

Зоосад против Фишера-Тропша

В поисках «чистой» энергии человечество возвращается от нефти и угля к растениям

Илья Моисеев
академик РАН

Вадим Тарасов
профессор, ассоциация «Аспект»

Лев Трусов
профессор, ассоциация «Аспект»

Химическая промышленность принадлежит к числу крупнейших потребителей энергии. Вместе с тем, химики (не только нефтехимики) вносят существенный вклад в производство энергии, и их роль будет только усиливаться по мере развития таких областей, как водородная и солнечная энергетика. Эти две функции химии — потребление и производство энергии — во многом определяют задачи химической науки в области энергетике.

Уголь — нефть — трава

XX век начался как столетие угля и растительного сырья. Затем возникла нефтехимия, вытеснившая растительное сырье из ряда областей органической химии (например, картофель был замещен нефтяными углеводородами в производстве спирта и синтетического каучука). В наши дни наблюдается возвращение возобновляемого сырья не только в большую химию, но и в топливную индустрию. Процесс мотивирован как требованиями защиты окружающей среды, так и удорожанием нефти и ее транспортировки. Впрочем, в недалеком будущем повышение цены на нефть будет носить не только спекулятивный, но и защитительный характер, поскольку на возобновление природных ресурсов нефти потребуются тысячелетия.

Сегодня рост цен на углеводородное топливо столь же неизбежен, как и рост числа потребителей энергии. Ситуация осложняется тем, что параллельно росту

цен на собственно углеводороды будут расти затраты на их доставку потребителю, что ударит в первую очередь по сельскому производителю. Процесс носит глобальный характер. Все это наряду с международными обязательствами призывает к поиску и эффективному использованию альтернативных источников энергии. Ни один из этих источников — от ветра и воды до энергии атома — не является бесплатным. Ни одним из этих источников нельзя пренебрегать. Источники энергии, методы ее производства все больше и больше диверсифицируются в значительной мере под влиянием факторов, которые диктуют экология (напомним катастрофу BP в Мексиканском заливе) и экономика (в частности логистика). И в ряду этих источников возрастает интерес к биомассе.

Программа-минимум

В этом контексте перед химиками стоит ряд задач. Во-первых, поиск технологических режимов, катализаторов и повышение селективности превращений нефтяных углеводородов в товарную продукцию, позволяющих снизить затраты энергии, связанные с переработкой нефти. Большинство термических и термокаталитических реакций, лежащих в основе процессов нефтепереработки, осуществляется в условиях, когда связи C—C и C—H сравнительно легко разрываются, а возникающие при этом свободные радикалы приводят к образованию нежелательных побочных продуктов. Нужны молекулярные (может быть,

катализируемые ферментами) пути разрыва связей C—C в длинных цепочках нефтяных углеводородов.

Необходима и замена нефтяных углеводородов альтернативным сырьем. Углерод биомассы дешевле углерода нефти или природного газа. Однако превращение этого «дешевого» углерода в потребительские товары пока стоит дорого. Однако непреодолимых препятствий на пути решения этой проблемы нет. Помимо всего прочего, исследования в данном направлении стимулируются стремлением к защите окружающей среды и сокращению выбросов углекислоты. Поиск рентабельных методов утилизации углерода техногенных отходов, к числу которых относится углекислый газ — самый масштабный эмитент современной индустрии и энергетике — главная задача химической энергетике на пути создания производств этанола, биогаза, дизеля и биодизеля.

Все перечисленное изложено в программе «Химические аспекты энергетике» Президиума РАН, и химики-технологи, и биотехнологи должны в ближайшем будущем уделить особое внимание этому направлению. Тем более что успех ряда зарубежных фирм в данной области очевиден, хотя по понятным причинам не раскрываются многие детали.

Шины из опилок

Фирма Danisco, возникшая в 1989 году, широко известная своими достижениями в текстильной и пищевой промышленности, активно ворвалась на рынок

топливной продукции, производимой методами микробиотехнологии. Линия ферментов и ферментных комплексов Accellerase 1500®, по данным компании, позволяет подвергать гидролитическому расщеплению лигноцеллюлозное сырье с беспрецедентной производительностью и селективностью. Ферменты этой линии оказались способными превращать в этанол не только гексозы, но и пентозы. Открытие этих ферментов, по мнению специалистов Danisco, ознаменовало прорыв в технологии биоэтанола. Компания объединила свои усилия в этом секторе топливной индустрии с таким гигантом нефтехимической промышленности, как фирма DuPont.

Не менее значима недавняя разработка фирмы Danisco, результатом которой явился бактериальный синтез изопрена из лигноцеллюлозного сырья. Изопрен — любимый кирпичик природы, из которого она строит многие вещества, издавна знакомые человеку. Из изопрена построен натуральный каучук. Помидор своим цветом обязан другому изопреноиду — ликопену. Запах герани и розового масла, ландыша и цветов липы — все это следствие присутствия изопреноидов.

Архебактерии строят свои мембраны из уникальных липидов, структура которых служит молекулярным маркером этой группы. В липидах архебактерий присутствуют простые эфиры глицерина, алкильные группы которых удивительно напоминают полимеры изопрена. Похоже, что ферменты архебактерий способны не только выхватывать из питательной среды (например, сахара) изопрен, но и олигомеризовать его, создавая концевые гидроксильные группы, а также восстанавливать возникающие двойные связи. Если эту цепочку превращений прервать на стадии изоляции изопрена, то вместо материала для мембран можно получить биоизопрен.

В середине 60-х годов в нашей стране (академик Б. А. Долгоплоск) и за рубежом (Г. Вилке, Л. Порри, Дж. Натта) были найдены катализаторы, способные регио- и стереоселективно превращать изопрен в цис-1,4-полидиен. Это открыло дорогу к синтезу каучука, который по свойствам практически идентичен натуральному.

Развитие этого направления лимитировалось доступностью исходного вещества — изопрена. Нефтехимики знают более 5 промышленных способов производства изопрена из углеводородного сырья. Среди них такие знаменитые реакции, как реакция Принса и реакция Фаворского. Все эти способы, однако, слишком дороги, включают в себя несколько стадий и, следовательно, несколько операций разделения, что повышает стоимость конечного продукта.

о своем слиянии. Заметим, что объем производства резино-технических изделий, в первую очередь — автомобильных шин входит в число индикаторов, по которым судят об уровне развития химической промышленности в стране.

Железобетонный лигнин

Традиционные методы переработки биомассы в топливный этанол включают в себя, как минимум, шесть стадий, от затрат на которые зависит рентабельность конечного продукта: культивация и логистика биомассы, ее подготовка, ферменты (поиск и производство), ферментация, выделение и кондиционирование конечного продукта.

Помимо многостадийности у этой схемы есть еще один недостаток — она

Danisco планирует построить производство изопрена из соломы за 50 млн долларов к 2012 году. Мировой рынок изопрена оценивается в 1–2 млрд долларов

В России ведется работа по производству изопрена из изобутена и формальдегида в одну стадию. Эта перспективная разработка уже получила промышленное развитие. Тем не менее, появление метода Genencor-Danisco — важная веха в технологии синтетического каучука.

Появление дешевого способа получения изопрена из сырья, буквально валяющегося под ногами, кажется очень привлекательным (рис. 1). Danisco оценивает мировой рынок изопрена в 1–2 млрд долларов и планирует в течение года вложить в дальнейшее развитие проекта 50 млн долларов. Ожидается, что первое крупномасштабное производство изопрена будет запущено в 2012 году. В ноябре 2009 года один из крупнейших производителей автомобильных шин фирма Goodyear и подразделение Danisco компания Genencor объявили

в лучшем случае годится для переработки целлюлозы и гемицеллюлозы, но не затрагивает третий важный компонент лигноцеллюлозного сырья — лигнин.

До недавнего времени ферментация даже гемицеллюлозы наталкивалась на трудности. Потребовалось создание таких ферментных комплексов, как Accellerase 1500®, чтобы добиться превращения целлюлозы и гемицеллюлозы в спирт с одинаковой скоростью. Генномодифицированная кишечная палочка оказалась способной вырабатывать ферменты, превращающие оба полисахарида в сложный эфир высшей жирной кислоты и высшего спирта. Оба компонента этого сложного эфира могут быть превращены в дизельное топливо. Ценность высшего спирта существенно выше, чем любого из компонентов топлива. Однако ни ферментные комплексы типа Accellerase 1500®, ни модификация E.coli не решают проблемы лигнина.

На сокращение числа стадий превращения биомассы в этанол и моторные топлива, на более полное использование углерода древесины нацелены разработки многих исследовательских групп. Подход к полному использованию углерода лигноцеллюлозного сырья открывает ферментация оксидов углерода.

Бактериальный синтез с участием оксидов углерода

Исследования, направленные на бактериальный синтез топливных продуктов непосредственно из оксидов углерода, ведутся давно. Идея высокоселективно в одну стадию в мягких условиях превратить продукты неполного сгорания ▶

Рис. 1. Схема производства биоизопрена по данным фирмы Danisco



Целлюлоза представляет собой линейный полимер ангидроглюкозных единиц C₆ со степенью полимеризации до 10 000. От длинных волокон, образующих нити, зависит механическая прочность целлюлозы и ее анизотропия.

Гемицеллюлоза — линейный полимер C₆ и C₅ единиц со степенью полимеризации менее 200.

Лигнин — трехмерная пространственная структура, содержащая фенольные фрагменты.

биомассы в жидкое топливо, например, этанол или бутанол, казалась очень привлекательной. Бактерии толерантны по отношению к большинству ядов, опасных для классических катализаторов, созданных на основе открытий Фишера и Тропша, но развитие этих работ сдерживали трудности, связанные с интенсификацией массообмена в системе газ-жидкость и низким выходом этанола. Подход к решению этих проблем, похоже, уже найден.

Так, культуры *Clostridium ragsdalei*, *Butyrbacterium methylotrophicum* и *Clostridium Ljungdahlii*, иммобилизованные на пористой мембране, используют для хемосинтеза, в ходе которого газ, содержащий CO, CO₂ и водород, превращается с высоким выходом в этанол и/или бутанол.

Способность карбоксибактерий утилизировать CO известна давно. Оксид углерода — один из самых крупных отходов сталелитейной промышленности. Новозеландская компания Lanza Tech создала пилотную установку и декларировала намерение построить завод по производству биодизеля, в котором единственным источником углерода и энергии будет CO-содержащий газ.

Более популярна схема, в которой лигноцеллюлозное сырье (опилки, древесный мусор и т. д.) подвергается термokatалитической газификации, превращаясь в синтез-газ, который затем бактериально конвертируется в этанол. По этому пути пошла компания Coskata (см. «Химический журнал», № 4, 2010). Работы этой компании получили поддержку таких гигантов, как General Motors и Total. В г. Медисон, Пенсильвания, работает демонстрационная установка по производству этанола из любого углеродсодержащего сырья, от использованных шин до опилок.

Важное достоинство этого процесса — использование микроорганизмов, способных превращать синтез-газ непосредственно в этанол.

Фирма SequesCO также использует не связанные с фотосинтезом организмы, способные продуцировать органическую массу 24 часа в сутки, не требуя ни естественного, ни искусственного освещения.

Рис. 2. Схема производства топливных продуктов из CO₂. Фирма SequesCO

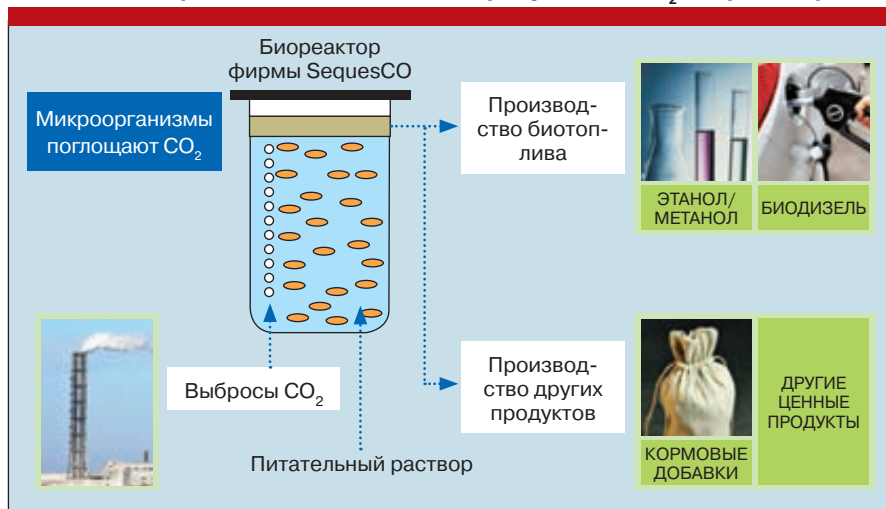


Рис. 3. Восстановительная дегидратация спиртов

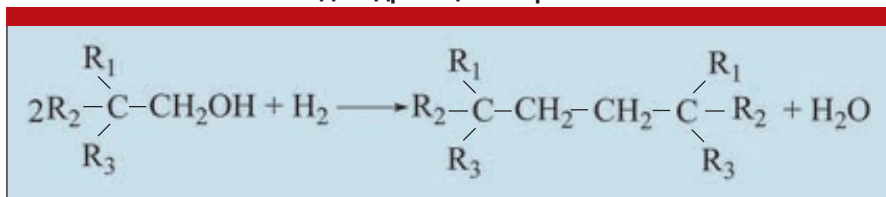
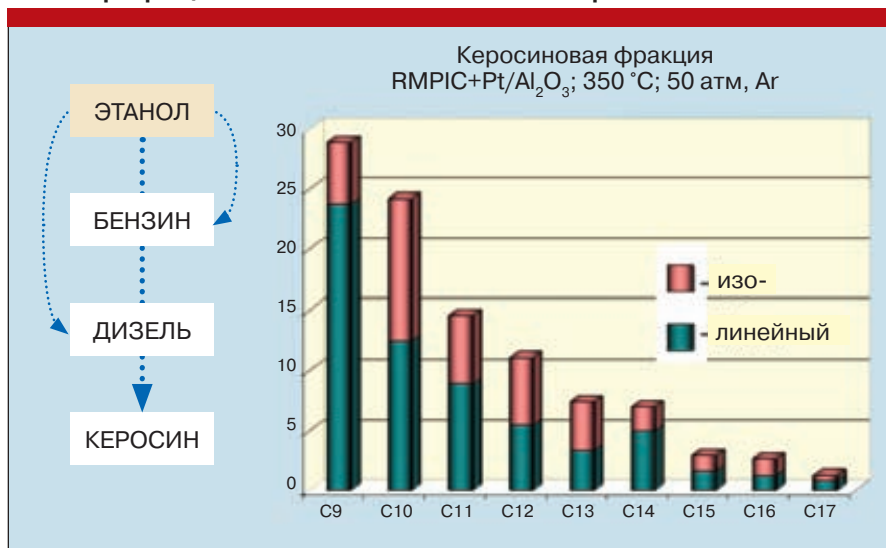


Рис. 4. Превращение этанола в компоненты моторных топлив



Мало того, скорость роста этой массы в 10 раз выше, чем у микроводорослей. Однако есть два важных момента, отличающие эту разработку от предложенной фирмой Coskata: исходное сырье в схеме SequesCO не CO или синтез-газ, а CO₂. Далее, в биореакторе SequesCO из CO₂ получают не этанол, а биомассу, из которой в другом реакторе получают смесь этанола и метанола, а также компоненты дизельного топлива. Ведутся работы, которые, возможно, позволят объединить две стадии этого процесса в одну.

Если этанол из CO, синтез-газа или диоксида углерода будет действительно

так дешев, как это декларируется, на повестку дня можно поставить его использование для производства компонентов моторных топлив по реакции восстановительной дегидратации (рис. 3)

Восстановительная дегидратация спиртов — превращение спирта в алкан с углеродным скелетом, насчитывающим по крайней мере удвоенное число атомов углерода по сравнению с углеводородной цепью исходного спирта. В зависимости от катализатора и условий реакции из этанола могут быть получены разные топливные продукты (рис. 4).

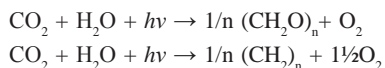


Аэробная почвенная бактерия *Pseudomonas fluorescens*

Карбоксидобактерии — аэробные (т. е. растут в присутствии кислорода) эубактерии, способные расти, используя оксид углерода (CO) в качестве единственного источника углерода и энергии. Таким свойством обладают некоторые представители родов *Pseudomonas*, *Achromobacter*, *Comamonas*.

Моторные топлива из водорослей

Еще несколько лет назад в качестве исходного сырья для производства компонентов моторных топлив рассматривались в основном продукты сельскохозяйственного производства — от картофеля и свеклы до пшеницы, ржи, кукурузы и масличных культур. Во всех этих растениях помимо других реакций, ответственных за формирование биомассы, идут два фотохимических процесса:



В первой из этих реакций образуются углеводы, во второй — углеводородные фрагменты липидов. Обе реакции ответственны за секвестр углекислоты и формирование продуктов, которые можно превратить в моторные топлива. К сожалению, в наземных растениях обе реакции идут недостаточно быстро для эффективного секвестра CO₂. Кроме того, в обеих реакциях образуются пищевые продукты. Таким образом, зарождающаяся индустрия биотоплив вошла в конкуренцию с пищевой промышленностью. Все это до недавнего времени сдерживало производство биотоплив и стимулировало поиски непищевого растительного сырья. Химики вначале обратились к лигноцеллюлозному сырью — древесине и отходам сельскохозяйственного производства.

В наши дни в качестве замены пищевого сырья внимание исследователей привлекают водоросли, особенно — микроводоросли. Более 3 млрд лет назад цианобактерии, первые живые организмы на Земле, обогатили атмосферу кислородом и сделали возможным существование на нашей планете других живых организмов. Скорость, с которой продуцируются микроводоросли и утилизируются углекислота, открывает путь к промышленному секвестру этого парникового газа и получению высших жирных кислот — исходных в производстве дизельного топлива и авиационного керосина.

Водные растения не нуждаются в прочном стебле и корнях, способны намного быстрее наращивать биомассу, чем любые наземные растения. Некоторые из них являются самыми быстрорастущими растениями на планете и отличаются чрезвычайно высоким массовым содержанием растительного масла — до 50%, обладая при этом целым рядом других преимуществ (см. «Химический журнал», № 12, 2009).

Триацилглицериды — соединения, из которых путем обработки метанолом в присутствии подходящего катализатора получают метиловые эфиры высших жирных кислот и глицерин. Метиловый эфир высшей жирной кислоты (биодизель) может быть использован в качестве компонента дизельного топлива. Правда, по сравнению с топливом нефтяного происхождения получаемый продукт имеет более низкую калорийность (37,5 МДж по сравнению с 42,5 МДж). Вследствие этого понижается мощность двигателя и повышается расход топлива. Кроме того, при сгорании топлива такого состава образуются смолы. Эфиры, составляющие основу биотоплива первого поколения (т. е. биодизеля), являются хорошими растворителями, и при их применении наблюдается набухание резинотехнических деталей топливной системы.

Более калорийное топливо («зеленый» дизель) получается после гидрирования, в ходе которого из биодизеля удаляется карбоксильная группа с образованием алкана. Авиационное топливо, не замерзающее при низких температурах, получают путем изомеризации алканов. В то время как биодизель не-

много уступает нефтяному дизельному топливу по теплотворной способности (табл. 1), «зеленый» дизель практически не отличается по своим свойствам от нефтяного.

Одним из главных эмитентов углекислоты является энергетика. Чем меньше водорода в топливе, тем больше эмиссия CO₂ в расчете на единицу вырабатываемой энергии (рис. 5).

Скорость, с которой водоросли поглощают CO₂, впервые сделала возможным поставить вопрос об утилизации углекислоты в промышленных масштабах непосредственно из заводских выбросов. Пример — удаление CO₂ непосредственно из топочных газов электростанции. Сбросное тепло ТЭЦ способно покрыть до 77% потребностей в тепле, необходимым для выращивания водорослей и, такая технология не требует жаркого климата.

Водоросли или кукуруза

Технология биотоплива из водорослей развивается, когда в промышленно развитых странах уже существует индустрия топливного этанола. Продукция этих двух ветвей топливной промышленности различна: этанол — добавка к бензину, водоросли — не только исходное для производства этанола, но и, главное — сырье для получения дизельного топлива и авиакеросина. Тем не менее, конкуренция между этими двумя ветвями заставляет апологетов нового направления сопоставлять их преимущества и недостатки. По ряду позиций водоросли кажутся предпочтительнее (рис. 6).

При оценке рентабельности биотоплива, помимо затрат на культивацию сырья и его переработку, во внимание следует принимать выход конечной продукции — масла, если речь идет о производстве дизеля, или спирта при возделывании углеводного сырья. Способность водорослей производить масло (или энергию) беспрецедентна. Расчеты Департамента энергетики США (DOE US) показали, что для замены половины нефтяного дизеля на родственный продукт из биомассы (такая задача ставится Департаментом перед промышленностью США к 2022 году) пришлось бы засеять ▶

Таблица 1. Низшая теплота сгорания (НТС) жидких моторных топлив*

Топливо	НТС (Btu, галлон)
Этанол	76000
Бутанол	99840
Бензин	115000
Биодизель (В 100)	117000
Нефтяной дизель	128500

* С учетом теплоты, затраченной на испарение воды

Рис. 5. Эмиссия CO₂: разные виды ископаемых топлив в производстве электроэнергии

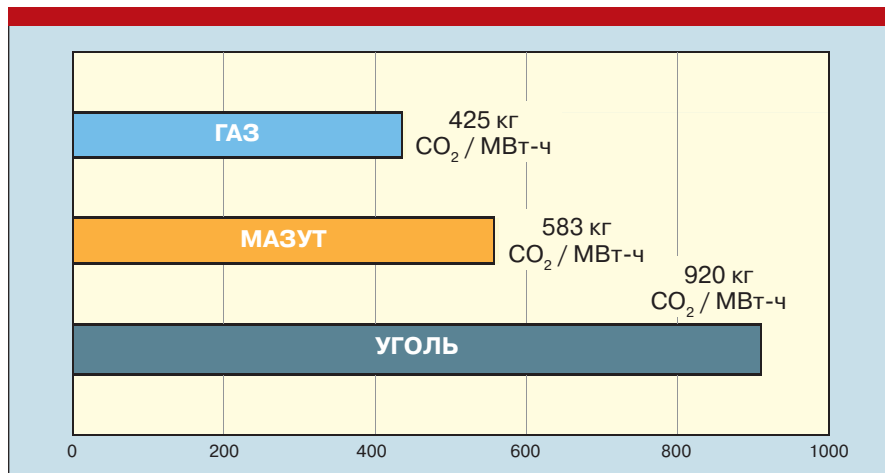


Рис. 6. Достоинства водорослей по сравнению с кукурузой



Рис. 7. Схема производства этанола из углеводной части водорослей



хлопком площадь, слегка превышающую поверхность Земли (100,7%). Это почти в 8 раз больше пахоты, чем имеется на поверхности Земли (табл. 2). Для решения той же задачи с использованием водорослей требуется занять всего 0,3% поверхности Земли.

Выращивание водорослей

Перспективы, открывающиеся перед топливной промышленностью, привлекли к водорослям внимание около ста исследовательских и промышленных компаний. Водорослям необходимо получать световую энергию Солнца. Имеются схемы, согласно которым раствор, содержащий водоросли, освещают светодиоды (большая часть видимого диапазона), получающие излишнюю мощность от электростанций в периоды провала графиков энергетической нагрузки. Среди компаний, занимающихся данными процессами — гиганты нефтехимической промышленности, такие как Shell, Chevron, Honeywell UOP Co, DuPont.

Водоросли можно выращивать и в водоемах, расположенных на участках, непригодных для земледелия (рис. 8).

Несмотря на высокую продуктивность, масштабы закрытых систем для культивирования водорослей поражают своими внушительными размерами. К сожалению, производительность растворов все еще существенно ниже принятой в химической промышленности.

Помимо стационарных систем, открытых прудов и закрытых фотобиореакторов, имеются мобильные установки, которые можно расположить, например, на палубе корабля и таким образом использовать углекислоту, эмитируемую двигателем, для производства топлива на борту. Компания BioKing приступила к серийному производству запатентованных биореакторов по разведению водорослей, которые включают быстрорастущие водоросли с высоким содержанием масла.

Ученые Университета Аликанте (Испания) нашли вид микроводорослей, которые при определенном освещении способны размножаться быстрее, чем другие виды. Если в открытом море на каждый кубометр воды приходится до 300 экземпляров водорослей, то в экспериментах в том же объеме воды получают до 200 млн экземпляров.

GSPI (Green Star Products, Inc., USA) построила демонстрационный завод по производству биодизеля из водорослей штамма zx-13, которые выживают при высокой температуре (около 44 °C) и устойчивы к подсоленной воде, и разработала гибридную систему выращивания водорослей в прудах — Hybrid Algae Production System. Технология GSPI позволяет собирать водоросли размером бо-

лее 2 мкм. Водоросли меньшего размера возвращаются в пруд для дальнейшего выращивания.

Авиационное биотопливо

Компания Боинг сообщила о производстве авиационного биотоплива из морских микроводорослей. По мнению компании, никакое биотопливо, которое сегодня производится, не может быть использовано в качестве авиационного. Этанол поглощает воду и разъедает двигатель и топливопровод. Биодизель замерзает при низких температурах (на крейсерской высоте). Кроме того, доступное сегодня биотопливо обладает более низкой термической стабильностью, чем обычное реактивное топливо. Специалисты Боинга считают, что оптимальным сырьем для производства авиационного керосина станут морские водоросли, из которых получают в 150–300 раз больше масла, чем из сои. По их мнению, биотопливо из водорослей — это будущее авиации.

Корпорация Chevron, один из мировых энергетических гигантов, начала исследования по использованию водорослей в качестве источника энергии для транспорта, в частности, для реактивных самолетов. В ходе исследований будут изучены виды водорослей, которые содержат максимальное количество масел в своем составе, а также разработаны методы культивации водорослей. Компания Honeywell UOP Co приступила к реализации проекта по производству военного реактивного топлива из водорослей для военной авиации.

На недавнем Европейском авиасалоне в Фарнборо (Великобритания) Европейский аэрокосмический и оборонный концерн (EADS) продемонстрировал самолет Diamond Aircraft DA42 New



Рис. 8. Ферма для выращивания водорослей компании Solix Biofuels, США

Generation, один из двигателей которого работает на биотопливе из специально выращенных водорослей.

По словам Жана Богги, технического директора EADS, использование водорослей повысило КПД на 10%, а расход биотоплива уменьшило на 1,5 литра в час по сравнению с обычным JET-A1, поскольку топливо из водорослей более калорийно, чем обычное топливо. Выхлопы при применении биотоплива из водорослей содержат в восемь раз меньше углеводов, чем при применении керосина. Кроме того, снижаются выбросы оксидов азота и серы.

Испытания показали, что для внедрения биотоплива из водорослей потребует внесения лишь незначительных корректив в уже существующие двигатели.

EADS ведет изучение микроводорослей, которые быстро размножаются и производят по крайней мере в 30 раз

больше биомассы на посевных площадях, чем другие альтернативные источники топлива, например рапс. EADS вот уже полтора года работает над созданием промышленной инфраструктуры, необходимой для внедрения биотоплива в авиацию.

Аква-экономика

Развитие бактериального синтеза, в котором для производства топливных продуктов не используются водные и наземные растения (проекты компаний Coskata, SequesCO и др.), пока еще заметно уступает развитию направления, базирующегося на способности растений усваивать CO₂ в фотохимических реакциях. Эти подходы ближе к достижению таких целей, как:

- охрана окружающей среды: снижение выбросов парниковых газов, устранение деградации земель, снижение влияния источников, ведущих к изменению климата;
- устойчивое развитие: источник чистой и возобновляемой энергии;
- универсальность применения: энергетика, теплоснабжение, транспорт и т. д.;
- энергетическая безопасность: диверсификация источников энергии, региональные источники;
- социальные выгоды: повышение качества жизни, облегчение социального развития и повышение социальной занятости.

Традиционное земледелие и нефтехимическая промышленность связаны с немалыми затратами воды. В отличие от этих секторов народного хозяйства, расход воды при утилизации CO₂ с помощью аквакультур ограничен лишь потерями вследствие испарения. Тем не менее, широкое промышленное использование этой технологии потребует еще немало времени и усилий микробиологов, биотехнологов, физиков и химиков. ■

Таблица 2. Эффективность производства биодизеля

Культура	Биодизель (л/га*год)	Площадь посевов*, (га*10 ⁶)	Поверхности Земли, %	Площадь пахоты, %
Хлопок	325	15,002	100,7	756,9
Соя	446	10,932	73,4	551,6
Горчица	572	8,524	57,2	430,1
Подсолнечник	952	5,121	34,4	258,4
Рапс/канола	1,190	4,097	27,5	206,7
Ятрофа	1,892	2,577	17,3	130 (0*)
Пальмовое масло	5,950	819	5,5	41,3
Водоросли (50 г/кв.м*сут, содержание триацилглицеридов 50%)	98,500	49	0,3	2,5 (0*)

* Пруды для водорослей и биореакторы могут располагаться на непахотных землях; ятрофа может расти на малоплодородных землях