусыз адсорбция (PSA)
- Аминмен химиялық тазалау (адсорбция)
- Гликольмен химиялық тазалау(адсорбция)
- Мембраналық сепарация
- Криогендік сепарация
- Басқа үрдістер

12.5.9.1 Ылғалды тазалау (Адсорбция)

Бұл биогазды байытудың аса кең таралған түрі. Ол қызмет көрсетудің төмен шығындарын талап етеді. Бұл тәсіл CO_2 –ның метанға қарағанда судағы жоғары ерігіштігіне негізделген және сондықтан әсіресе төмен температураларда көп мөлшерде ериді. Осы тәсілдің көмегімен шикі биогаз пластикалық колоннадағы су ағынымен кездеседі. Колоннадан шыққан суда CO_2 көбірек болады, ал сруббердан шыққан газда жоғары метан концентрациясы болады. Ол 95% таза метаннан тұрады. Суды атмосфералық қысымда ауамен байланыстыру арқылы не тығыздалған қабатты колоннада не қысым күрт төмендейтін тоған немесе тұндырғыш резервуар сияқты пассивті жүйеде жаңартуға болады. Сүзгіленген су кіру каналына кері жіберіледі және жаңа жуу ортасы ретінде қолданылады. «Bioregа AB», «Metener» сияқты компаниялар осы технологияның бірнеше озық нұсқаларын құрастырды. Бұл жүйе түрі алғаш рет АҚШ-тағы Калифорния штатындағы Модестодағы тазарту құрылыстарында биогаздан CO_2 алып тастау үшін қолданылды.

Бұл бүкіл әлемде қолданылатын биогазды тазарту үрдісінің ең кең тараған түрі, өйткені ол өте қарапайым, жақсы жөнделген және арзан, осының арқасында CO_2 және CH_4 ерітіндісінің үлкен айырмашылығы салдарынан CH_4 жоғалту маңызды емес, алайда үрдіс оңтайландырылмаса, метанды жоғалту көбірек болуы мүмкін. Басқа химикаттарға қарағанда қолдану барысында суды кәдеге жарату жеңіл, өйткені ол арнайы өңдеуді және кәдеге жаратуды қажет етпейді. Бұл осы әдістің тағы бір артықшылығы болып табылады.

Құрамында су болғандықтан, соңғы кезеңде биометан газды кептіруді қажет етеді және бұл осы үрдістің негізгі кемшілігі саналады. Оның үстіне, регенерация кезінде O_2 және N_2 сияқты ауа газдары суда ериді және жаңартылған биометан газының ағынына тасымалданады. Демек, өндірілген биометан әрқашан O2 және N2 қамтиды.

12.5.9.2 Адсорбция: қысқа циклды қызусыз адсорбция (PSA)

Осы әдіс бойынша жоғары қысым кезінде адсорбент бетіндегі газдарды адсорбциялау газдарды бөлу үшін негіз болып табылады. Жоғары қысым кезінде әртүрлі газдардың адсорбциялық қасиеттері әртүрлі және сондықтан олардың бөлінуін жеңілдетеді. Адсорбция үшін адсорбциялаушы материал ретінде белсендірілген көмірдің әртүрлі түрлері немесе молекулалық турбина елек (цеолиттер) қолданылады. [17, 31–33]. CO_2-ні алып тастауды таңдау арқылы биогаз метанмен байытылады. Пилоттық масштабта адсорбентпен бірнеше колонкалар бар, әдетте олардың саны төрт, алты немесе тоғыз, олар әртүрлі жағдайда қатар жұмыс істейді, осылайша үздіксіздікті қамтамасыз етеді. Бұл колонналар колонна қайтадан жүктелгенге дейін бірнеше кезеңдерде қысымды біртіндеп төмендету арқылы қалпына келтіріледі. Бір баған қанықкан кезде шикі биогаз ағыны адсорбциялайтын зат регенерацияланатын басқа бағанаға ауысады. Регенерация кезінде шығатын газды құрайтын адсорбцияланған газдардың десорбциясы жүреді. Метанның ағуын азайту үшін бірінші декомпрессиядағы шығатын газ өңделмеген биогаздың кіріс арнасына кері жіберіледі, содан кейін декомпрессияның екінші сатысында ол атмосфераға шығарылады немесе ондағы құрамына байланысты шығатын газды өңдеу қондырғысына жіберіледі. Егер шығатын газдағы метанның құрамы жоғары болса, онда қысымды төмендетудің екінші сатысында оны қайта пайдалану қосымша кезең болып табылады. Бұл ретте су және күкіртті сутек сияқты компоненттер адсорбент материалын қайтымсыз зияндайды немесе ластайды; сондықтан олар операцияға дейін жойылады. "Quest Air" және "Acrion Systems" сияқты компаниялар осы технологияға негізделген басқа да жаңа жүйелерді әзірледі. Бүгінгі күні бірнеше колонналардың автоматты циклдік жұмысы үшін әр түрлі заманауи параметрлер қолданылады. Мысалы, Калифорниядағы Olinda Landfill «Air Products, Inc.» осындай қондырғыны пайдаланады.

12.5.9.3 Аминдермен химиялық тазалау (абсорбция)

Аминді тазалау адсорбция жолымен биогаздан CO_2 жою үшін жүргізілетін химиялық үрдіс. Қосылыстар, органикалық аминдер, мысалы, моноэтаноламин (MEA), диметилэтаноламин (DMEA) және дигликоламиндер (DGA) осы тазалау үрдісінде сәл жоғары қысым кезінде CO_2 жұту үшін пайдаланылады (<150 фунт/кв.дюйм). Бұл үдерісте метан серпілісі 0,1% - дан кем, себебі аминдер CO_2-мен реакцияға кіреді және осы таңдау қабілеттілігінің арқасында үрдіс көлемі айтарлықтай қысқарады, яғни көлем бірлігіне CO_2-ның үлкен мөлшерін ерітуге болады. Дегенмен, булану салдарынан сұйықтықтың бір бөлігі жоғалады және ауыстырылуы тиіс. Жоғары өнімділік пен жоғары

селективтілік осы үрлістің негізгі артықшылықтары болып табылады. Жоғары температураларда (шамамен 160°C) еріткіш қыздыру жолымен регенерацияланады, ал CO_2 үрдістің соңында таза жанама өнім түрінде бөлінеді [17, 31, 32]. Бұл әдісті табиғи газ ұңғымаларынан CO_2 шығаратын ірі масштабты жүйелер үшін қолданған жөн, себебі шағын масштабта бұл процесті аминнің ыдырауы, ластаушы заттардың жиналуы және коррозия мәселелері салдарынан қолдану қиын. Дегенмен, ауыл шаруашылығы көздерінен алынған биогазда қоқыс үйінділерінің биогазына қарағанда ластаушы заттар аз болады және коррозия болат құбырлардан жасалған құбырлардың көмегімен азайтылады. Голландиялық "Cirmac" компаниясы күрделі технологияға негізделген аминді (COOAB™) тазартудың патенттелген процесін жасады, бұл Швециядағы Gasslosa биогаз қондырғысында жұмыс істейді.

12.5.9.4 Органикалық еріткіштермен физикалық абсорбция (сіңуі)

Органикалық еріткіштермен физикалық сіңіру CO_2-ні физикалық сіңіру арқылы жоюдың тағы бір әдісі [17]. CO_2 сіңіру үшін полиэтиленгликоль (PEG) сияқты органикалық еріткіш қолданылады. CH_4, CO_2 және H2S сумен салыстырғанда полиэтиленгликольде көп ериді. Бұл еріткіштерге сұраныстың төмендеуіне және айдаудың төмендеуіне әкеледі. Selexol® және Genosorb® бұл әдіс үшін оңай коммерцияланатын еріткіштер болып табылады және газ өнеркәсібінде және басқа салаларда кеңінен қолданылады. CO_2, яғни H_2S, су және галогенденген көмірсутектер, егер олар бар болса, сепсолмен ластаушы заттарды тазарту кезінде жойылады. Алайда байыту алдында оларды жою керек. Гликоль полиэтилен ерітіндісіндегі қысымды қыздыру және/немесе шығару кезінде қалпына келтіріледі.

12.5.9.5 Мембраналық сепарация: газдың енуі

Мембраналар биогазды байыту үшін де қолданылады. Олар өзінің ерекше өлшеміне байланысты жинақы келеді. Мембраналық сепарация органикалық қалдықтардан газды байытудың дәстүрлі әдістерінің бірі болып табылады. Негізінен, мембраналық сепарация үрдістерінде қысым және селективті мембрана қолданылады, ол белгілі бір газдың басым өтуіне мүмкіндік береді [32]. Бөлінбеуіне байланысты үрдіс бірнеше кезеңде орындалады. Қолданылатын мембраналық сатылардың саны мен өзара байланысы метанның берілген рекуперациясымен және сығылу энергиясына нақты қажеттілігімен байланысты. Олардың өнімділігін арттыру мақсатында мембраналар алдында сүзгілер қолданылады. Кейбір жағдайларда жоғары тиімділікке қол жеткізу үшін мембраналар сериялармен қолданылады. Олар полисульфон, полиимид немесе полидиметилсилоксан сияқты полимерлерден тұрады. Әдетте мембраналар қондырғының ықшам өлшемдерінде мембрананың бетінің жеткілікті ауданын қамтамасыз ету үшін бірге қосылған қуыс талшықтар формасында болады. Олар бөлу процесінің тиімділігін арттыру үшін қуыс талшықтан жасалған бумаларда параллельді мембраналық модульдер түрінде біріктіріледі. Олар аммиак, көмірқышқыл газы және суды өткізеді, ал күкірт сутегісі мен оттегі белгілі бір дәрежеде мембрана арқылы, ал метан мен азот өте аз мөлшерде өткізіледі. Азот салқындату кезінде қайнау температураларының айырмашылығынан метаннан бөлінеді. Төмен қысымды мембраналар CO_2 жою үшін неғұрлым тиімді болып көрінеді. Алғашқы зауыттар 1970-ші жылдардың соңында АҚШ-та, содан кейін елек Нидерландыда салынды. Осы ерте бастамаларда метанның жоғалуы жоғары қысымға байланысты 25%-ға дейін төмендеді, бірақ кейінірек жаңа құрылымдар метанның аз жоғалуын немесе метанның жоғары регенерациясын және редукцияланған қысымға байланысты энергияға деген өте төмен қажеттілігін көрсетті. Биометанның өндірілетін ағынының қажетті сапасы мен мөлшеріне жету үшін компрессордың жұмыс қысымы мен жылдамдығы қатаң бақыланады. "Axiom" сияқты компаниялар осы технологияда маңызды рөл атқарады.

12.5.9.6 Криогендік бөлу

Бұл биогазды байыту үшін CO_2 мен метанды бөлудің тағы бір әдісі. Бұл үрдіс екі кезеңде жүзеге асырылады. Біріншіден, шикі биогазды сублимация температурасына немесе CO_2 конденсациясына дейін салқындатады, ол кезде 30-40% CO_2сұйықтық түрінде жойылады, ал екіншіден, қалған CO_2қатты зат түрінде бөлінеді. Таза CO_2 сублимация температурасы 194,65 к құрайды. Бұл екі кезеңді үрдіс газ фазасында метанның жиналуына алып келеді және қатты немесе сұйық фракция

түрінде CO_2 бөлінуін жеңілдетеді. Суыту үрдісі кезінде су және силоксандар сияқты жағымсыз заттар жойылады. Энергияны регенерациялауды оңтайландыру және биогаздағы әртүрлі қалаусыз газдарды жою газды салқындату жолымен бірнеше кезеңде жүзеге асырылады [31–33].

12.6 Қорытынды

Анаэробты дигерлеу биогаздың төмен мөлшеріне әкелетін субстраттардың кең спектрін өңдеу кезіндегі ең тиімді биологиялық процестердің бірі болып табылады. Сонымен қатар, субстрат пен субстраттық кофактордың құрамы мен сапасы, қоршаған ортаның әсер ету факторлары (температура, pH, органикалық жүктеу жылдамдығы) және микробтардың динамикасы сияқты әртүрлі факторлар энергетикалық өнімділік пен органикалық қалдықтарды тазарту тұрғысынан осы технологиядан барынша пайда алу үшін оңтайландырылуы тиіс. Биомассаның резистенттілігі ферментативті және микробтық биологиялық өңдеу кезінде биометанның төмен шығуына әкелетін тағы бір мәселе тудырады. Сондықтан қайта өңдеуді тиімді ету мен биологиялық өңдеуді қамтамасыз ету, қолжетімді бетті ұлғайту және лигниннің құрамын азайту үшін түрлі факторларды түсіну маңызды. Әдетте, термиялық әдіс (физикалық немесе термофильді биологиялық) биогаз өндірісін арттырады. Ультрадыбыстық өңдеу шөгіндінің физикалық, химиялық және биологиялық қасиеттерін бұзу арқылы биологиялық ыдырау қабілетін арттырудың перспективалық әдісі болып табылады, бұл биогаз өндірісін арттыруға әкеледі. Биометан өндірісі көп қырлы ландшафт контексінде биоалуандықты сақтау туралы жан-жақты түсінудің қажеттілігін тудырады. Биогаз өндірісі үшін отын дақылдарын өсіруді агроэкожүйелерге біріктіруге болады және бұл табиғи ресурстарды жауапты пайдалануға мүмкіндік береді.

Қолданылған әдебиет

A.O Jactone., W. Zhiyou, I. John, B. Eric, E.R. Collins, Virginia Cooperative Extension Publication p 442–881, 2009.
E.Giovanni, F.Luigi, L. Flavia, P. Antonio, P. Francesco, The Open Environmental Engineering Journal, 5, 1–8, 2012.
"Biomethane: The energy system's all-rounder". German Energy Agency, Article No. 5012, Dena, Germany.
J. C. Barker, EBAE pp 71–80, 2001.
M.H. Gerardi, The Microbiology of Anaerobic Digesters, Wiley-Interscience. N.J. 2003
F.Tambone, P. Genevini, G.D. Imporzano and F. Adani, Bioresource Technology, 100, 3140–3142, 2009.

URL: www.biogas.psu.edu Accessed on 25–04-2013.
J. Friehe, P.Weiland, A. Schattauer, Biogas guide, Gülzow, 2010.
www.cleanenergyfuels.com/why/biomethane.html
E.R.Collins, H.A. Hughes, Energy Management Series Publication 718, Virginia Cooperative Extension, 1976.
J. Jensen, "Biomethane for Transportation: Opportunites for Washington State", January 2013.
http://www.biomethane.com (Accessed on Jan 25, 2013).
"Biogas to biomethane technology review". Deliverable Reference: Task 3.1.1, 2012.
R.D. Treloar, Gas Installation Technology. Blackwell. p. 24. ISBN 978-1-4051-1880-4, 2005.
EPA AgStar (URL: www.epa.gov/agstar/) Accessed on 25-04-2013.
ASTM International. "Annual book of ASTM standards: Waste Management", vol. 04.11, 2011.
A. Petersson and A. Wellinger, IEA Bioenergy pp 1–20. 2009.
E. Ryckebosch, M. Drouillon, H. Vervaeren, Biomass and Bioenergy 35, pp 1633–1645, 2011.
"Financial Analysis of Biomethane Production in Biomethane from Dairy Waste": A Sourcebook for the Production and Use of Renewable Natural Gas in California, pp 147–163.
T. Persson and M. Svensso, IEA Bioenergy Conference, 2012.
M. Kaltschmitt, H. Hofbauer, S. Stucki, M. Seiffert, Presentation at the Energy Convent, Stockholm, 2007.
http://www.biomethane.org.uk/ Accessed on 25-04-2013.
A. Karagiannidis and G. Perkoulidis, Bioresource Technology, 100, 2355–2360, 2009.
F. Raposo, V. Fernandez-Cegrı, M.A. De la Rubia, et al., Journal of Chemical Technology and Biotechnology, Vol. 86, p1088–1098, 2011.
R.A. Parsons NRAES-20, Cooperative Extension, Northern Regional Agricultural Engineering Service. 1984.
T.S. Quinones M. Plochl et al., "Hydrolytic enzyme enhancing anaerobic diges- tion in: Biogas Production" A. mudhoo (ed), Scrivener-Wiley, Beverly, MA pp. 157–198, 2012.
F. Graf, S. Bajohr et al., "Biogas – Production, preparation, supply", Munich, 2011.
"Demonstration of the production and utilization of synthetic natural gas (SNG) from Solid Biofuels", Specific Targeted Research Project, 2006.
G. Plaza, P. Robredo, O. Pacheco, T. A. Saravia, Water Science and Technology, 33,169–175, 1996.
T. Forster-Carneiro, M. Pérez and L. I. Romero, Bioresource Technology, Vol. 99, p 6994–7002, 2008.
K. Krich, D. Augenstein, J. P. Batmale, J. Benemann, B. Rutledge, D. Salour, A Sourcebook for the Production and Use of Renewable Natural Gas in California, pp 47–69.
A. Makaruk, M. Miltner, M. Harasek, Separation and Purification Technology, 74 pp. 83–92, 2010.

M. Miltner, A. Makaruk, J. Krischan, M. Harasek, Water Science and Technology, vol. 66 pp.1354–1360, 2012.
W. F. Owen, D. C. Stuckey, J. B. Healy Jr., L. Y. Young and P. L McCarty., Water Resources, Vol. 13, pp 485–492, 1979.
http://www.environment-agency.gov.uk/epow accessed on 25-04-2013.
"Biomethane Regions: Introduction to Production of Biomethane from Biogas".
IEE pp 1–47.
P. Hook, "Siloxanes in Biomethane". (URL: www.sgn.co.uk/greening-the-gas) accessed on 25-04 - 2013.

Алфавиттік көрсеткіш

Абсолюттік, 246
Ацетон, 121, 173, 222
Ацетон, 261, 267
Ацетон-бутанол- спирттік ашыту (ABE), 154,256, 263,264, 265
Ацетил-КоА, 125
Қышқыл ортадағы гидролиз, 26, 101, 216
Қышқылды тазалау, 95, 220
Қышқыл, 95
Қышқыл түзілуі, 266, 267, 291, 343
Белсендірілген көмір, 345
Ацил-КоА оксидоредуктаза Дегидрогеназа, 287
Адсорбция, 274
Algae, 67
Балдырлар негізіндегі отын, 37, 61
Балдырлар, 61
Сілтілік тазалау, 95
Сілтілік, 96
Алкил эфирлері, 184
Жылдам жүретін дизельдің американдық стандарты, 302
Рециркуляцияланатын аммиакты пайдалана отырып
перколяциялау (AFEX), 75, 93
Аморфадин, 126
-амилаза, 217
-амилаза, 217
Амилопектин, 215
Амилоза, 215
Анаэробты дигерлеу, 335
Анаэробты, 313
Биоотында микробалдырлар мен цианобактерияларды қолдану, 172, 357
Биологиялық тазалау, 96–97, 223
Су газы конверсиясының биологиялық реакциясы (BWGS), 319
Биологиялық, 96
Биомасса, 2, 3, 6, 12, 13, 312
Биометан, 1, 7, 12, 13, 14, 19
Биожұмсарту, 301
Биомұнай, 33, 320
Биофотолиз, 121, 313
Био өңдеу зауыты, 1, 30, 33, 34, 39, 42, 43
Биологиялық сингаз, 172
Биосинтез, 134
Биотехникалық мәселелер, 193
Қараңғылау, 217
Биомассаны синтетикалық отынға түрлендіру, 30
Бутанол, 256, 257
Май қышқылы, 125, 173
C.acetobutylicum, 272
Кальцинация температурасы, 292
Candida pseudotropicalis, 230
Candida shehatae, 230
Арабиноза, 124, 131, 219
Aspergillus niger, 153
Aspergillus oryzae, 232
Бөрту, 337
АТФ, 226
Азеотроп, 109, 243
Бактерия, 226, 231
Бактериялық целлюлоза, 76
Арпа, 215
Мерзімдік, 233, 234
Шар диірменіндегі ұнтақтау, 66
Нәрлі орта, 242
Биобутанол, 35, 154, 256, 257, 271
Биокатализ, 123, 293
Биоконверсия, 90, 112
Биодизельді қоспалар, 298
Биодизель, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 156, 286, 184
Биоэнергия, 3, 4
Биоэтанол, 3, 4, 89, 90, 120, 151,188, 211, 304
Биотыңайтқыш, 335
Биоотынды әзірлеу, 44
Отын өндірісі, 4
Биоотын, 1, 2, 16, 89, 119, 148, 256, 260, 285
Биогазды тазалу, 343
Биогаз қондырғысы, 341
Биогаз өндірісі, 335, 342
Биогазды байыту, 336
Биогаз, 159, 190
Биосутегі, 158, 186, 304
Биологиялық фиксация, 345
Центрифугалау, 238
Цетан саны, 69, 297
Химиялық адсорбция, 346
Химиялық гидролиз, 76
Оттегіге химиялық қажеттілік, 245
Химиялық алдын ала өңдеу, 94–96, 220, 223
Химиялық өңдеу, 92–94
Химиялық, 94
Эмбден — Мейергоф (ЭМП) жолы, 227
Капсулалау, 238
эндо-1, 4- -глюканаздар, 224
Ферментативті гидролиз, 101–104, 119, 124, 216
Escherichia coli ішек таяқшасы, 232
Этанолды таңдау, 242
Этанол, 211
Этанологиялық, 123
Автомобиль дизелінің еуропалық стандарты, 302
Нөлдік қалдықтарға Еуропалық жол (EPOW), 340
Эвалонат жолы, 126
Экзо-1, 4- -d-глюканаздар, 224
Экстрактивті заттар, 105
fadE/*D* гендері, 287
Фарнезен, 133
Май қышқылдардың этил эфирлері (МҚЭЭ), 286
Майлы қышқылдың күрделі метил эфирі, 2

Көміртегінің қос тотығы, 159
Карбон қышқылдары, 222
Жеуге жарамды маниок, 151, 215
Байланыссыз трансэстерификация, 295
Катализатортар, 345
Кавитациялық көпіршіктер, 67
Біріккен биоөңдеу (ОБО), 108
Жасушаларды иммобилизациялау, 238
Целлюлаза, 152
Целлюлазаның микробтары-продуценттері, 122
Целлюлозаны бұзатын
фермент, 75
Целлюлоза, 86, 218, 101
Целлюлоза этанолы, 25
Целлюлосома, 103

Хемостат, 236

Биоотынның жіктелуі, 17

Ескерту нүктес, 296
CO_2 жарылысы 94
Бірлескен дистилляция, 109
Кодонды оңтайландыру, 129
Құзыретті, 130
Біріктірілген биоөңдеу, 108, 122, 123
Үзіліссіз, 233, 236
Қарапайым биодизель, 1, 11, 20, 21
Жанама өнімдер, 191
Жүгеріден алынған этанол, 1
Жүгері, 120, 215
Қарсы реакторлар, 77
Кротонды альдегидті гидрогенизациялау, 261, 262
Криогендік бөлу, 353
Нанореактор СТі, 67
Цианобактерия, 171, 317
Қараңғылық ферменттеу, 158, 187, 313, 318
Дегидрлеу, 246
Деполимерлеу, 129
Детоксикация, 75, 104–106, 213, 221
Қышқылмен сұйылтылған гидролиз, 220
Диметилдік эфир, 34
Дистилляция, 109, 125, 243 Кептірілген жүгері ұнтақтары (DDG), 247
Кептірілген жүгері ұнтақтары еритін (DDGS), 217, 247
Мақсатты өнімді өндіру және бөлу технологиясы, 132
Этанолды кептіру, 246
Құрғақ ұнтақтау, 217
D-ксилоза 131
Экологиялық өртеу, 148
Экологиялық мәселелер, 195
Экономика мәселелері, 197
Электрорация, 130
Электролизис, 311

Эмбден — Мейергоф (ЭМП) жолы, 227
Капсулалау, 238
эндо-1, 4-□-глюканаздар, 224
Ферментативті гидролиз, 101–104, 119, 124, 216
Май қышқылдарының моноалкил эфирі (МЭЖК), 286
Мерзімді қоректендіру, 233, 235
Бастапқы шикізат, 2, 3, 4, 5, 6
Ферментация процестері, 233
Ферментация, 106–109, 119
Ферментативті этанол, 212
Жіп тәрізді саңырауқұлақтар, 232
Бірінші буын биоотыны, 2, 3, 5, 8, 18, 28, 34, 36, 44, 60
Тұтану температурасы, 297
Жалпақ пластиналы, 63
Флоккуляция, 182
Дегидрогеназ формиаты, 125
Формиат-ЛиАЗ сутегі, 125
Мравьин қышқылы, 216, 222
Қазба отыны, 89
Төртінші ұрпақтың биоотыны, 51
Фазаның жылжуымен мутация, 139
Отын нарығы, 211
Фурфурол 101, 105, 121, 222

Fusarium solani, 157
Fusarium, 232
Сивуш майы, 243
Галактоза, 214, 219
Галактурон қышқылы, 219
Газды кептіру, 349
Газбен үрлеу, 274
Газдандыру, 29
Гендермен манипуляция, 122
Микробалдырлардың гендік және метаболикалық инженериясы, 198
Гендік инженерия, 50, 109, 123
Генетикалық түрлендірілген микроорганизмдер, 110, 112
Глюкан, 219
Глюкоамилаза, 217
Глюкоза, 214, 219
Глюкурон қышқылы, 219
□-d-глюкозидаза, 224
□-d-
1, 4-□-d-глюкан-4-
глюкогидролазар, 224
Глицеральдегид-3-фосфат, 126
Глицерин, 11, 30, 38, 286
Глицерин-3-фосфат ацилтрансфераза, 136
Гликолиз, 226
Грам теріс бактериясы, 231
Грам теріс, 125
Жылыжай әсері бар газдар, 3
Гваяцил лигниндер, 219
Гваяцил-сирингилді лигниндер, 219
Гемицеллюлаза, 76, 87
Гемицеллюлоза, 86, 218, 219
Гетерогенді катализ, 292
Гетерологинді гендер, 130
Жоғары жылу жану (HHV), 298
Жоғары қысымның реактивті ерітіндісі (HPRSS), 343

Escherichia coli ішек таяқшасы, 232
Этанолды таңдау, 242
Этанол, 211
Этанологиялық, 123
Автомобиль дизелінің еуропалық стандарты, 302
Нөлдік қалдықтарға Еуропалық жол (EPOW), 340
Эвалонат жолы, 126
Экзо-1, 4-□-d-глюканаздар, 224
Экстрактивті заттар, 105
fadE/*D* гендері, 287
Фарнезен, 133
Май қышқылдардың этил эфирлері (МҚЭЭ), 286
Майлы қышқылдың күрделі метил эфирі, 2
Май қышқылдарының моноалкил эфирі (МЭЖК), 286
Мерзімді қоректендіру, 233, 235
Бастапқы шикізат, 2, 3, 4, 5, 6
Ферментация процестері, 233
Ферментация, 106–109, 119
Ферментативті этанол, 212
Жіп тәрізді саңырауқұлақтар, 232
Бірінші буын биоотыны, 2, 3, 5, 8, 18, 28, 34, 36, 44, 60
Тұтану температурасы, 297
Жалпақ пластиналы, 63
Флоккуляция, 182
Дегидрогеназ формиаты, 125
Формиат-ЛиАЗ сутегі, 125
Кребс немесе трикарбон қышқылы циклі (TCA), 227
Климаттың өзгеруі туралы Киот хаттамасы, 212
Дакказа, 76, 97
Сүт қышқылы, 121
Lactococcus lactis, 139
Латентті фаза, 234
Лигнинпероксидаза, 76
Лигнин, 86, 87, 218, 219
Лигноцеллюлоза, 3, 86, 119, 153, 213
Лигноцеллюлоза биомассасы, 121, 153, 168
Лигноцеллюлоза материалы,218
Лигноцеллюлоза, 88
Әк күкіртті тазалау, 347
Липаза, 294
Липогенді, 126
Жүзу, 213, 216
Сұйықтан (ЖБ), 343
Сұйықтықты сқйықтықпен экстракция, 277
Левулин қышқылы, 216, 222
M. circinelloides, 233
Майяр реакциясы, 217
Жүгері, 151
Малонил КоА, 135
Манназа, 76
Манноза, 214, 219
Азық қоспасы, 242
Медиатор, 97
Метаболикалық инженерия, 119, 124, 185, 271, 272
Метаболикалық жол, 124
ГМФ, 222
Қышқылмен гомогенді катализ, 291
Гомогенді негізгі катализ, 291
Гомогенді катализ, 291
Гомогенизация, 66
Гидравликалық ұстап қалу уақыты (HRT), 158
Тұз қышқылы, 220
Оксосинтез, 261
Сутегі, 9, 12, 13, 19, 20, 23, 24, 25, 26, 27, 29, 32, 310
Сутегі ферменттері, 313
Күкірт сутегі, 160
Гидрогеназа, 125, 188, 313 Гидрогенизация негізінде жаңартылатын дизель отыны (HDRD), 72
Гидролиз, 97–104, 119, 160, 213, 221
Гидролазалар 123
Гидролизаталар, 221
Гидротазалау, 71
Гидротермалды сұйылту, 34
Гидротермалды үрдіс, 34
Су биоэтанол, 5
Гидроксиметилфурфураль, 216
Иммобилизация, 294
Өнеркәсіптік ферментация, 268, 269
Ингибиторлар, 233
Ингибиторлы біріктірулер, 222
Нақты жағдайларда детоксикация, 235
Нақты жағдайларда біріктіру тәсілі, 273, 275
Изоамилаза, 217
Изопреноидтар, 126, 172 Изопренил пирофосфат (ИППФ),126
Jatropha curcas, 287
Ятрофа, 157
Жожоба, 157
Керосин, 1
□-кетоацил- синтаз ACP, 135
Klebsiella oxytoca, 125
Микробалдырлардың артықшылықтары, 173
Микробалдырлардан жасалған биоотын, 170
Микробалдырларды өсіру, 179
Микробалдырларды жинау, 181
Микробалдырларды өңдеу және алу, 182
Микробалдырларды іріктеу, 177
Микробалдырлар, 289
Микробиологиялық ферментация, 124
МКЭ, 298
Ұнтақтау 92, 213
Метанол/этанолдың майға молярлық қатынасы, 295
Monilia, 232
Mucor indicus, 232
Қалалық қалдықтар, 89
Қыша, 157
НАДН, 227
НАДФ 227

Металлогеномика, 112
Металлокластерлер, 313
Метан, 159
Метаногенез, 334
Метанол, 7, 10, 11, 12, 24, 30, 31, 121, 125
Метилглюкурон қышқылы, 219 Метилэритті жол, 126
Метил эфирі, 126
Мевалонат жолы, 133

Фоксостат, 237
Фенилпропандық қосылыстар, 219
Фотобактерия, 129
Фотобиореактор, 61, 63, 181, 299
Фотоэлектролиз, 314
Фотоферментация, 121, 313, 317, 324,
Фотохимиялық синтез, 121, 170
Физикалық өңдеу, 91–92, 223
Физикалық, 91
Физика-химиялық тазалау, 223
Физика-химиялық, 92
Pichia stipites, 125
Пульсациялайтын ағыны бар реактор, 77
Саясат элементтері, 4, 5
Поликетидті жол, 134
Полисахаридтер, 215
Картоп, 215
Тұрақсыздықты жоғалту нүктесі, 296
Престеу, 65
Престеу, 66
Алдын ала өңдеу, 90, 213, 221
Пропанол, 125
Пропионат, 173
Қысқа циклды қызусыз адсорбция (PSA), 351
Пуллуланаза, 217
Таза өсімдік майы (PPO), 2
Пиролиз, 31, 70, 92, 299, 315
Пируватдекарбоксилаза, 124
Бұруға арналған арна, 61
Радиация,92
Тотығу-қалпына келтіру дисбаланс, 226
Жаңартылатын энергия көздеріне кредиттер, 339 Жаңартылатын көздер, 312
Репе реакция, 261, 262
Орнын ауыстыру, 122
Беттік жауап беру әдістемесі, 302
Рамноза, 219
Rhizomucor, 232
Rhizopus oryzae, 232
Қара бидай, 215
Ryzypose, 232

Синтетикалық биология, 120, 125
Синтетикалық этил спирті, 212
Синтетикалық газ (сингаз), 311, 313, 316, 321
Синтетикалық керосинді реактивті отын, 72
Терпеноидтар, 126
Пирогенизация, 312
Thermoanaerobacter ethanolicus 153
Термолизис, 314
Thermotoga elfii, 159
Жаңа қалдықтардың хаттамасы, 340
Азот, 160
Нитрогеназа, 313, 186
Критикалық емес флюидтер, 295
Нуклеофильді шабуыл, 68
Нутристат, 237
Сұлы, 215
Шығарылатын газ ағыны, 336
Май алу, 65
Зәйтүн майы, 1
Органосольвентті алдын ала тазалау, 96
Органосольватация, 96
Артық кальций тотығы, 222
Оксидоредуктаза, 136
Оксосинтез, 261, 262
Озонолиз, 94

S. carlsbergensis, 229
S. cerevisiae, 123, 125, 228, 229
S. ellypsoideuse, 229
S. fragilis, 229
Қанықтыру, 101, 213 *Schizosaccharomyces pombe*, 230
Екінші буын биоотыны, 2, 3, 8, 13, 14, 17, 23, 40, 42, 44, 60, 124
Бөлек ферментативті гидролиз және ферментация (SHF), 106, 239, 240
Термоқшаулағыш қабаты бар биореакторлар, 77
Силоксандар, 160, 348
Бір мезгілде қанттандыру және ферментация (SSF), 107,225, 239, 240
Күн отыны, 41
Золь-гель әдісі, 289
Жеке қуат, 67
Сольвентті негізде экстракция, 66
Еріткіштің уыттылығы, 271
Ультрадыбысты бұзу, 66
Құмай, 151, 215
Сесквитерпен, 126
Staphylococcus warneri, 157
Бу жарылысы әдісі, 74
Бу жарылысы, 93
Бу риформинг, 311
Батырылған, 217
Айдау, 245
Субкритикалық сұйықтықтар, 293
Сахароза, 214
Қант қызылшасы, 151
Қант қамысы, 2, 5, 6, 7, 8, 28, 37, 39, 40, 43, 120, 151
Қант, 214
Күкірт қышқылы, 216
Күнбағыс майы, 157
Аса сыни флюидті экстракция, 66
Аса сыни флюидтер, 293
Тұрақтылық, 148, 248
SWOT-талдау, 175
Синтез-газ, 28, 78

Бидай, 151, 215

Ақ шірік саңырауқұлақтар, 97

Үшінші буын биоотыны, 18, 35
Torula cremoris, 230
Транскрипция, 136 Трансэстерификация/негізгі катализ, 68, 156, 290
Трансформация, 130
Трансляция, 136
Триацилглицерин, 177
Trichoderma reesei 153 *Trichoderma reesei* cellulases, 241 Триглицеридтер, 169
Тритикале, 215
Түтік, 63
Турбидостат, 237
Полисорбат Tween 20, 225
Tween 80, 225
Ультрадыбыстық өңдеу, 354
Бастапқы өңдеу, 132
Тұрмыстық пайдаланылған майлар (UDWO), 289
Вакуумды дистилляция, 278, 279
Тамырлы өсімдік, 170
Тік баған, 62
Ұшпа май қышқылы, 318
Қалдықтарды жою және қайта өңдеуге арналған полигондар, 337
Сарқынды суларды тазарту станциясы, 334
Су газының конверсия реакциясы (WGS), 313, 316
Ылғалды ұнтақтау, 217
Кит майы, 1
Ветротурбиндер, 147
Уобб көрсеткіші, 336
Ксиландар, 87
Ксилитолдегидрогеназа, 136
Ксилит, 228
Ксилозаизомераза (XI), 229
Ксилоза редуктазасы (XR), 228 Ксилоза, 124, 214, 219, 226
Ксилулоза, 228
Ашытқылар, 226, 229
Қалдықсыз қоғам, 337
Зимаза, 152
Zymomonas mobilis, 123, 231

Бұл да қызығушылық тудырады

Scrivener Publishing осы басқа байланысты атауларды тексеріңіз

«Биогаз өндірісі» («Biogas Production»), Ackmez Mudhoo редакциясымен, ISBN 9781108062852. Бұл том бүгінгі күні зерттеліп жүрген және неғұрлым тиімді экономикалық әдістердің көмегімен шикі мұнайдың әртүрлі түрлерін пайдалана отырып, анаэробты жағдайларда қайнату процестері кезінде биогаз өндірісі үшін пайдаланылатын алдын ала өңдеудің алдыңғы қатарлы процестерін қамтиды. САТЫЛЫМДА!

«Биоремедиация және тұрақты даму: зерттеулер және қолдану» («Bioremediation and Sustainability: Research and Applications») Romeela Mohee және Ackmez Mudhoo редакциясымен, ISBN 9781118062845. Биоремедиация және тұрақты даму - бұл химиялық және экологиялық

инженериядағы кейбір аса маңызды қымбат емес «жасыл» жаңа технологияларды зерттеу мен қолдануда заманауи және түгел қамтитын тәсіл. САТЫЛЫМДА!

«Энергияға тұрақты баға» («Sustainable Energy Pricing»), Gary Zatzman, ISBN 9780470901632. Осы қарама-қайшылықты жаңа кітапта автор энерготасымалдағыштардың бағасы туралы жаңа ғылымды зерттейді және олардың әлемдік экономика мен қоршаған орта үшін тұрақтылық мүмкіндіктері туралы әңгімелейді. САТЫЛЫМДА!

«Жасыл химия және қоршаған ортаны қалпына келтіру» («Green Chemistry and Environmental Remediation»), Rashmi Sanghi және Vandana Singh редакциясымен, ISBN 9780470943083. Жоғары сапалы зерттеу жұмыстарын, сондай-ақ қоршаған ортаның көп өлшемді химиясының жаңа қалыптасатын «жасыл» бет туралы егжей-тегжейлі шолу мақалаларын ұсынады. САТЫЛЫМДА!

«Техника этикасы» («Ethics in Engineering»), James және Russell Foote, ISBN 9780470626023. Ойға жетелейтін машина жасаудағы этикалық мәселелерді қамтиды. САТЫЛЫМДА!

«Энергияны сақтау: жаңа тәсіл» («Energy Storage: A New Approach»), Ralph Zito, ISBN 9780470625910. Кері концентрациясы бар жасушалардың әлеуетін зерттей отырып, осы төңкерісшіл кітаптың авторы энергияны сақтаудың жаһандық дағдарысын шешу үшін жаңа технологияларды ашады.

«Мұнай және мұнай өнімдерінің биоремедиациясы» («Bioremediation of Petroleum and Petroleum Products»), James Speight және Karuna Arjoon, ISBN 9780470938492. Мұнайдың төгілуі, мұнаймен байланысты жарылыстар мен денсаулықпен байланысты мәселелер газет тақырыптарында күн сайын пайда болғандықтан, мұнай және мұнай өнімдерін қалпына келтіру мәселесі біздің қоршаған ортаны, біздің ғаламшарымызды және біздің болашағымызды аман алып қалу үшін үлкен маңызға ие болады. Бұл кітап - бұл күрделі мәселені инженерлік және ғылыми тұрғыдан зерттейтін және шешім мен ақылға қонымды іс-әрекеттерді ұсынатын алғашқы еңбек болып табылады.