



Химия без нефти

В 2001 году В.Г.Дебабов, директор Института генетики и селекции микроорганизмов, рассказал нашим читателям о перспективах «зеленой химии», в том числе о принятой в США программе по частичному переводу химической промышленности на возобновляемое растительное сырье. Эта отрасль развивается очень быстро, и не только в Соединенных Штатах. Ее росту способствуют рекордные цены на нефть.

О том, как обстоят дела сегодня, вновь рассказывает В.Г.Дебабов.

Член-корреспондент РАН
В.Г.Дебабов

С 2001 года многое успело измениться, даже названия. Раньше под «зеленой химией» мы, биологи, подразумевали замену нефти и газа на возобновляемое сырье, а химики — любые усовершенствования химических процессов, которые защищают окружающую среду. Например, если вы использовали органические растворители, а потом перешли на жидкий диоксид углерода, значит, вы уже «зеленый химик». В последние года два это понятие закрепилось именно в таком значении, так что теперь «зеленой химией» называют любую защиту окружающей среды в химическом производстве. А химию на базе возобновляемых ресурсов стали называть белой. При этом она остается частью биотехнологии.

Безусловный лидер в развитии биотехнологии — США. В 2001 году там была принята программа, в соответствии с которой американцы собираются к 2025 году 25% химической промышленности перевести на растительное сырье. Это означает, что четверть всех химических продуктов будут производить из смеси сахаров, получаемой при ферментативном гидролизе растительной биомассы, а остальные 75% по-прежнему получать из нефти и газа.

Главная идея программы — использовать для производства топлива, материалов и реагентов солому и другие отходы сельского хозяйства, которые сейчас приходится сжигать. Превратить их в легко усваиваемые микробами сахара трудно потому, что основной углевод растений, целлюлоза, связан с лигнином и гемицел-

люлозами в сложный трехмерный комплекс. Поэтому одна из ключевых задач программы — разработать способы декомпозиции лигноцеллюлозы, то есть расщепления этого комплекса на составные части.

Затем целлюлозу и гемицеллюлозу можно гидролизовать до сахаров с помощью ферментов, в частности целлюлаз. Технологии для этого уже разработаны, однако стоимость ферментов пока остается высокой. Снизить ее — еще одна важная задача программы. Кроме того, нужно создать инфраструктуру сбора и хранения биомассы, стимулировать спрос на продукты: биodeградируемые пластики, топливный этанол и т. д. Конкретная номенклатура материалов и веществ не определяется — это дело химических и биотехнологических компаний.

Американцы выделили большие средства на научные исследования по этой программе. На разработку технологий, снижающих цену целлюлаз, дали два гранта в 15 и 17 млн. долларов двум крупным компаниям: датской «Novo Nordisk» и американской «Genencore». Эти фирмы работали так хорошо, что к концу 2003 года удешевили целлюлазы в 12 раз. После этого американское правительство дало им новые гранты по 15 млн. долларов, и теперь ожидается, что к 2007–2008 годам цена целлюлаз снизится в 20 раз.

В рамках той же программы в США строят новые заводы по производству топливного спирта из кукурузного крахмала. Совсем скоро это позволит удвоить его производство: если сей-

час делают 6 млн. т в год, то к 2010 году будут выпускать 12–15 млн. т. Дело в том, что в США есть закон, согласно которому бензин должен содержать кислородсодержащие вещества, которые улучшают сгорание и уменьшают вредные выбросы. Для этого в него добавляют метил-трет-бутиловый эфир, ТМО. У нас это вещество мало известно, а в мире его синтезируют больше, чем любого другого органического соединения — 20 млн. тонн в год. Однако оно плохо разлагается в природе, и поэтому уже в 20 штатах его запретили, заменив спиртом. Так в прошлом году сделали, например, в Калифорнии, где проживает 30 млн. человек. Однако на спирт перешли не все штаты — только потому, что его не хватает. К 2007–2008 годам американцы полностью откажутся от ТМО, а производящие его химические заводы закроют.

Производство спирта из крахмала — не самый хороший способ. Лучше производить его из тех же растительных отходов. Кстати, у нас все знают, что «водку гонят из опилок» — гидролизом. Гидролизное производство (осахаривание древесных отходов с помощью горячей серной кислоты) существовало в СССР и существует в России до сих пор. Однако в остальных странах гидролизные заводы закрыли из-за нерентабельности еще в 60-х годах прошлого века: спирт «из опилок» стал дороже, чем из зерна.

Новая технология, разрабатываемая в США, подразумевает физическую декомпозицию лигноцеллюлозы и последующее ферментативное осахаривание. Это должно быть дешевле и



Биотехнологический завод



РЕСУРСЫ

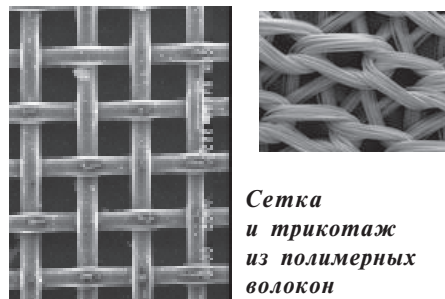
чище традиционной гидролизной промышленности. В Канаде недавно построен опытный цех, который производит из соломы примерно 2 т топливного спирта в день. Два таких цеха строят и в США, но уже крупнее, по 10–15 тыс. т. Это пилотные производства. Они войдут в строй в 2005–2006 годах, и на них будут обрабатывать технологию.

Еще одно важное вещество, которым занялись американцы, — это молочная кислота. Процесс там простой: кукурузный крахмал осахаривается и получается глюкозный сироп. Ферментация, то есть наработка молочной кислоты, идет в огромных стерильных аппаратах, под тысячу кубометров, где находятся микробы, вода, минеральные соли и куда подается глюкоза. Через сутки получается молочная кислота. Отходы — микробная биомасса и культуральная жидкость. Их сушат, и твердую часть скармливают животным, а жидкую используют как удобрения. Токсичных веществ, ксенобиотиков нет, все природное. Есть очистные сооружения, но не такие сложные, как на химических заводах.

Первый такой завод был запущен на полную мощность в 2001 году, он делает 140 тыс. тонн. В 2002 году 70 тыс. тонн молочной кислоты перера-

ботали в биodeградируемый пластик (полилактат) и вышли с ним на рынок. В 2003 году на пластик продали уже все 140 тыс. тонн. Сейчас строится вторая очередь завода, и к 2007 году обещают производить 500 тыс. т пластика. Это большой прорыв, потому что до 2001 года во всем мире делали только 60 тыс. т молочной кислоты, хотя ее выпускают спокон веку для консервирования, текстильной промышленности и некоторых технических нужд. С чем это можно сравнить? Самый крупнотоннажный пластик — полиэтилен, во всем мире его производят 22 млн. т. Полимеров, из которых делают волокна и нити, выпускают еще меньше, и полилактат их понемногу догоняет.

Молочную кислоту и пластик из нее получают не только в США. Сейчас из полилактата уже делают нити «Ingeo», к этому подключились химики. Ока-



Сетка и трикотаж из полимерных волокон

залось, что тянуть волокна из смеси L- и D-изомеров более технологично. Есть и микробы, которые синтезируют оба изомера. Разработана специальная техника приготовления волокон, из которых уже шьют майки. Прекрасная одежда получается. Она легко впитывает пот, а изнашивается — бросьте в компост, и через три месяца майка превратится в углекислый газ и воду. На человеке такая одежда не разлагается — можно не бояться остаться голым. Еще из полилактата делают пленки, газопроницаемую упаковку для пищевых продуктов, тоже биоразлагаемую.

Кроме того, в США запущен завод по производству 1, 3-пропандиола. Это вещество сополимеризуют с терефталевой кислотой, и из полимера под названием «Sorane» делают ковровые и обивку для сидений в машинах. В мире его производят около 3–5 млн. т. Вещество это дорогое — восемь долларов за килограмм. А в природе есть микробы, которые могут расти на глицерине и давать 1, 3-пропандиол, правда, выход его невысок. С ними поработали и получили приличный выход, однако на глицерине растить эти бактерии невыгодно — уж очень он дорог. И вот ученые компаний «Genencore» и «Dow Chemical» за несколько лет создали ген-

Пленку для упаковки и волокна для изготовления нитей, канатов и одежды можно делать из биоразлагаемого полилактида



но-инженерный штамм, который может расти на глюкозе и синтезировать 1,3-пропандиол. Они взяли гены дрожжей, которые вырабатывают глицерин, гены бактерий, которые могут превращать глицерин в пропандиол, и все это собрали в бактерии — в кишечной палочке. Запущен пилотный завод, и стоимость биотехнологического пропандиола уже составляет около 2,5 долларов за килограмм, то есть он раза в три дешевле химического. В общем, тут биотехнология побеждает химию. Пока мощность завода не очень велика — несколько десятков тысяч тонн, но ясно, что это производство будет расти и пропандиол станут делать не из пропилена, а из возобновляемого сырья.

Заметно активизировались работы по полигидроксиалканатам. Давно известно, что многие бактерии, если у них много углерода, но не хватает фосфора или азота, начинают откладывать углерод в запас — синтезировать полигидроксибутират, полигидроксивалерат и другие гидроксикислоты, как растения откладывают крахмал или мы — гликоген в печени. Эти полигидроксиалканаты откладываются в бактериях в виде гранул, которые можно выделять. Они плавятся, то есть ведут себя как обычные пластмассы, и годятся на то, чтобы тянуть из них нити, катать пленки — в общем, перерабатывать стандартными способами. В хороших условиях полигидроксибутират составляет до 80% от массы клетки. Лет десять назад английская фирма «ICI» запустила завод по производству такого пластика под названием биопол, из него делают бутылочки и пленки. Однако этот пластик дорогой: он стоит от 5 до 8 долларов за килограмм, а полиэтилен — меньше доллара. Мощность завода — порядка тысячи тонн. И хотя он работает в Англии, биопол в течение многих лет нигде не использовали, кроме Германии, поскольку там есть закон, по которому производители полиэтилена платят за загрязнение окружающей среды. Считается, что его все равно потом выбросят и платить должен тот, кто производит упаков-

ку, а не тот, кто ее выкидывает. А если выпускаешь биоразлагаемый пластик, то, наоборот, тебе дают дотации.

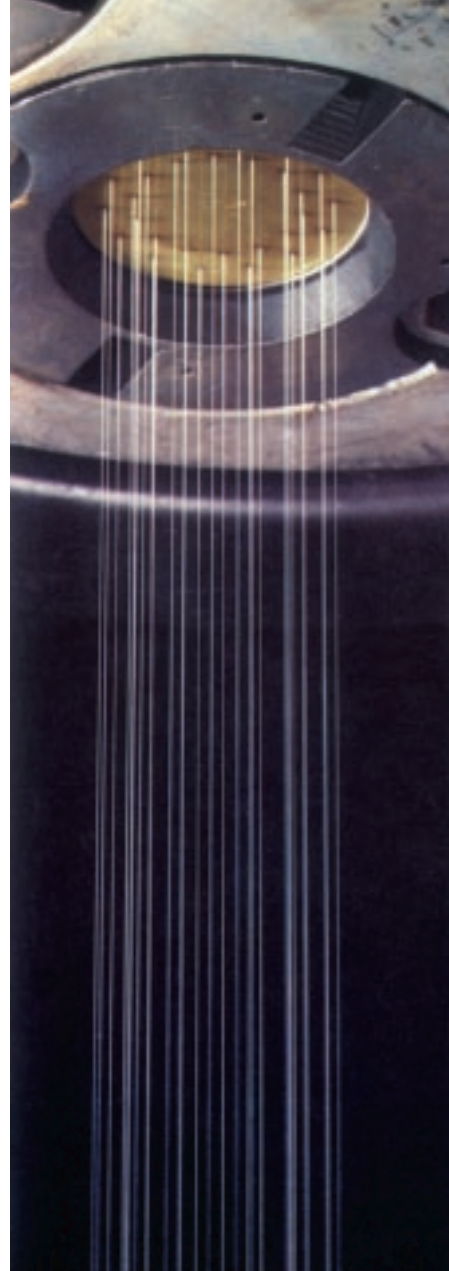
На самом деле полигидроксиалканаты — это не только полигидроксибутират и полигидроксивалерат. Есть подобные соединения с 12 или 14 атомами углерода, их используют как клеи. Генные инженеры все время работали со штаммами микробов, производящими эти соединения. Интерес к полигидроксиалканатам растет, потому что подорожали нефть и газ, а следовательно, и полиэтилен. В Америке газ стал втрое дороже, чем в Японии или Европе. Треть мощностей по производству полиэтилена находится в США.

Полигидроксиалканаты выпускают «ICI» в Англии, «Asahi Chem» в Японии, «Bayer» в Корее. Новейшие научные разработки сделали его более дешевым, и сейчас он будет стоить около 2–3 долларов, а полиэтилен вышел на полтора, так что они вот-вот сравняются. В некоторых странах уже есть пилотные производства, и начинается массовое производство из возобновляемого сырья. И здесь природная химия наступает!

В России тоже ведутся работы по получению полигидроксибутирата: есть штаммы в московском Институте биохимии им. А.Н.Баха, в Пущине — в Институте биохимии и физиологии микроорганизмов, в Красноярске — в Институте биофизики, где разработали получение полигидроксибутиратов на основе бактерий, утилизирующих водород. Но это только лабораторные исследования.

«Genecore» работает над получением бета-оксипропионовой кислоты — это хороший мономер для полиэфиров. Микробы его делают, и все нужные для этого гены известны. Уже получены генно-инженерные штаммы с этими генами, есть патенты, но выход не очень велик, и производить его пока экономически невыгодно.

С помощью микроорганизмов синтезируют и другие вещества — сырье для органической химии. В США разработаны схемы, по которым 40–50 основных химикалиев можно получать



всего из двух кислот: молочной и янтарной. При дегидратации молочной кислоты получается акриловая; в других процессах — тетрагидрофураны и прочие соединения. Созданы опытные установки для производства янтарной кислоты.

Появляются все новые штаммы бактерий, которые производят пировиноградную кислоту. Лимонной уже делают полмиллиона тонн, в основном в Китае. Даже в Иране строится и в 2006 году войдет в строй завод по выпуску молочной кислоты на 50 тыс. тонн. Хотя, казалось бы, нефтяная страна, зачем ей?

При переходе на возобновляемое сырье экономика, конечно, меняется. Американцы создают инфраструктуру, чтобы собирать и свозить солому, — значит, нужны дороги, склады и т. д. Они считают, что затратят на это около 10 млрд. долла-



Кассаву выращивают в разных странах. Ее не только едят, но и используют как сырье в микробиологической промышленности



РЕСУРСЫ

ров, но зато, когда все заработает (примерно к 2020 году), фермеры станут ежегодно получать 20 млрд. долларов дополнительного дохода, так как будут продавать не только вершки, но и корешки.

Переработка биомассы, получение топливного спирта, конечно, не решат энергетическую проблему целиком, поскольку химия потребляет только 10% нефти, а остальное сгорает. Пусть биомассой заменят четверть сырья, а к середине века, может быть, и половину, но это всего 5% потребляемой сегодня нефти. Топливный спирт заменит 3–5% бензина, но и это не решит энергетических проблем. Зато это хорошо с экологической точки зрения: меньше выделяется CO_2 , сырье утилизируется и его не сжигают, нет токсичных выбросов.

Традиционные химики не сопротивляются «белой химии», наоборот, сами же ее и развивают. Например, завод молочной кислоты построили специалисты «Dow Chemical» и «Cargill» — крупнейшей фирмы, которая занимается торговлей зерном и его переработкой в крахмал, патоку, масло и другие продукты. «Cargill» поставляет сырье, а «Dow Chemical» — полимеры. Завод 1, 3-пропандиола построил

Клод Моне и не думал, что из соломы можно будет делать химические реагенты



«DuPont», который производит нити для ковровина.

Микробиологическая промышленность сейчас выходит на первое место по темпам роста среди разных биотехнологий. Уже говорят о третьей волне биотехнологической революции. Первая волна — лекарства: инсулин, гормон роста и другие вещества, вторая — генно-инженерные растения, которые завоевывают мир, а третья — микробиология.

Развиваются и традиционные производства: аминокислот, полисахаридов, витаминов, каротиноидов. Витамин B_2 уже не синтезируют химически, а получают с помощью микробов. Несколько лет назад в Германии запустили завод на 3 тыс. т, «Bayer» открыл такой же по мощности завод в Корею. Витамин С микробы производят почти полностью — осталась только одна стадия: окисление кислородом воздуха или марганцовкой. Но это уже практически не химия.

Глутамата натрия делают 1,2 млн. т, его цена — 1,3 доллара за килограмм, а конверсия — 60%, то есть из 1 кг глюкозы получают 600 г глутамата натрия. Некоторые аминокислоты настолько упали в цене, что, возможно, их будут использовать как сырье для полимеров. Например, если декарбоксилировать лизин, получится гексаметилендиамин, из которого можно делать капрон с себестоимостью около доллара за килограмм.

«Белая химия» развивается во многих странах. Очень важное значение имеет стоимость сырья, и поэтому заводы строят в Таиланде, Бразилии, где дешевые сахара. В Бразилии из сахарного тростника отжимают сок, и на нем выращивают микроорганизмы. Остатками топят,

так что энергии почти не нужно и все получается очень дешево. В Таиланде используют растение кассавы (оно же маниока), которое выращивают и в Латинской Америке, и в Африке, и в тропических странах Азии. У него большие корнеплоды, в которых 60% крахмала, а вырастают они за два года. Местные земледельцы срубают стебель, режут его на куски, затем втыкают их в землю, и они вырастают. А корнеплоды выкапывают и едят или используют в промышленности. И дешево, и полезно.

В России дела обстоят хуже. Построить биотехнологический завод может только крупная компания, но у нас нет таких мощных химических фирм, как «Dow Chemical», например, или «DuPont». Этим могли бы озаботиться нефтяные, газовые или энергетические компании, которые сейчас аккумулируют огромные средства.

Можно было бы развивать эту отрасль и по-другому, например, создать условия для работы больших зарубежных фирм. Они могли бы открыть заводы по получению глюкозных сиропов из зерна и древесины. Такое производство уже налаживает в Тульской области фирма «Cargill». В общем, хотелось бы видеть скоординированные усилия наших энергетических гигантов и правительства по развитию «белой химии». Но эта мечта пока остается мечтой, так как деградирует и обычная химия, и сельское хозяйство — всё, кроме экспорта сырья.

Микробиологическая промышленность может успешно развиваться в России. У нас много места, пресной воды, зерна, соломы, древесины, которые можно перерабатывать, и энергетика пока дешевле, чем в Китае, Европе и США, — как будто бы есть всё для «белой химии». Нет только желания.

