

ТОПЛИВНЫЙ ХАЙТЕК



Биобутанол может полностью заменить бензин

- В прошлом веке биобутанол преимущественно использовался как промышленный растворитель, в XXI веке биобутанол вызвал интерес как экологически чистый вид топлива. Преимущества нового топлива неоспоримы: высокая энергоемкость, хорошая смешиваемость, высокое октановому числу и низкая летучесть.
- Единственный минус биобутанола – недостаточный уровень его производства.
- Будет ли он устранен в ближайшее время?

Текст: Наталья Коган

Войны и капризы рынка

Уровень производства биобутанола всегда зависел от требований рынка, которые в основном диктовали войны. Биобутанол является продуктом брожения, но это вещество токсичное, поэтому интерес к нему возник лишь в начале XX века, когда начала развиваться автомобильная промышленность. Эта отрасль требовала разработки технологий по производству искусственной резины и быстро сохнущих лаков. Для этих целей в Манчестерском институте химиком Хаимом Вайцманом была разработана технология ферментации ацетона, бутанола и этанола (АБЭ-ферментация) с помощью бактерии *Clostridium acetobutylicum*.

Но Первая мировая война продиктовала свои требования: в первую очередь требовался ацетон, необходимый для производства кардида (бездымного пороха). В 1916 г. в Великобритании был построен первый ацетон-бутанольный завод. Производство было основано на крахмальном субстрате, т.е. на зерне. Из-за недостатка зерна в Великобритании в том же 1916 г. производство ацетона и бутанола было перенесено в Канаду. Кроме того за период Первой мировой войны были построены заводы в США, Франции и Индии. С окончанием войны потребность в ацетоне резко упала, и ацетон-бутанольные заводы были закрыты.

Бурное развитие автомобильной промышленности в 1920-е годы спровоцировало новый всплеск интереса к биобутанолу как к промышленному растворителю. Так, в 1925 году было построено два завода в США, которые вместе производили 100 тонн растворителей в день, из



них 60 тонн уходило сразу в индустрию автомобилей. В это время начинается развитие заводов в США, Японии, Индии, Австралии, ЮАР, СССР, а затем и в Китае. Китай начал осваивать производство биобутанола в 1950-е годы, но тем не менее «догнал и перегнал». Сегодня эта страна лидирует в этой отрасли.

В 1960-е годы происходят новые изменения на мировом рынке: цены на сахар поднимаются, а на нефть — падают. Становится нерентабельной технология получения бутанола ферментативным способом из крахмалосодержащего сырья или мелассы, получаемой при производстве сахара из сахарной свеклы или сахарного тростника. На смену Вайцмановскому процессу АБЭ-ферментации приходит технология получения бутанола из нефти, а именно — из пропилена. Многие заводы, производящие биобутанол, опять закрываются.

Нефтяной кризис в 1973 г., начавшись на фоне Семидневной войны Израиля с Египтом и Сирией, привел к резкому скачку цен на нефть с \$3 до \$12 за баррель. Да, когда-то цены были такими! В США ограничили снабжение жидким топливом учреждения, жилые дома и школы. Впервые после Второй мировой войны ввели жесткое нормирование мазута. Всем отраслям было запрещено переходить с угля на нефть, авиакомпании сократили количество рейсов, были ограничены часы работы школ, учреждений и магазинов. С ростом цен на нефть возрастал и интерес к биобутанолу.

Сегодня над разработкой технологий производства биобутанола работают многие фирмы: Arbor Fuels, BUTALCO GmbH, Bioenergy International, Butamax (DuPont/BP), Cobalt Biofuels, Gevo Inc., Green Biologics Ltd., METabolic Explorer, TetraVitae Bioscience и другие. Присутствие на рынке крупных игроков, таких как DuPont и British Petroleum, является гарантией развития новой топливной отрасли. Рынок начинает приспосабливаться к новой роли биобутанола.

Главное – бактерии!

Представление о бактериях как угрозе для жизни на Земле уходит в прошлое. Сегодня описано более 130 видов бактерии вида *Clostridia*. Действительно, среди них есть бактерии, вызывающие тяжелые заболевания у человека (газовую гангрену, столбняк, ботулизм), но большинство этих бактерий обладают огромным потенциалом для биотехнологических процессов. Анаэробные бактерии семейства *Clostridia* сильно различаются в отношении субстратов, которые они могут использовать и сбраживать. Некоторые виды малоразборчивы и используют широкий круг веществ, другие узкоспециализированы и способны сбраживать лишь один или несколько субстратов. Клостридии способны разлагать полисахариды (крахмал, гликоген, целлюлозу, гемицеллюлозы пектины), нуклеиновые кислоты, белки, аминокислоты. Эти бактерии производят ценные для химических и энергетических нужд вещества: ацетон, бутанол, этанол и водород. Процесс производства растворителей с помощью *Clostridium acetobutylicum* был запатентован Х.Вейцманом в 1916 г., и вскоре ацетоно-бутиловое производство стало вторым по объему выпускаемой продукции после технологии получения этанола с помощью дрожжей.



В первой половине XX века биобутанол производился с помощью *Clostridium acetobutylicum* из кукурузы или мелассы (патоки). При использовании обычной АБЭ-ферментации выход бутанола из глюкозы низок: от 15% до 25% (1,3 галлона на бушель). Производство бутанола ограничивается тем, что при концентрации в 1,0–2,0% бутанол существенно блокирует рост клетки и может вызвать прекращение ферментации. Поэтому концентрация бутанола при обычном АБЭ-процессе обычно не превышает 1,3%.

Генная инженерия и микробиология способствовали открытию новых бактерий. В апреле 2006 г. на конференции в Иллиноиском университете (США), по-

священной биоэнергии, профессор Ганс Блашек выступил с сообщением о новой разработке технологии производства бутанола. Процесс получения бутанола из кукурузы он осуществлял с помощью запатентованного им генетически измененного микроорганизма *Clostridium beijerinckii*. Чуть позже, объединив в процессе два очередных новых штамма бактерий *Clostridium acetobutylicum* и *Clostridium tyrobutyricum*, компания Environmental Energy заявила о создании новой технологии получения биобутанола. Компании был выдан патент США №5 753 474 «Непрерывный двухступенчатый анаэробный ферментационный процесс получения бутанола и других органических растворителей с использованием двух различных штаммов бактерий». Технология Environmental Energy позволяет получить оптимальную производительность бутанола 4,64 г/л/ч и выход 42% от веса глюкозы (2,5 галлонов на бушель зерна). Специалисты этой компании заявляют, что на их экспериментальной установке можно производить биобутанол из всего, что растет на земном шаре.

Для того, чтобы сделать ацетинобутиловое брожение экономически выгодным в современных условиях, необходимы штаммы бактерий, растущие на доступном и дешевом сырье. На смену технологиям с крохмалосодержащим сырьем (пшеницей, кукурузой, сахарным тростником, свеклой) приходят технологии на основе целлюлозосодержащего сырья.



Топливо будущего

Своим мнением о перспективах биобутанола как топлива поделился с **АТ** Владимир Зверлов, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник Института молекулярной генетики РАН, сотрудник кафедры микробиологии Мюнхенского Технического университета, автор 4 патентов и многочисленных публикаций в области биотехнологии, лауреат медали Юстуса фон Либига фирмы Sud-Chemie.

АТ: В докладе о биобутаноле на московской конференции «Грэйнтек-2010» Вы упомянули об эксперименте со стареньким «фольксвагеном». Насколько адекватно этот автомобиль воспринимал биобутанол как основное горючее, ведь это вещество в промышленности используется как растворитель?

Владимир Зверлов: Во-первых, бензин тоже растворитель. Кстати, первые автомобили ездили на биотопливе. В Мюнхенском техническом университете еще восемь лет назад мы провели эксперимент со стареньким «фольксвагеном», на котором ездили на стопроцентном химическом бутаноле. В любом случае для использования биобутанола в чистом виде необходима доработка автомобиля на уровне прокладок (замены резиновых на тефлоновые) и настройка двигателя.

АТ: Оправданы ли энергозатраты на производство биобутанола как горючего для автомобилей?

Владимир Зверлов: Биобутанол сегодня достаточно дорогое горючее и его можно использовать только в исследовательских целях, хотя его использование в качестве добавок к бензину вполне возможно, это даже улучшает качество горючего. Например, при постоянных перепадах температуры в бензобаке конденсируется вода, в следствии чего горючее может расслоиться на бензин и смесь этанола с водой, что не приемлемо для двигателя, а добавление небольшого количества бутанола приводит к смешению образовавшихся фаз, и топливо опять можно использовать.

А насколько дорогим будет биобутанол, во многом зависит от стоимости исходного сырья и стоимости производственного процесса. В развитие производства биобутанола не было еще вложено столько времени и финансовых средств, сколько было затрачено на развитие нефтяной промышленности, эти величины несравнимы. Так что за биобутанолом будущее.

АТ: Насколько перспективно, с точки зрения понижения себестоимости биобутанола, использование целлюлозосодержащего сырья для производства биотоплива?

Владимир Зверлов: Однозначно за целлюлозосодержащим исходным сырьем будущее! Во всем мире разрабатываются биотехнологические процессы с использованием соломы или кукурузного силоса. В Германии сегодня разрабатывают технологии, основанные, к примеру, на выращивании тополя или ивы. Эти деревья быстро растут, каждые три года их срезают почти под корень, и они растут снова. При этом имеются огромные экологические преимущества: не нарушаются земляной покров и ариал обитания для зверья. Эти проекты очень перспективные.

Зеленые аккумуляторы

Процесс производства биобутанола включает несколько стадий: выращивание растений, их уборка, перевозка на заводы, приготовление сусла, сбраживание, перегонка, обезвоживание, денатурация, изготовление смесей и реализация продукции, а также удаление и переработка отходов производства. Повышение эффективности производства возможно осуществить за счет улучшения сырья, снижения затрат на производство из этого сырья сахара. Главные сложности связаны с тем, что крахмалсодержащее сырье для производства горючего является одновременно и сырьем для производства пищевых продуктов и кормов. За исключением спиртовых заводов, перерабатывающих сахарный тростник, на которых волокнистая часть стеблей (багасса) используется как топливо, в широко распространенных процессах получения спирта тратится больше энергии, чем ее содержится в получаемом продукте. Эти проблемы можно решить, если в качестве исходного сырья будет использоваться целлюлоза и удастся разработать новый энергетически более выгодный метод выработки спирта.

Сложность использования целлюлозы заключается в том, что в природном состоянии в клеточных стенках растений она находится в составе нерастворимого комплекса с гемицеллюлозами и лигнином. Кроме того, за счет образования водородных связей отдельные молекулы целлюлозы определенным образом ориентируются относительно друг друга и образуют микрофибриллы, которые в какой-то мере подобны кристаллам, что препятствует действию гидролитических агентов. Даже после исчерпывающего гидролиза веществ растительных клеток дрожжи, которые обычно используются при получении спирта, не способны усваивать пятиуглеродные сахара, уроновые кислоты и фенольные соединения, образующиеся из сопутствующих целлюлозе веществ клеточных стенок растений. Для решения этих проблем исследования ведутся в нескольких направлениях с использованием как химических, так и биологических методов. Наиболее эффективным считается физический способ - предварительный размол сырья.

В России разрабатываются технологии, основанные на целлюлозосодержащем сырье, но их внедрение на топливном рынке тормозит отсутствие законодательной базы. В Европе форсируют эти технологии. Все больше площадей осваивается под плантации-леса, очищающие атмосферу от излишков углекислого газа. В лаборатории в Нанси (Франция) ученые работают по программе Евросоюза «Тополиная энергия» с целью выведения «супертополя», который будет не только быстрее расти и улучшит свои характеристики в качестве биомассы, но и уменьшит негатив-



ное воздействие на окружающую среду. Тополь обладает многими необходимыми качествами для использования его в биотехнологиях. Это не только его быстрый рост, но и его феноменальная способность аккумулировать энергию солнечных лучей. Исследователи изучают пути улучшения



роста тополя с помощью естественных процессов взаимодействия экосистем. Они, например, попробовали добавить в корневую систему деревьев некоторые культуры грибов. Молекулярный анализ подтверждает, что грибы действительно помогают деревьям расти быстрее. ■

