



Тулунский бутанол: ТОПЛИВО ИЗ ЛЕСА

Кандидат
физико-математических наук
С.М. Комаров

Когда речь идет об альтернативном моторном топливе, как правило, вспоминают биоэтанол либо биодизель. Заводы по их производству из растительного сырья строят во многих странах. Этот бум частично связан с высокими ценами на нефть, а частично с тем, что страны Евросоюза дают большие дотации на использование так называемого экологически чистого топлива. Однако есть еще один вид топлива, который до недавнего времени оставался в тени. Это бутанол. Сейчас его в основном используют как растворитель и компонент пластиков, а синтезируют из нефтепродуктов. Однако в первой половине XX века, пока синтетический способ не оказался более рентабельным, бутанол получали из пшеницы или картофеля.

Прошлым летом ситуация изменилась. ОАО «Корпорация Биотехнологии» запустило на Тулунском гидролизном заводе опытную установку по производству бутанола из древесины, причем использован он будет именно как моторное топливо. Это уникальное производство способно в непрерывном режиме перерабатывать 18 тонн древесины в час. Нигде в мире биобутанол пока не изготавливают промышленным способом из непищевого сырья. Нигде нет и такой технологии переработки древесины, при которой не образуются отходы: все побочные продукты либо в качестве полупродуктов, либо в готовом виде могут для чего-нибудь пригодиться. Сегодня есть планы строительства биобутанольного производства в нескольких богатых лесом странах, например в Канаде. Скандинавы, озабоченные резким падением спроса на газетную бумагу и соответственно на скандинавский лес, тоже хотят получать моторное топливо из древесины. Однако первыми довести подобные планы до реального воплощения удалось отечественным специалистам. Давайте вместе с читателями «Химии и жизни» совершим прогулку по этому заводу.

Тулун

Город, в котором открыли производство биобутанола, расположен в 390 км от Иркутска на берегу реки Ия — притоке Ангары. Иркутская область — лесное место. Поэтому неудивительно, что в 1949 году в Тулуне начали строить гидролизный завод для производства спирта из целлюлозы, которую, в свою очередь, получали из древесины гидролизом с применением серной кислоты. Эту технологию нельзя назвать оптимальной: получается немало отходов в виде обугленного лигнина с серой и гипсом (он образуется при нейтрализации кислоты). Такой лигнин без дополнительной переработки ни на какое дело особенно не годится, и остается в слабо перегнивающих отвалах — даже микроорганизмам он оказывается не по зубам. Подобные отвалы есть около любого целлюлозно-бумажного производства или спиртового завода. Однако в Сибири места много, и производство гидролизного спирта успешно работало, ведь в советское время его широко использовали для технических целей, хотя Высоккий и пел про водку из опилок.

После перестройки многие гидролизные заводы прекратили свое существование: потребность в техническом спирте сократилась. Тулунский завод продержался до мая 2006 года, когда повышение акцизов сделало его совершенно не-

рентабельным. Он пытался осваивать новые технологии — запустил цеха по производству пищевого спирта, по выпуску кормовых дрожжей, денатурированной продукции, — но все это не помогло. И все же руководители завода, прежде всего директор В.А.Хаматаев, не дали предприятие разграбить, а законсервировали до лучших времен.

Эти времена наступили в 2008 году, когда корпорация «Биотехнологии» решила создать здесь производство биобутанола.

Бутанол против этанола

Бутиловый спирт, бутанол, в отличие от этанола содержит четыре атома углерода, поэтому возможно несколько изомеров. Формула n-бутанола, который получается брожением растительного сырья, — $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$, а температура кипения выше, чем у воды. Бутанол — основной компонент сивушного масла и, стало быть, обладает свойственным ему неприятным запахом. Это обстоятельство в значительной степени способствует тому, что на бутанол стали обращать внимание специалисты по альтернативному топливу. Ведь не секрет, что использовать для заправки автомобиля смесь из этанола с бензином небезопасно для здоровья населения, которое достаточно сообразительно, чтобы при случае выделить даже из нее продукт, пригодный



*В руках у директора завода
В.А.Хаматаева банка с древесиной,
размолотой до микронного размера*



ТЕХНОЛОГИИ И ПРИРОДА

Сам по себе биологический способ получения бутанола известен уже полтора века — еще в 1861 году Луи Пастер обнаружил микроорганизмы, которые при сбраживании сахара синтезируют бутанол. Это клостридии, в частности *Clostridium acetobutylicum*. Они живут в анаэробных условиях и помимо бутанола синтезируют еще и ацетон, этанол, а также органические кислоты. (Соотношение бутанол:ацетон:спирт — 6:3:1.)

Бутанол — продукт жизнедеятельности бактерий, а жить в продуктах своей жизнедеятельности — кому понравится? Поэтому, накапливаясь, бутанол подавляет рост и развитие своих производителей. Аналогичный эффект, кстати, объясняет тот факт, что натуральные спиртные напитки содержат определенное, характерное для них количество этанола. Например, пиво не случайно обладает крепостью 4–5%: при более высокой концентрации пивные дрожжи перестают расти. Для винных дрожжей предел — 12–13%. Есть редкие виды дрожжей, которые живут при крепости 18%, с их помощью получают очень сладкие и крепкие натуральные вина, например, в Армении. Ну а клостридии выдерживают лишь 2% бутанола. Многие другие бактерии и на порядок более низкой концентрации бутанола не приемлют, и там, где хорошо развиваются клостридии, нет микроорганизмов, мешающих основному процессу. Поэтому при проектировании схемы завода нужно было решить задачу непрерывного удаления бутанола, а также этанола и ацетона из ферментера с клостридиями.

Высокая технология подготовки древесины

Клостридии питаются сахаром. Его-то и нужно извлечь из древесины с наименьшим количеством отходов. Для этого поступившую на склад завода древесину хорошенько подготавливают. Первый этап — измельчение. Второй — извлечение из полученного древесного порошка смолы. Для этого спроектировали компактный ультразвуковой экстрактор, ускоривший процесс в тысячу раз. Механизм действия ультразвука таков. Каждую частичку сухого дерева можно представить как воздушный пузырек, застрявший в микроскопическом кусочке губки. Он, многократно сжимаясь и расширяясь под действием ультразвука, ускоряет пропитку дерева растворителем, вихри которого у поверхности частицы быстро, за 10–20 секунд, вымывают из всю смолу. Именно такая большая скорость необходима, чтобы обеспечить переработку 18 т древесины в час.

На удаление смолы из каждой тонны древесины нужно затратить восемь–десять тонн растворителя. Это может быть один из сопутствующих продуктов производства бутанола — ацетон. После очистки от смолы растворитель вновь идет на обработку очередной порции древесных опилок.

Выделенная без тепловой обработки смола чиста, а также насыщена эфирными маслами и биологически активными веществами, чего не скажешь о смоле, полученной традиционным способом — вытапливанием. В результате она обладает приятным ароматом леса и служит отличным оздоравливающим средством: создатели технологии доказали, что ее суспензия, распыленная в воздухе, уничтожает или подавляет многие болезнетворные бактерии, в том числе палочки Коха. В общем, получается отличная натуральная добавка для всевозможных ароматизаторов воздуха. А выходит этой смолы ни много ни мало 30–35 кг из тонны хвойной древесины.

для употребления внутрь. Про ядовитый метанол и говорить не приходится. Бутанол же по ядовитости превосходит этанол в три-четыре раза, однако выпить его по ошибке невозможно: слишком уж мерзок запах.

А как топливо для автомобиля он заслуживает только похвалы. Октановое число *n*-бутанола ниже, чем у этанола и метанола, и очень близко к бензину: измеренное по исследовательскому методу, оно равно 96, а по моторному методу — 78. (Как пишет «Википедия», определение октанового числа проводят на установках с одноцилиндровым двигателем в двух режимах: более жесткий — моторный метод, менее жесткий — исследовательский.) У этанола октановое число выше — 100–105. Значит, бензиновый двигатель для работы даже на чистом бутаноле не надо изменять, достаточно отрегулировать. Для чистого этанола конструкцию двигателя менять нужно, а в бензобак обычного автомобиля заливают его раствор в бензине: этанол служит добавкой, повышающей октановое число.

В отличие от этанола бутанол не разбавляется, самовольно поглощая водяные пары. Поэтому для его перевозки не требуются герметичные цистерны: этот спирт вполне можно перекачивать по трубопроводам и разливать с помощью обычных бензозаправочных колонок. Ну а преимущество любого спирта перед бензином состоит в гораздо более чистом выхлопе: в спирте нет ни азота, ни серы, ни ароматических углеводородов. Если же вспомнить о добавке «био» к слову «бутанол», которая подразумевает получение спирта из возобновляемого сырья, то станет ясно, что такое топливо должно еще и способствовать снижению выбросов углекислого газа в атмосферу.

Тулунский бутанол получают именно таким способом — из дерева, прежде всего из отходов лесозаготовок и деревопереработки. А таких отходов много: обычно из двадцати-тридцатиметровой сосны удается выпилить одно-два шестиметровых бревна. Остальное — тонкие или кривые куски ствола, пни, а также сучья — идет в отходы, общий объем которых составляет 60% от срубленного дерева. Эти отходы и должны были служить сырьем для гидролизного спирта, хотя их нередко оставляли на лесосеке, а спирт делали из деловой древесины. Теперь они станут сырьем для изготовления бутанола.

О жизни клостридий

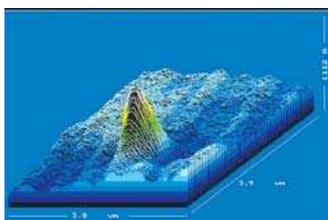
«Перед нами стояла очень непростая задача — нужно было за два месяца переделать гидролизный завод под производство биобутанола. Некоторые элементы технологии приходилось отрабатывать непосредственно во время монтажа. Люди на заводе во главе с директором трудились круглые сутки. Это была очень интересная работа, тем более что давно перед нами никто не ставил столь масштабной задачи», — рассказывает доктор биологических наук, профессор В.Б.Акопян из ГосНИИ биосинтеза белковых веществ, в котором и была создана безотходная технология производства биобутанола.

После того как разобрались со смолой, порошок надо еще сильнее измельчить. Это делают на высокоскоростной мельнице. Как оказалось, дробить дерево — сложная задача, потому что древесина весьма упруга; лишь при большой скорости размола частицы дерева становятся хрупкими как стекло. С одного конца в мельницу поступают опилки после экстракции смолы, а с другой сыплется древесная пыль с частицами микронных размеров. При такой обработке происходит еще и активация поверхности частиц. Чтобы древесная пыль случайно не загорелась, все процессы проводят в углекислом газе, благодаря кластридии и его выделяют в большом количестве.

Расставание с лигнином

После мельницы порошок попадает в реактор, где его обрабатывают ферментами. Их задача — освободить целлюлозу от лигнина, расщепив ее на составляющие сахара. Дело в том, что древесное волокно построено из двух полимеров. Один из них — полисахарид целлюлоза. Второй — лигнин, нерегулярный полимер, состоящий из остатков замещенных фенолспиртов. Он входит в состав клеточных стенок и, располагаясь в межклеточном пространстве, скрепляет целлюлозные волокна. Чтобы разделить полимеры, прежде использовали гидролиз целлюлозы в присутствии неорганических кислот (вспомним упомянутые выше горы обугленного лигнина).

Создатели биобутанольного производства решили не идти по этому проверенному пути, ведь хотелось получить безотходную технологию, то есть выделять лигнин в такой форме, чтобы его потом можно было использовать. Для этого применили альтернативный способ гидролиза целлюлозы, а именно ферментативный. В общем-то давно было известно, что ферменты грибов неплохо справляются с гидролизом, после чего сахара практически полностью переходят в раствор. Ученые из МГУ им. М.В.Ломоносова во главе с профессором А.П.Синициным научились получать очень эффективные ферменты, и процесс разделения частиц мелко намолотой древесины на лигнин и сахар стал достаточно полным и быстрым, чтобы и на этом этапе не тормозить непрерывную переработку древесины в биотопливо.



Так выглядит типичная частица измельченной древесины в лазерном фазовом микроскопе (МИРЭА)

Лигнин выпадает в осадок, и после отделения от раствора сахара из каждой тонны древесины получается 400 кг светлого порошка, который обладает ценным качеством — он не гниет. Поэтому из него получают древесные плиты, стойкие к воздействию внешней среды. Другое применение — искусственные дрова, так называемые пеллеты. По теплотворной способности топливные пеллеты превосходят дерево, поэтому их считают лучшим биотопливом для каминов, тем более что горят они почти без дыма, золы и выделяют при горении мало вредных веществ. Опять же это возобновляемый ресурс.

Сахар для кластридий и дрожжей

После отделения лигнина получается раствор сахаров. Целлюлоза дает две разновидности — глюкозу с шестью атомами углерода и ксилозу с пятью атомами. Это еще одна причина, по которой из древесины выгодно получать именно бутанол, а не этанол: дрожжи не умеют работать с ксилозой и она теряется. А кластридии употребляют и глюкозу, и ксилозу. В ферментере они превращают большую часть сахаров в бутанол, а меньшую — в ацетон и этанол. Жидкость постепенно перемещается из одного ферментера в другой, по дороге из нее извлекают спирты и ацетон. Концентрация сахаров постепенно убывает, пока, наконец, в последнем ферментере не станет предельно малой. После этого бактерии возвращают-



«Бутанол. Ни с чем по запаху его не спутаешь», — размышляет генеральный директор ОАО «Корпорация Биотехнологии» П.С.Каныгин

ся в начало процесса и либо снова начинают перерабатывать сахара, либо погибают и служат питанием для других бактерий. Попутно получаются углекислый газ и водород. Это отнюдь не отходы. Первый из них требуется для создания безопасной атмосферы при размоле дерева. Кроме того, этот газ используют во многих отраслях промышленности, поэтому его надо собрать, сжать и отправить потребителям. Водород перевозить на большие расстояния сложно, поскольку он слишком легкий и взрывоопасен. Однако его можно использовать непосредственно на месте: сначала как горючее, а в будущем — например, для получения электроэнергии в установке, совмещающей высокотемпературный топливный элемент и паровую турбину.

Что же касается не переработанного кластридиями сахара, то он идет на производство кормовых дрожжей, благо соответствующий участок на Тулунском заводе уже имеется. По питательным свойствам 0,5 кг дрожжей сравнимы с килограммом мяса, тремя десятками яиц или четырьмя литрами молока, причем белок, синтезируемый дрожжами, переваривается в организме животных на 95%. Поэтому дрожжи всегда останутся отличной добавкой к кормам. Даже если нефть станет бесплатной и не будет потребности в биобутанол, завод вполне может работать, превращая лесной сахар в кормовую белок и продавая его сельскохозяйственным предприятиям либо в родной области, либо в Китае и Индию, у которых потребность в белковых кормах велика, а крестьяне более кредитоспособны, чем в России.

Бутанол в бензобак

И вот, в конце концов, из крана, который находится в конце технологической цепочки, потек бутанол. Что с ним делать дальше? Есть два пути. Первый — использовать по прямому назначению, то есть в качестве растворителя. Второй — моторное



Колбу с первым биобутанолом показывает гостям зам. директора «ГосНИИсинтезбелка» Е.Р.Давидов, научный руководитель проекта



Главный технолог завода С.Ю.Новожилова лично заливает первый биобутанол в бензобак автомобиля

топливо. Совсем недавно, летом 2008 года, когда цены на нефть достигли максимума, биобутанол оказался дешевле бензина, с чем, собственно, и было связано столь быстрое освоение этого проекта.

Именно так и распорядились полученным на заводе первым бутанолом: его залили в бензобаки специально для этого проекта купленных автомобилей «Лада-Калина». В один — 10%-ный раствор бутанола в бензине, в другой — 20%-ный, а в третий, для контроля, — чистый бензин. Все автомобили доехали от Тулуна до Тольятти, где заводские техники провели диагностику и никаких неприятностей от поездки на новом виде топлива не отметили. Водители же отметили следующий курьезный факт: биобутанол пахнет приятнее, чем синтетический. Видимо, какие-то ароматические вещества древесины прошли сквозь всю технологическую цепочку и скрасили запах сивухи. Аналогичная история, кстати, происходит и с биодизелем, который пахнет жареными пирожками.

Что же дальше? Опытную установку на заводе запустили 12 сентября 2008 года к очередному Байкальскому экономическому форуму, получили 500 литров биобутанола и снова законсервировали, чтобы проанализировать результаты ее работы и начать разработку проектной документации. Завод, как и намечалось изначально, станет опытным производством. На нем будут отрабатывать разные технологические схемы, чтобы спроектировать и пустить еще несколько подобных заводов разной мощности. Такой завод, работая на дереве, сможет обеспечить потребности региона в топливе и сделать его независимым от поставок нефтепродуктов.

Впрочем, у биобутанола, при производстве которого получается немало побочных продуктов, имеющих коммерческую ценность, есть шанс оказаться сильным соперником бензина: для этого нужно грамотно продать все эти продукты, обеспечивая общую рентабельность предприятия. А при наличии европейского опыта кардинального изменения экономической стороны дела с помощью разного рода дотаций, этот вид топлива выглядит весьма привлекательно: достаточно одного губернаторского распоряжения по борьбе с загрязнением атмосферы продуктами сгорания бензина — и биобутанол окажется востребованным на региональном рынке.

Кроме того, наряду с упомянутыми в начале статьи мыслями скандинавов о топливном использовании леса, полезно вспомнить и общеевропейские программы вроде «Евротополь», «Евроива» и «Евробамбук», нацеленные на возделывание быстрорастущих видов деревьев и трав для энергетических целей. Производство биобутанола четко вписывается в эти программы. Во всяком случае, все хитрости отечественной биобутанольной технологии запатентованы, и она вполне может стать предметом импорта в экологически озабоченную Европу, если будет ненужной в богатом нефтью отечестве.

Бутанольная экономика



КАЛЬКУЛЯТОР

Из одной тонны сухой хвойной древесины получают 0,5 т сахаров, 0,4 т лигнина, 50 кг воды, 20–30 кг смолы. Из сахаров по классической схеме выходит 14 кг этанола, 40 кг ацетона, 100 кг бутанола, 220 кг CO_2 и 0,5 кг H_2 . Много это или мало? Сколько леса потребуется переработать, если возникнет задача перевести транспорт на возобновляемое топливо?

Выход древесины с одного гектара составляет от 200 до 900 м^3 . Примем среднее — 550 м^3 . Плотность сухой древесины сосны составляет 500 $\text{кг}/\text{м}^3$. То есть с гектара леса получится 225 т сухой древесины. Она даст 22,5 т бутанола и 3,2 т этанола.

Чтобы удовлетворить годовую потребность РФ в топливе, а это 25 млн. т бензина, надо извести на моторное топливо 1,1 млн. га леса в год, или 88 млн. га за те 80 лет, что лес достигает зрелости. Это 8,8% общей площади лесов РФ. Число вполне разумное; освоение такой площади в течение десятилетий не угрожает разрушением среды обитания человека. В случае интенсивных методов лесного хозяйства — применение удобрений, ядохимикатов и сверхбыстрорастущих деревьев, полученных методом генетического модифицирования — площадь леса, необходимого для обеспечения всей страны альтернативным топливом, еще сократится.

Таким образом, леса оказываются гораздо более реальным источником альтернативного топлива, нежели, скажем, зерновые культуры. Напомним, что согласно предыдущему расчету (см. «Химию и жизнь», 2008, № 5) для того, чтобы обеспечить потребность Украины в биодизеле, нужно засеять рапсом треть ее зернового клина и возделывать его весьма интенсивно, на уровне рекордной урожайности. Соответственно на изготовление из пшеницы этанола для замены бензина пойдет еще одна треть, и тогда на выращивание пищи места почти не останется.

В южных районах выращивание на топливо деревьев-медоносов вроде липы дает возможность получить дополнительный доход от сбора меда. В северных же районах при комплексном лесном хозяйстве доход от сбора грибов и ягод сравним с тем, что получается при использовании древесины.

Попутно с бутанолом ежегодно будет получено 99 млн. т лигнина, или более чем по тонне топлива на каждую семью в РФ, а также 123 тыс. т водорода, что соответствует дополнительным 243 млн. л бензина. Этот водород можно использовать как моторное топливо (если его удастся перевезти от места производства) либо превратить с помощью топливных элементов и тепловых турбин в 4 МВт·ч электроэнергии. Есть еще и 10 млн. т ацетона. Это вещество обычно используют в качестве растворителя, причем мировое его производство в 1980 году составляло 3 млн. т в год. Видимо, огромное количество ацетона, выработанного клостридиями при производстве биобутанола, станет сырьем для новых направлений химической промышленности.

Ф.Манилов

