

## Біоресурси – потенціальна сировина для промислового органічного синтезу

В.П. Кухар

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044) 573-25-52*

Біомаса рослин є постійно відновлювальним джерелом сировини для хімічної промисловості. В огляді проаналізовано можливості використання біомаси у виробництві базових органічних хімікатів і головні технологічні напрями її переробки. Більшість процесів побудовано на використанні целюлози та вуглеводів, які хімічним шляхом або ферментативними технологіями перетворюються в кінцеві продукти. Ряд таких процесів вже використовується у промислових масштабах, і сфера їх застосування постійно зростає. Чимало хімічних продуктів можна безпосередньо вилучати з рослин, в тому числі й з генетично модифікованих видів. Успіхи хімічної технології та біотехнології дають змогу замінити до 50–70 % нафтохімічної сировини на біомасу, що створює базу для сталого розвитку хімічної промисловості органічних матеріалів.

Технічна революція, яка пройшла у другій половині минулого століття, викликана швидким прогресом науки і технології, великі ресурси нафти та природного газу перетворили наш Світ в “синтетичне” та “енергозалежне” суспільство. Синтетичні матеріали – численні пластики, волокна, барвники, масла і розчинники, які можна було порівняно з меншими витратами отримати з природного газу і нафти у значних обсягах, досить швидко витіснили та майже повністю замінили природні продукти з рослинного світу, якими користувалися продовж століть. Як приклад, індіго – природний барвник майже півтора століття тому був замінений синтетичним аналогом. Далі було створено синтетичний каучук і синтетичні волокна – капрон, найлон, інші синтетичні матеріали – як альтернативу природному каучуку, целюлозі та природним волокнам.

Поза сумнівом, у багатьох випадках людство отримало нові матеріали з принципово новими корисними властивостями, яких потребують нові техніка і технологія, тому ми не можемо відмовитись від їх використання. Більше того, процес пошуку та створення нових матеріалів буде розвиватися, без цього прогрес людства неможливо й уявити.

Однак реалії сучасності – обмеженість енергетичних ресурсів і швидко зростаючі потреби в них, безперервний ріст цін на нафту та газ (легко передбачити, що ця тенденція буде незмінною), ріст концентрації CO<sub>2</sub> в атмосфері та багато інших проблем, які постали перед людством і створюють загрозу майбутньому, потребують переглянути існуючу практику використання ресурсів планети. Ресурсна обмеженість змушує знову повернутися до відновлювальних джерел, нових і старих, які можуть слугувати людству для сталого та раціонального задоволення потреб в енергії і матеріалах. Безперечно, доступність, ціни та властивості продуктів з відновлювальних джерел мають бути конкурентоздатними порівняно з синтетичними продуктами,

які отримують нині з викопної вуглецевої сировини. Для вирішення поставленої проблеми рослинний світ і його потенціал не лише далеко не вичерпаний, а навпаки – з урахуванням вже існуючих досягнень біотехнології і поглибленого розвитку хімії та біології тільки відкриває свої можливості постійно генерувати потрібну для суспільства сировину.

### **Біоресурсний потенціал Землі**

Відразу підкреслимо ще одну істотну перевагу рослинної сировини – вона є ключовим елементом природного кругообігу вуглецю. Рослини поглинають CO<sub>2</sub>, тобто разом зі Світовим океаном перешкоджають накопиченню його в атмосфері під час спалювання викопного палива, перетворюючи його в органічні речовини. Продукти з рослинної сировини й їхні відходи є “рідними” для біосфери, вони легко асимілюються природними екосистемами, не створюючи характерні для цивілізації завали відходів. На відміну від синтетичних, речовини природного походження здебільшого толерантні для теплокровних і комфортно сприймаються живими істотами та людиною. Безперервний процес руйнування та відтворення рослинної біомаси і створює ту постійну сировинну базу, яка потрібна для сталого розвитку.

Крім “виробництва” продуктів харчування, флора і нині є важливим джерелом цінної сировини для промисловості. Так, вона не може відмовитись від виробництва натурального каучуку, а плантації геветей займають значні площі в країнах Азії і збільшуються в Африці. Загальне виробництво натурального каучуку становить близько 9 млн т і досягає 40 % у загальному виробництві й споживанні разом синтетичного і природного каучуків. Ринок натурального каучуку досить чітко корелює з економічним станом і потребами індустріалізації, тому що основним споживачем його є автомобільна індустрія, а співвідношення між потребами у натуральному та синтетичному каучуках визначаєть-

ся вимогами до якості готових виробів. Так, ріст вантажних автоперевезень на потужних машинах призвів до зростання попиту на радіальні шини з високим вмістом натурального каучуку. Як наслідок, частка натурального каучуку зросла з 30 % у 1980-х роках до 40 % у загальному обсязі споживання каучуку (табл. 1). Безсумнівно, зростання цін на нафту і газ буде додатковим стимулом для подальшого росту попиту на натуральний каучук і зростання його частки у загальному виробництві та споживанні. Можна очікувати навіть відновлення виробництва з “біоетанолу” бутадієну та синтетичних каучуків на його основі, які використовували в минулому столітті. У загальному виробництві частка таких каучуків “рослинного походження” може стати домінуючою.

Перш за все зважимо, чи може “зелений світ” Землі бути достатньо продуктивним для задоволення потреб людства у продуктах харчування та виробництва сировини на заміну нафтової для промисловості?

Загальна площа земель, залучених для сільськогосподарського виробництва, становить понад 1,5 млрд га, або 11 % твердої поверхні Землі [2]. Фотосинтетичний продукт рослин і дерев в енергетичному еквіваленті оцінюється у  $1,5 \cdot 10^{13}$  Вт, що набагато більше, ніж споживання енергії на цей час, але це лише незначна частка доступної енергії Сонця [3]. Конверсія світлової енергії в біомасу рослини завдяки процесу фотосинтезу може наблизитися до 9 %, однак витрати на процеси первинного та вторинного метаболізму в рослинах зменшують обсяг можливого накопичення енергії вдвічі. Продуктивність орної землі в середніх широтах і субтропіках становить від 8 до 22 Мг/га за рік. Консервативні середні оцінки знаходяться на рівні 10 Мг/га за рік [4]. Якщо припустити можливість отримання біомаси з усієї площі орної землі, то можна мати загалом 15 млрд т біомаси лише з площ аграрного сектору. До цього треба додати щорічну продуктивність біомаси лісів і фітобіоти Світового океану.

Таблиця 1. **Натуральний каучук – виробництво і використання, тис. т [1]**

	Тис. т		Ріст, %	
	1997-1999	1984-1986	1997-1999	1999-2015
<b>Виробництво</b>				
Світ у цілому	6601	3,4	2,9	2,1
<b>Споживання</b>				
Світ у цілому	6512	3,2	2,6	2,1
Розвинені країни	3091	2,0	2,2	1,1
Країни, що розвиваються	3252	6,1	3,5	2,9
Країни з перехідною економікою	170	-6,8	-3,5	2,3

Примітка. Реальні показники 2004 р. наводять істотно вищі дані, ніж прогнозні, – виробництво натурального каучуку зросло до 9 млн т.

Таблиця 2. **Світове споживання (млн т) зерна**

Зерно	Роки			
	1984–1986	1997–1999	2015	2030
Пшениця	504	582	730	851
Рис	308	386	472	533
Грубі корми	796	896	1177	1446

Основне завдання сільського господарства полягає у виробництві продуктів харчування. В усьому світі у 2004 р. було зібрано понад 2 млрд т зерна. За прогнозом ФАО, у 2010 р. очікується збільшення виробництва зерна до 2840 млн т, з яких для харчування буде використано 2406 млн т [5]. У 2004 р. було зібрано понад 17,7 млн т насіння соняшнику, понад 200 млн т соєвих бобів і 46 млн т насіння ріпаку. В цілому олій з насіння в 2000 р. було вироблено понад 100 млн т, цукру – 173 млн т. До того слід додати 57 млн т кокосових горіхів, які є також важливим джерелом сировини.

Таким чином, порівнюючи вищезазначену продуктивність ораних земель та виробництво й потреби споживання основних продуктів харчування, можна говорити про значні перспективи вирощування біомаси як сировини для промисловості й біопалива без скорочення обсягів виробництва продукції продуктів харчування, навіть і з урахуванням росту населення Землі та невідкладними завданнями щодо вирішення проблем голоду.

Іншим важливим джерелом біомаси є ліси, які займають близько 30 % землі на планеті. Біоресурси лісу на 55 % використовують як паливо та щорічно  $1,5$  млрд  $m^3$  іде на виробництво продукції з деревини. У 2000 р., зокрема, було вироблено 171 млн т целюлозної пульпи і 323 млн т паперових виробів [6]. У балансі енергетичного споживання людства дрова забезпечують близько 500 млн т умовного палива, використання іншої біомаси – рослинних залишків, соломи тощо – ще дає 700 млн т, що у цілому становить близько 30 % спожитої енергії в країнах, що розвиваються, в яких дрова часто є основним джерелом енергії [7].

За оцінками спеціалістів, ліси США щорічно можуть дати приблизно 386 млн т сухого матеріалу. Нині у США виробляють деревини 148 млн т, і є можливість вдвічі збільшити цей показник. Продукція сільського господарства є джерелом близько 1 млрд т сухої біомаси, з яких 428 млн т – сухі відходи землеробства та 377 млн т – рештки багаторічних рослин. Вважається, що застосовувана технологія дає змогу зібрати до 75 % сухої біомаси рослин [8].

Нагадаємо і про рослини, що дають людині волокна, в першу чергу бавовну та льон. Бавовна є одним з найстаріших природних матеріалів – людина використовує його понад 12 тисячоліть. У 2002 р. бавовну вирощували на площі  $330\,000$   $km^2$  в “теплому поясі” земної кулі і отримали 21 млн т сировини. Льон людина використовує заради волокон і насіння, яке містить цінну лляну олію, вже понад 5000 років. Лляна олія є

одним з найстаріших продуктів і має високий вміст омега-3-ліноленової кислоти, яку все більше застосовують як цінну харчову добавку. Іншим найдешевшим волокном є джут – продукт луб'яних культур *Corchorus*, який посідає друге місце після бавовни за обсягом виробництва та сферами застосування. Треба також нагадати про кенаф [9]. За багатьма параметрами природні волокна з названих рослин не поступаються синтетичним матеріалам, а їхні відходи підлягають біоруйнуванню. Виробництво рослинних волокон, яке зосереджене в окремих регіонах світу, істотно зменшилось після наступу синтетичних матеріалів, програвши в цінах у той період. Однак нині вони можуть знову стати корисними і вигідними сировинними ресурсами для виробництва оздоблювальних матеріалів для приміщень, напівсинтетичних композитів тощо [10].

Перспективність біомаси рослин як сировини пов'язують із сучасними можливостями генетичної інженерії та біотехнології. Для забезпечення потреб людства потрібно і можливо створити такі сорти рослин, вміст корисних речовини в яких відповідав би економічно прийнятним параметрам для подальшого використання як сировини для хімічної промисловості. Особливу увагу привертають багаторічні рослини як довготривале джерело сировини. Інше завдання – це збільшити приріст біомаси вдвічі порівняно з сучасним обсягом, підвищивши продуктивність фотосинтезу в рослинах. Головні сподівання тут пов'язують з успіхами генетичної модифікації і можливим використанням генів фотосинтетичних бактерій. У середньому процес фотосинтезу рослин використовує енергію світла близько 2 %, але є передумови підвищити ефективність процесу за рахунок генів ціанобактерій, збільшити поглинання CO<sub>2</sub> та, відповідно, додатково наростити біомасу. Існують й інші перспективні ідеї щодо збільшення накопичення біомаси, в тому числі активація генів рослин, які забезпечують стійкість до стресових умов або зменшують співвідношення лігніну та целюлози. У деяких випадках, за умови економічної доцільності, можливе регулювання біосинтезу вторинних метаболітів, які мають промисловий інтерес.

### **Біопаливо**

Швидко зростаючі потреби в енергії, ресурсні проблеми та забруднення атмосфери продуктами згоряння знову викликали інтерес різних держав до відновлювальних джерел енергії – вітру, Сонця та біопалива, щоб зменшити національну залежність від закордонних постачальників нафти і забезпечити енергетичну безпеку країни. Перше і найпростіше бажання – замінити нафтове паливо так званім біопаливом, тобто паливом рослинного походження. Говорячи про біопаливо, ми насамперед маємо на увазі етанол та естери ненасичених вищих кислот з олій – так званий біодизель. Тема біопалива широко обговорюється в світі. У цьому огляді ми лише коротко окреслимо сучасні тенденції.

На сьогодні у світі в загальному обсязі палива для

транспорту використовують близько 2 % біопалива, отриманого з біомаси, а збільшення його частки стримувалося помірними цінами на нафту. Якщо “старі” ціни на біодизель були вищі від цін на нафтове паливо – солярку – і споживання біодизеля стимулювали дотаціями, то ситуація швидко змінилася при майже подвоєнні цін на нафту за останній рік – біодизель став економічно конкурентоспроможним з нафтопродуктами і привабливим для “ненафтових” країн. Так, країни Європейського Союзу, США та Індія планують в найближчі 5 років збільшити частку біопалива до 5 %. Розрахунки засвідчують, що близько 30 % загальної потреби в паливі може бути заміщено біопаливом без впливу на зменшення виробництва продуктів харчування [11]. Вирішення цього багатопланового завдання потребує об'єднаних зусиль біологів, агрономів, хіміків і технологів, економістів. Швидко зростає використання “паливного” етанолу, отриманого з біомаси і відходів. Низку рослинних і побутових відходів пропонують переробляти на похідні фурану, які можуть стати заміниками дизельного палива. Активно вивчається виробництво з органічних і побутових відходів синтез-газу, який далі йде на синтез вуглеводнів.

### **Базові органічні хімікати**

Виробництво основних “базових” органічних хімікатів за останні 10 років зросло незначно – на 2–5 % з річними коливаннями по окремих продуктах. Найвищий рівень виробництва (порівняно з 1991 р.) спостерігали у 1999 р. Серед основних органічних хімікатів лідерами є етилен і пропілен, які використовують у виробництві полімерних матеріалів і мономерів для інших пластмас. Так, з етилену виробляють хлористий вініл і полівінілхлорид, бутадієн і синтетичні каучуки, оксид етилену та полімери на його основі, етиленгліколь тощо. Далі за масштабами виробництва йдуть метанол і бензол, які, в свою чергу, також виступають як базові хімікати для подальшої переробки у мономери, розчинники та інші хімічні продукти. На відміну від базових хімікатів швидко зростає виробництво фармацевтичних препаратів і спеціальних хімікатів, які за кількісними обсягами набагато поступаються базовим органічним хімікатам.

Загальний обсяг виробництва органічних хімікатів можна оцінити на рівні не більше 200–250 млн т за рік. Якщо взяти нижчі показники технологічних процесів отримання основних хімікатів з виходом продуктів близько 60–70 %, то обсяг вихідної нафтогазової сировини, яка йде на їх виробництво, можна оцінити у 300–330 млн т. Порівняння цих цифр з обсягом доступної біомаси і навіть з обсягами виробництва технічних культур говорить про обґрунтовану можливість масштабної заміни нафти як сировини для виробництва хімічних продуктів на біомасу за наявності відповідних технологій з конкурентоспроможними параметрами.

Прогнозні оцінки зростання цін на нафту до 70 % та на бензин до 97 %, що зроблені у цьому році, засвід-

Таблиця 3. Виробництво (тис. т) основних органічних хімікатів [12]

Хімікат	Європа		США		У світі
	2000	2004	2000	2004	1997
Acetic acid	754	876	–	–	5000
Acetone	1325	1235	–	–	3000
Benzene	4565	6535	–	–	23000
Butadiene	2097	2222	2090	2204	5000
Butanol	67	535	–	–	–
Ethylene	19444	21408	25113	25682	85000
Ethylene glycol	–	–	–	–	9000
Methanol	1148	1823	–	–	30000
Styrene	–	–	–	–	18000
Synthetic fibers	2227	3015	4460	3972	–
Cellulose fibers	627	636	158	67	–

Примітка. – дані відсутні

чують швидко зростання цін на базові хімічні продукти та виробу з них. Зокрема, очікується подорожчання етилену на 42 %, пропілену і бензолу – на 70 %, бутадієну – на 56 %, для полімерів – поліетилену і терефталевої кислоти – від 25 до 30 % [13]. При вже існуючих цінах на нафту і таких песимістичних прогнозах хімікати з біомаси та продукти з них стають економічно вигідними і конкурентоспроможними на ринку.

#### Біомаса – сировина для хімічної промисловості

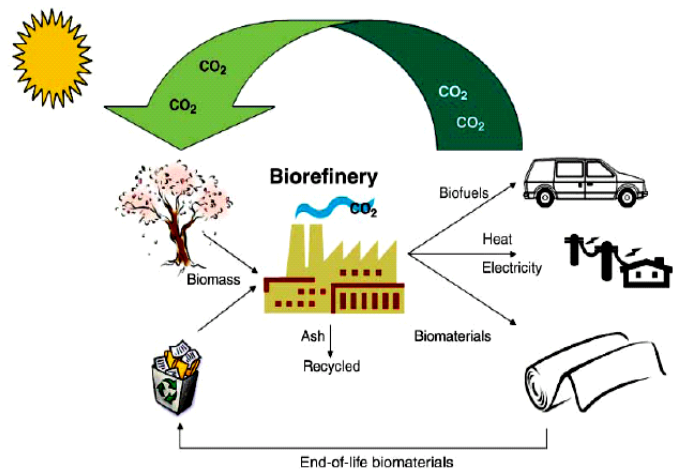
Першими хімікатами з біомаси, продукованими людиною, були етанол і оцтова кислота як харчові продукти, що виробляли ферментацією. З середини XIX ст. етанол застосовують як розчинник і паливо. Багато років біомаса слугувала і продовжує слугувати як джерело структурних волокон у виробництві тканин, волоконних матеріалів, паперу. Текстильна та паперова промисловість і сьогодні використовує біомасу у виробництві. У 1930-х роках близько 30 % промислових хімікатів виробляли з рослинної сировини [14]. На початку минулого століття целюлозу з біомаси застосовували, наприклад, для виробництва низки хімічних продуктів – спочатку нітроцелюлози для целулоїдних пластиків і фотоплівки, потім ацетату целюлози як зручнішого полімеру. У 1940-х роках у США ацетат целюлози під маркою Селанезе займав 1/3 ринку синтетичних матеріалів. Інший свого часу популярний продукт – ксантогенат целюлози – віскозу у 1985 р. було вироблено в обсязі близько 3,2 млн т.

Сучасне виробництво целюлозної пульпи достатньо оптимізоване й інтегроване. Залишки лігніну і геміцелюлози головним чином використовують як паливо для одержання енергії та пари. Частково лігнін переробляють на сульфатні солі, які мають властивості поверхнево активних речовин (ПАР). Комплексна переробка втілена і для крохмалю – він гідролізується до глюкози, яка ізомеризується у фруктозу та гідруванням перетворюється у сорбіт, або йде на отримання інших продуктів – етанолу, молочної кислоти, лимонної кислоти; гідролізат змішується з волокнами для кормів худобі. Відповідні технологічні схеми нагадують роботу

живих клітин, які перетворюють поживні речовини у необхідні для життя клітини продукти, енергію та численні вторинні метаболіти, тобто технології наближені до природної моделі маловідхідного процесу. Використання біомаси для виробництва необхідних органічних хімічних продуктів може також бути оптимізовано за принципами маловідхідних і екологічно прийнятних процесів.

У нафтохімічному синтезі базовими хімікатами є 7–10 основних речовин. Тому і було поставлене просте питання: чи можна таку базу визначити і у разі використання біомаси як вихідної сировини? Вчені США відібрали 20 хімікатів, які можуть бути вироблені з біомаси і є перспективними як сировина для сучасного асортименту продукції хімічної промисловості [15]. Перший “великий” список налічував майже 300 “кандидатів”, який був спочатку скорочений до 30, а в кінцевому підсумку залишилося 20 речовин-блоків. Серед них 12 базових для подальшого синтезу можуть бути вироблені з цукрів біомаси 1,4-дикарбонові кислоти, зокрема янтарна, малеїнова, фумарова, 2,5-фурандикарбонова кислоти, а також 3-гідроксипропіонова, аспарагінова, глутарова, глутамінова, леулінова кислоти, 3-гідроксибутиролактон, гліцерин і сорбіт. До списку також увійшли хімікати з рослин, отримання яких поки має певні економічні або технологічні обмеження.

Д. Еліотт сформулював концепцію “Біопереробного заводу” (“Біоріфайнері”) як моделі інтегрованої технології переробки біомаси на хімічну продукцію з максимальним використанням сировини та енергії. У таких процесах біомаса розділяється на її складові компоненти, які далі переробляються у продукти застосуванням каталітичних або біохімічних процесів у масштабах, що забезпечують достатню ефективність. Бажаємо застосовувати такі типові процеси та обладнання, які дають змогу отримувати потрібні ринку продукти з різної сировини, додаючи лише деякі специфічні операції, як і у сучасній нафтопереробці, де використовують майже всю нафту, з мінімальними відходами.



Інтегрований агро-біопаливний-біоенергетичний цикл

Економічні показники таких виробництв мають бути конкурентоспроможними порівняно з нафтохімічними виробництвами. Деякі процеси переробки біомаси певною мірою вже втілюють таку концепцію [16, 17].

Для переробки біомаси у хімікати запропонована або вже існує низка процесів: ферментація цукрів у спирти і кислоти, гідроліз вуглеводів, гідрування чи окиснення, піроліз до структурних фрагментів або газифікація з частковим окисненням чи парокиснева конверсія з утворенням синтез-газу з наступною переробкою у відомі продукти [16]. Завдяки таким технологіям можна отримати окреслені вище "базові" хімікати і далі застосувати вже існуючі процеси. Використання відомих, добре відпрацьованих процесів є базою, але потрібне й створення нових технологій, які можна застосовувати для виробництва конкурентоспроможних хімікатів, а також нових продуктів, що можуть замінити низку вже існуючих.

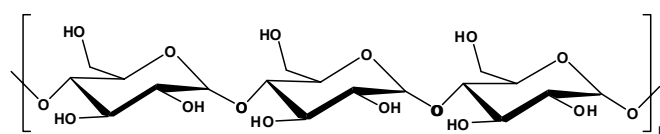
Промисловість США для виробництва хімікатів використовує майже 17 % загального споживання нафти. Близька цифра, мабуть, є типовою для країн з розвинутою хімічною промисловістю. Така кількість нафти може бути значною мірою, може на 2/3, замінена на сировину з відновлювальних джерел, а продукція її переробки задовольнити левову частку потреб ринкового попиту й асортименту. Департамент енергетики США ще у 1998 р. запропонував 10 % основних хімічних блоків до 2010 р. виробляти з відновлювальної сировини рослинного походження і довести цю частку до 50 % у 2050 р.

#### **Хімічні технології переробки біомаси в базові органічні хімікати**

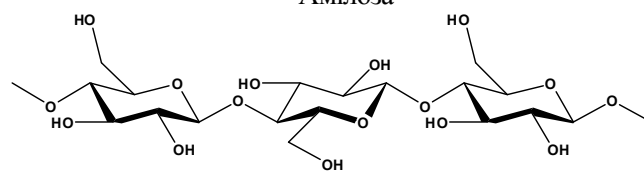
З погляду сучасних технологій, найпростіше переробляти біомасу глибокою деструкцією на синтез-газ, з якого за добре відомими технологічними схемами можна отримати низку "базових" органічних хімікатів і продуктів, але не треба забувати і про піроліз, який був майже першим процесом одержання хімікатів з деревини та вугілля, поки газ і нафта не стали дешевшою сировиною. З продуктів піролізу біомаси отримували метанол, оцтову кислоту й ацетон, скипидар і терпени, що входять до його складу. Крім того, в легких фракціях містяться гідроксиацетон, формальдегід та інші кетони. Піролізне масло легко відділяється від фенольних рештків промивкою водою. Фенольна фракція крім фенолів містить також метоксифеноли і може бути використана для виробництва "жорстких" конструкційних полімерних матеріалів.

Основними складовими хімічними сполуками біомаси є 5- і 6-вуглецеві полісахариди біомаси  $C_nH_{2m}O_m$ . Вже перший погляд на хімічний склад полісахаридів дає змогу уявити можливість перетворення їх в низку кисеньвмісних органічних продуктів. Деполімеризацією полісахаридів можна отримати дисахариди, які далі можна інвертувати до суміші глюкози та фруктози; компоненти крохмалю також легко гідролізуються

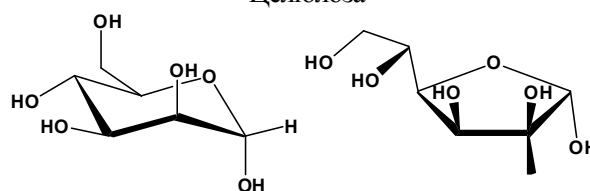
кислотами або під дією ферментів перетворюються в глюкозу. Складніші полісахариди, наприклад целюлозу, також можна гідролізувати до моносахаридів. Привабливим є й отримання моносахаридів з геміцелюлози завдяки доступності такої сировини:



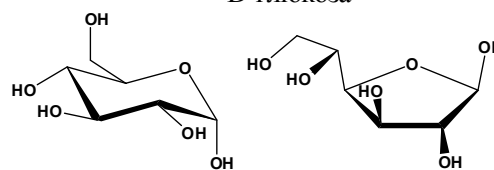
Амілоза



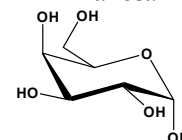
Целюлоза



D-глюкоза



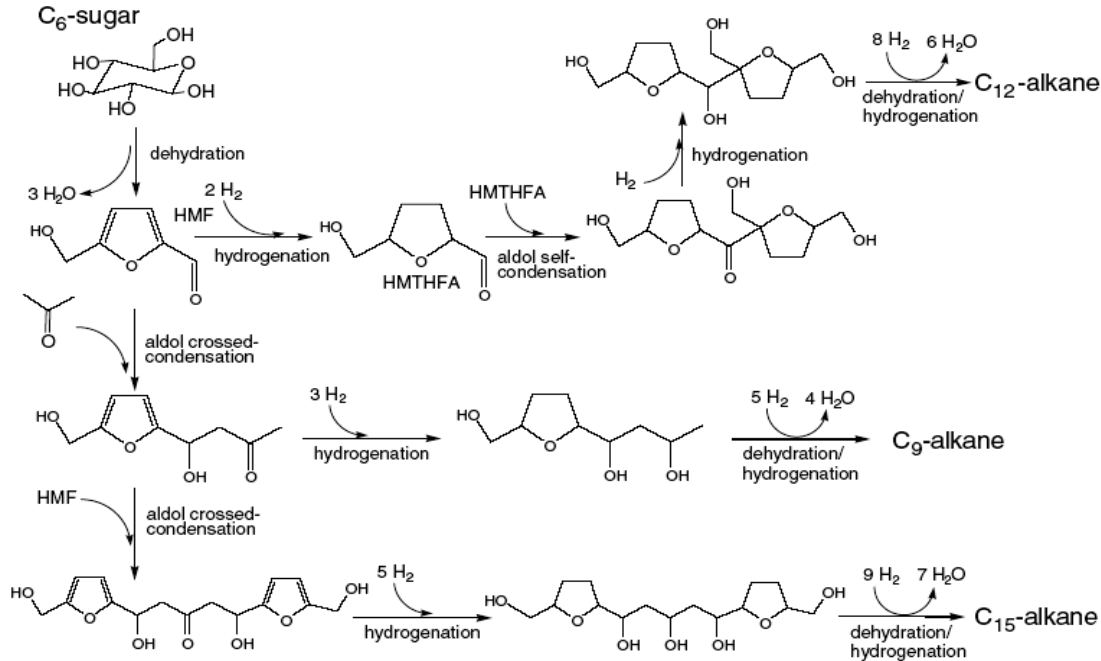
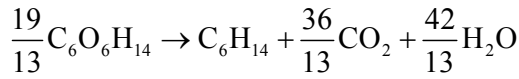
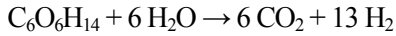
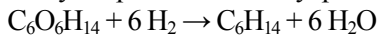
D-маноза



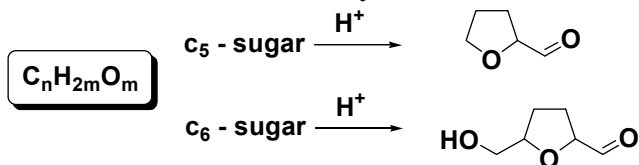
Галактоза

Сучасний арсенал органічної хімії дає змогу ввести полісахариди в різноманітні реакції з метою отримання бажаних кінцевих продуктів. Наприклад, дослідники з університету штату Вісконсин (США) продемонстрували можливість одержання алканів з числом атомів вуглецю  $C_7-C_{15}$  з вуглеводів дегідратацією за наявності кислотних каталізаторів і наступною альдольною конденсацією надтвердим лужним каталізатором. Синтезовані кисеньвмісні органічні молекули далі можна перетворити до алканів реакціями дегідратації – гідрування над біфункціональним каталізатором у водному розчині. За розрахунками авторів [18], синтезовані у такий спосіб вуглеводні містять 90 % енергії вихідних вуглеводів і використаного водню. Водень для такого процесу можна отримати риформінгом сорбіту у водній фазі [19]. Автори вважають, що утворення гідрофобних алканів з вуглеводів у водному середовищі забезпечить легке їх вилучення з реакційної маси й істотно

зменшити витрати енергії порівняно з ректифікацією спирту у випадку одержання його з цукрів:

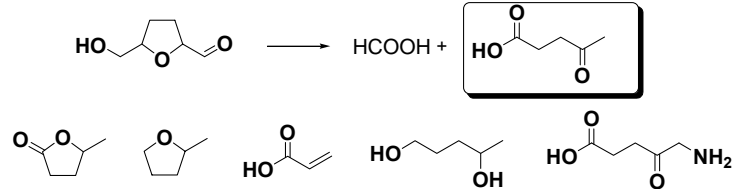


Жорсткий гідроліз вуглеводів веде до продуктів деградації цукрів біомаси з утворенням фурфуролу з 5-вуглецевих і гідроксиметилфурфуралу з 6-вуглецевих цукрів. Для таких перетворень, як правило, використовують відходи переробки зернових культур та соняшнику, і таке виробництво витримало навіть “нафтохімічний” тиск. Фурфурол застосовували для виробництва пластмас, фурилового спирту, фурану і тетрагідрофурану, у певний час з нього навіть виробляли нітрил адипінової кислоти для нейлону:

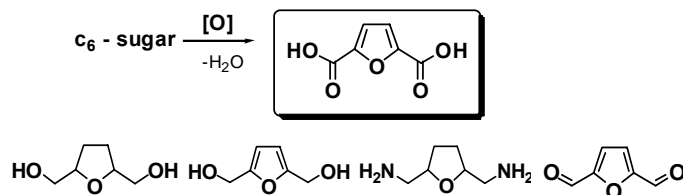


Гідроксиметилфурфураль, який отримують з біомаси деревини, целюлози та крохмалю, далі можна гідролізувати до левулінової кислоти – цінного представника 6-вуглецевих блоків. По-перше, з неї одержують γ-валеролактон, який є вихідним продуктом для полімерів і розчинників (піролідинони), по-друге, пентадіол для виробництва поліефірних пластиків, метилтетрагідрофуран – корисний розчинник і рідке паливо (дизель) або киснева добавка до палива. Вона може бути використана для виробництва полімерних матеріалів, подібних до акрилатів і полікарбонатів, з неї можна отримувати янтарну кислоту, лактони та діоли (як мономері для полімерів) тощо. Левулінову кислоту можна перетворити на акрилову або янтарну кислоти;

δ-амінолевулінова кислота є відомим гербіцидом:

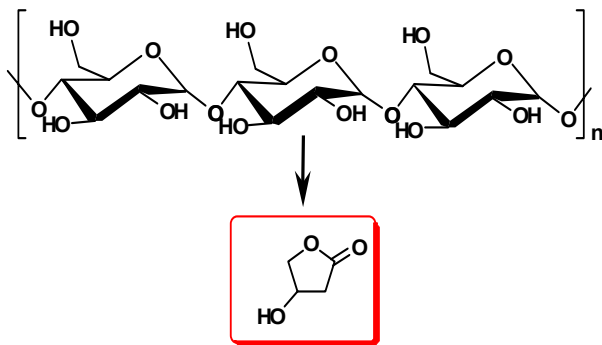


2,6-Фурандикарбонова кислота може бути отримана окиснювальною дегідратацією C<sub>6</sub>-цукрів. Використання її перспективне для одержання пластиків для пакувальних матеріалів, подібних до поліетилентерефталату (ПЕТ), а також через відновлення або відновлення-амінування для одержання діолів і діамінів, подібних до тих, які використовують у виробництві поліамідних і поліефірних волокон. Виробництво ПЕТ досягає близько 2 млн т і полібутилентерефталату – майже 0,5 млн т за рік. Безперечно, дуже привабливим є створення нових полімерних поліефірних матеріалів повністю на природній сировині, тобто синтез полімерів з представлених на схемі кислот, діолів і діамінів:

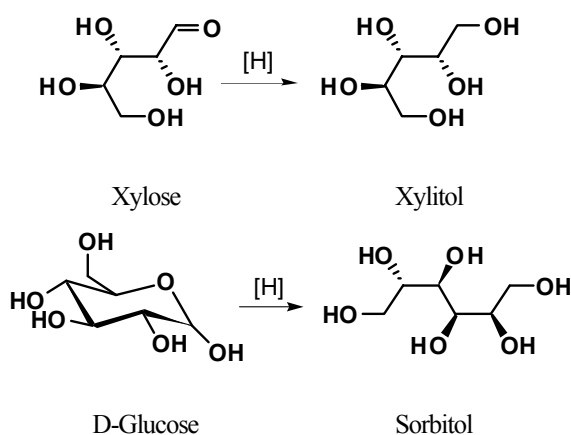


Гідроксibuтиролактон є представником блоків C<sub>4</sub>, продуктом окиснювального розщеплення крохмалю, і

поки що невідомі шляхи його отримання ферментацією. Цей продукт можна одержати також з яблучної кислоти через гідроксипантаний ангідрид. Якщо стане можливим виробляти яблучну кислоту дешевою ферментацією, тоді можна сподіватись і на виробництво гідроксибутиролактону. Теоретично його можна перетворити на низку розчинників або мономерів для полімерів. Крім того, він є вихідною сполукою для отримання багатьох біологічно активних речовин і фармацевтичних препаратів:

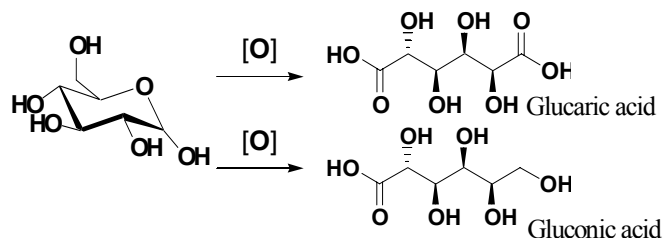


Гідруванням цукрів біомаси можна отримати різні природні спирти, зокрема сорбіт з глюкози, ксиліт з ксилози, лактилол з лактози тощо. Усі вони використовуються у харчовій промисловості і мають низку корисних властивостей. Процеси гідрування для одержання цукрових спиртів можна регулювати і мати разом з сорбітом або ксилітом низькомолекулярні поліоли – етиленгліколь і гліцерин. Головною проблемою у таких процесах є селективність та ефективність перетворень, що потребує подальших пошуків. Ксиліт, сорбіт і подібні полігідроксильовані цукри з біомаси є перспективними продуктами, насамперед для полігідроксиполук, які можуть бути вихідними речовинами для полімерних матеріалів, добавками, розчинниками тощо. Цукрові спирти, наприклад, додають жорсткості ПЕТ для контейнерів і пляшок:



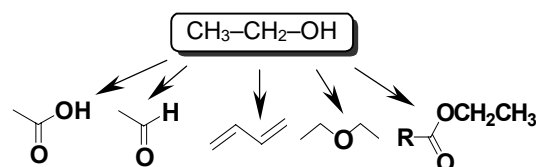
Окиснення глюкози веде до 6-вуглецевих гідроксикислот – глюконової та двоосновної глюкарової, перспективних для синтезу поліестерів поліамідного типу, подібних до гідроксильованого нейлону з підвищеною гідрофільністю. З глюкарової кислоти можна синтезувати різні лактони, ефіри, ПАР. Привабливим є наяв-

ність у молекулі декількох гідрокси-груп, які можна легко модифікувати, наприклад "закріпити" залишки барвників тощо. На сьогодні глюкарову кислоту отримують окисненням глюкози з крохмалю, є перспективи одержання її з ксилози та арабінози як більш дешевої сировини:



### Ферментні технології переробки біомаси і хімічні продукти

Другий масштабний принцип сучасного отримання хімікатів з біомаси є ферментація, яку використовують для виробництва етанолу, бутанолу, ацетону, лимонної та молочної кислот. У 1999 р. етанол виробляли на 55 заводах США об'ємом 7 млн м<sup>3</sup> із зерна і відходів виробництва крохмалю, а останнім часом – з побічних продуктів переробки деревини на пульпу. Бразилія виробляла понад 15 млн м<sup>3</sup> етанолу за рік, Європа – понад 1,5 млн м<sup>3</sup> [20]. "Дерево" переробки етанолу на інші хімікати добре відоме хімікам – це оцтова кислота, ацетальдегід, бутадієн та етилен, різні ефіри тощо. Це – старі, добре відпрацьовані в минулому процеси, як, наприклад, синтез бутадієну та синтетичного каучуку з нього; більшість їх може стати економічно привабливими і тепер:

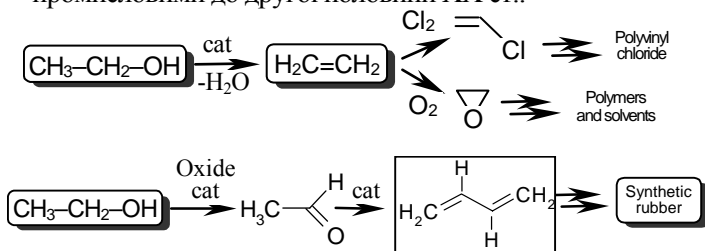


З отриманих ферментацією вихідних "базових" хімікатів можна синтезувати низку "вторинних" продуктів – ацетальдегід, етил- та вінілацетати, бутанол і бутилацетат, піридин і піколін, бутадієн тощо. Низка країн, що розвивається, має виробництво хімікатів з "біо-етанолу", який одержують ферментацією; наприклад, в Індії і Бразилії працює понад 20 заводів, які виробляють ацетальдегід, етилацетат, оцтовий ангідрид, і це покриває потребу країни в таких хімікатах. З ацетальдегіду виробляють також бутандіол через проміжний кротоновий альдегід. В Індії з ацетальдегіду також отримують піридин і піколін, який іде для виробництва нікотинамїду та нікотинової кислоти [20].

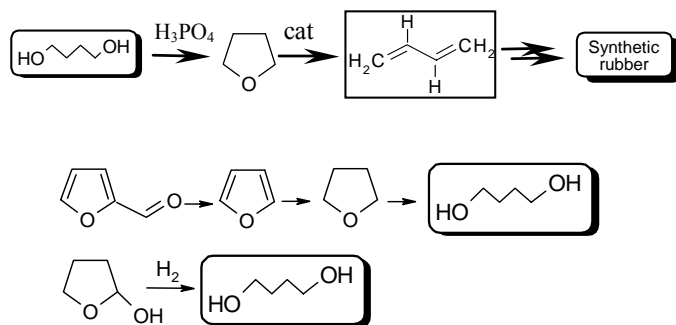
Генетична інженерія дала змогу істотно знизити вартість етанолу, що виробляється з біомаси. У рослинних рештках сільськогосподарського виробництва та деревини ксилоза і арабіноза становлять до 30 % маси цукрів, але такі цукри погано переробляються ферментацією. Тому зусилля вчених спрямовані на створення нових генетично модифікованих мікроорганізмів, які

були б здатні переробляти і пентозанову складову з соломи та інших відходів на етанол. Низка таких мікроорганізмів була відібрана і досліджується. Інший напрям мікробіологічних пошуків – використання мікроорганізмів, здатних прямо переробляти цукри біомаси на ацетальдегід, який має температуру кипіння 21 °C і завдяки цьому легко відганяється з реакційної маси. Потім ацетальдегід можна окислити до оцтової кислоти або відновити до етанолу з істотним скороченням енергетичних витрат порівняно з дистillaцією спирту. Використання штамів культури *Zymomonas mobilis* дає змогу отримати ацетальдегід з виходом до 55 % використаної глюкози.

Виробництво етилену та його промислова переробка в бутадієн для одержання синтетичного каучуку спочатку були засновані на етанолі як вихідній сировині. Дегідратацією етанолу над кислотними катализаторами можна отримати майже чистий етилен з виходом до 90 %. Бутадієн можна виробляти з етанолу перетворенням останнього над оксидним катализатором з виходом до 50 % (метод Лебедева), хоч низька селективність процесу є суттєвим недоліком. Інший спосіб перетворення етанолу в бутадієн за методом Остромиленського є двостадійним процесом через утворення ацетальдегіду. Ці способи отримання бутадієну були промисловими до другої половини XX ст.:



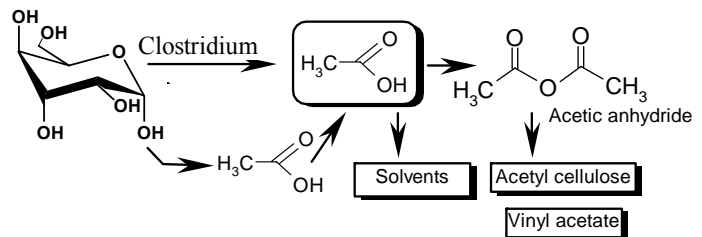
Бутадієн можна отримати і з бутандіолу, який одержують різними методами, в тому числі з біомаси, наприклад з фурфуролу або гідроксibuтиралю:



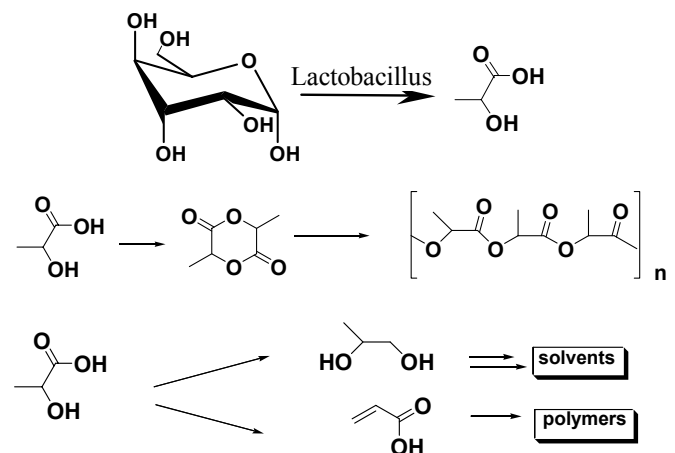
Ферментативне виробництво суміші ацетон-етанол-бутанол як добавки до моторного палива існувало до 1980-х років у Південній Африці. Така суміш добре змішується з бензином і соляркою навіть за наявності деякої кількості води. Для її виробництва з м'яси або іншої цукровмісної біомаси застосовується штам анаеробних бактерій *Clostridia*.

Оцтова кислота може бути отримана ферментацією з етанолу або безпосередньо з глюкози з виходом

75–80 %. Термофільні анаеробні мікроорганізми *Clostridium thermoaceticum* і *Acetogenium kivui* здатні споживати фруктозу, глюкозу та ксилозу з виходом оцтової кислоти до 85 % вихідного цукру. Недоліками, що стримують застосування цих штамів, є інгібування ферменту і зумовлена цим невисока концентрація продукту в реакційній масі (30 г/л), якої треба дотримуватись. Оцтову кислоту можна отримати і окисненням ацетальдегіду за помірних температур з виходом близько 50 кг кислоти на 100 кг глюкози (74–78 %). Далі її конденсують до ангідриду, який йде на ацетилювання целюлози для виробництва ацетилцелюлозного волокна та вінілацетату – мономеру для полівінілових пластиків. Ферментацією можна отримати і пропіонову кислоту, застосувавши *Propionibacterium*:



Молочна кислота ( $\alpha$ -гідроксипропіонова кислота) є новим хімікатом промислового значення, з якої виробляють полілактат – полімер зі зростаючою сферою застосування. Молочну кислоту отримують ферментацією вуглеводів за допомогою штамів *Lactobacillus*. Ферментаційна маса містить 10 % молочної кислоти, яку відділяють як кальцієву сіль. Потім дегідратацією кислоти переводять у лактид – димер кислоти, який полімеризують у полілактат:

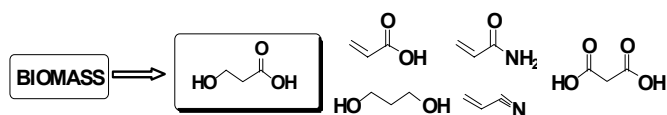


Безперечно, лігноцелюлозна сировина є найпривабливішою для виробництва молочної кислоти. Для її використання була розроблена технологія, за якою лігноцелюлоза соломи або м'якої деревини оброблялася розбавленою кислотою для "вивільнення" цукрів із біомаси і потім вводилася у ферментацію з термофільними штамми *Lactobacillus* в мембранному реакторі [21]. У результаті було реалізовано процес отримання молочної кислоти з високою оптичною чистотою. Полілактат став першим "природним хімікатом", який



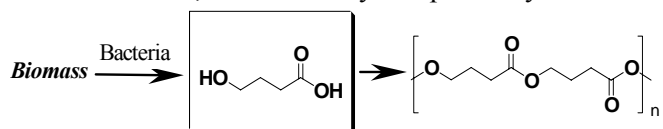
виробляється у промисловому масштабі. Наприклад, Каргілл-Дау побудував установку потужністю близько 140 000 т за рік. З полімеру молочної кислоти фірма “Данон” виробляє упаковку, що біорозкладається. Ринок полімерів з молочної кислоти для застосування як пакувальних матеріалів, текстильних ниток і виробів медичного призначення оцінюється у 540–590 тис. т. З молочної кислоти можна отримати низку розчинників: естери, пропіленгліколь та акрилати. Новою сферою застосування молочної кислоти є її етиловий ефір, який використовують як розчинник – альтернативний етиленгліколю та замітник токсичних хлорованих вуглеводнів.

3-Гідроксипропіонова кислота, яку одержують лише ферментацією, також є перспективним хімікатом для виробництва продуктів широкого призначення. Її можна переробляти на 1,3-пропандіол, акрилову кислоту чи акрилонітрил. З 3-гідроксипропіонової кислоти можна переходити до акрилової кислоти або через амонійну сіль – до акриламиду:



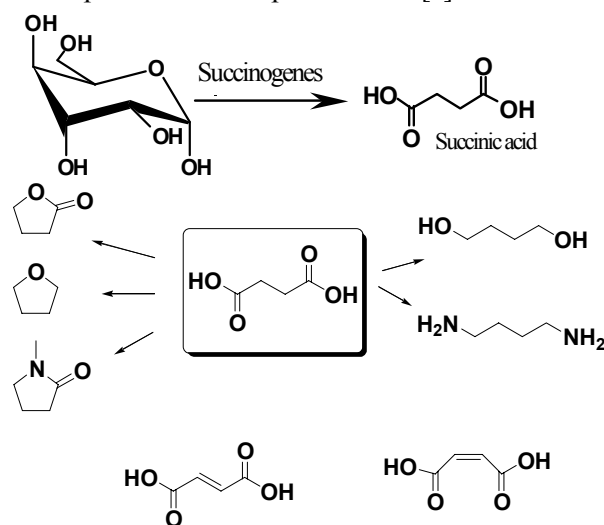
Однак усі ці процеси потребують розроблення нових каталізаторів і умов ферментації для поліпшення технологічних показників.

Полігідроксимаєляна кислота (PHB) розглядається як перспективний мікробний хімікат, який отримують за допомогою бактерії *Alcaligenes eutrophus*. Полігідроксибутират PHB був першим біополімером, який випустила на ринок компанія ICI. Подібно до полі лактату, з полігідроксибутирату виробляють поліефірний термопластичний матеріал. Існує низка патентів на використання такого полімеру для виробництва плівок, пакувальних матеріалів і волокон. Вихідний мономер вироблявся ферментативно та нещодавно було запропоновано виробляти полігідроксибутират прямо у хлоропластах рослин у результаті модифікації генами з бактерії *Alcaligenes eutrophus*. У таких генно-інженерних рослинах вміст PHB сягає 14 % за вагою сухої біомаси. Полімерні вироби з PHB були занадто крихкими, тому було вирішено водночас “підживити” і ген полігідроксивалерату, оскільки суміш цих двох полімерів вже дає вироби з прийнятними властивостями. Бактерії продукують полімер, який вилучається з клітин екстракцією, що робить поки цей продукт відносно дорогим, вартість якого оцінюється у 8–10 дол. США за 1 кг. Для виробництва PHB планується використати насіння трансгенного ріпаку, яке може містити до 10 % полімеру (“Metabolix Co.”), а також вивчаються нові синтези, здатні синтезувати речовину:



6-Вуглецеві цукри під дією продуцентів мікроорга-

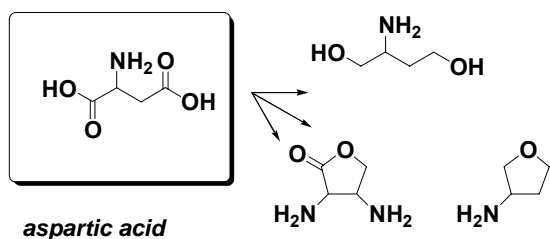
нізмів *Succinogenes* і *Anaerobiospirillum* можуть перероблятися на сукцинати – похідні янтарної кислоти. Останню можна розглядати як джерело 4-вуглецевих молекул – вихідних хімікатів для виробництва полімерів, розчинників або реагентів для фармацевтичної та побутової хімії. У цю групу входять також малеїнова та фумарова кислоти. Янтарна кислота і малеїновий ангідрид, який отримують з нафтохімічної сировини, за базовою хімією подібні між собою. Ця кислота може бути відновлена до бутандіолу, перетворена у тетрагідрофуран і бутиролактон, що здійснюється вже відомими хімічними процесами для перетворень малеїнового ангідриду. Одержувані з янтарної кислоти під дією амінів піролідинони далі дають змогу синтезувати великий асортимент цінних розчинників [4]:



Біохімічний процес отримання янтарної кислоти використовує лише глюкозу та генно-інженерно сконструйований організм *A. succiniciproducens* (“DOE laboratories”), однак основною його вадою є все ще висока вартість. Процес ускладнений утворенням ацетатів як побічних продуктів, але нові штами показали можливість підвищити селективність процесу за сукцинатом до 90 % за його концентрації 4–5 % у реакційній масі. Оптимізацію процесу також пов’язують із застосуванням мембранної технології та використанням кислотостійких штамів. Зараз проводять роботи з пошуку нових організмів для перетворення вуглеводів C<sub>6</sub>–C<sub>5</sub> у янтарну кислоту з меншими витратами, що можуть наблизити його до конкурентоспроможності з нафтохімічними процесами. Для мінімізації витрат потрібно істотно зменшити використання додаткових поживних речовин для ферментації. Перспективним є отримання піролідинонів прямою ферментацією біомаси до амонійної солі янтарної кислоти, яку далі переводять у цільові продукти, що дає значну економічну перевагу.

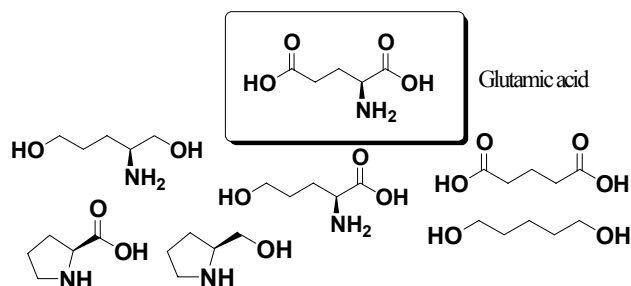
Аспарагінова кислота – ще один привабливий продукт з біомаси. Вона також є джерелом 4 вуглецевих атомів, але містить ще одну важливу хімічну функцію – аміногрупу. Каталітичною реакцією фумарової кислоти з аміаком за наявності ферменту ліази можна

отримати аспарагінову кислоту з високою концентрацією. На сьогодні виробництво та застосування аспарагінової кислоти стримується відсутністю прямого методу її ферментативного отримання з біомаси, яке було б економічно вигідним. Інший шлях – зменшити витрати на виробництво фумарової кислоти – прекурсора аспарагінової кислоти:



Принципові шляхи використання аспарагінової кислоти як базового хімікату полягають у застосуванні процесів повного відновлення її до діолів або часткового відновлення до аміногидроксикислот, які є привабливими для отримання полімерних матеріалів. Водночас наявність аміногрупи робить можливим одержання полімерів, подібних до капрону, та перетворення у різноманітні амінокислоти, отримання розчинників тощо.

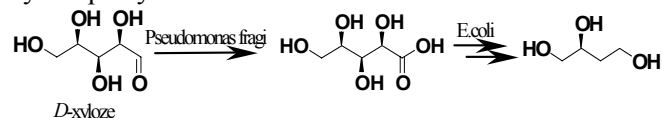
Наступним перспективним представником є глютамінова кислота, 5-вуглецевий блок для нових полімерних речовин – поліамідів або поліефірів. З неї можна одержувати і ПАР. Глютамінова кислота виробляється переважно в Азії ферментацією з м'яса або глюкози як харчова добавка. Дослідники намагаються суттєво здешевити ферментативний процес і синтезувати не сіль глютамінової кислоти, а саму вільну кислоту. Все це дасть змогу уникнути витрат на очищення проміжних продуктів і власне виділення кислоти. Для розвитку сфери застосування глютамінової кислоти слід розробити каталізатори селективних процесів відновлення (гідрування), циклізації тощо та нові продукти з неї.



Мікробну ферментацію гліцерину до 1,3-пропандіолу все більше застосовують в промисловості, що викликано зростаючими об'ємами гліцерину як побічного продукту виробництва біопалива. Мікроорганізми *Clostridium butyricum* переводять гліцерин у 1,3-пропандіол з молярним виходом до 72 % і концентрацією в реакційній масі до 6–7 %. Компанія "Дюпон" повідомила про наміри виробляти пропандіол ферментацією з глюкози та використовувати його як компонент для виробництва килимових виробів. Цей діол є при-

вабливим для виробництва поліефірних пластиків (політриметилентерефталат).

Фрост запропонував процес отримання бутантріолу ферментативним шляхом з D-ксилози, яка спеціально вирощеними мікроорганізмами перетворювалась на ксилонову кислоту і далі відновлювалась до бутантріолу:



Цей хімікат можна отримати і з арабінози. Бутантріол є речовиною для одержання його тринітрату – компонента ракетного палива, аналога нітрогліцерину.

Відомо, що низка мікроорганізмів – грибів і бактерій – продукує етилен і може бути застосована для виробництва з гідролізатів органічної біомаси. Послідовність ензиму, що виробляє етилен, була клонована в мікроорганізм *Escherichia coli* і показана значно підвищена специфічна активність такого мікроорганізму по виходу етилену з глюкози та гліцерину. Цікаво, що ензим з ціанобактерії *Synechococcus* sp. PCC7942 дає змогу синтезувати етилен з діоксиду вуглецю з виходом близько 6 % від засвоєного CO<sub>2</sub> [20].

Для всіх процесів ферментації характерно утворення продуктів відносно невисокої концентрації, але регулювання умов процесів і застосування мембранних методів розділення, в тому числі безперервних, робить перспективним промислове виробництво. Важливим є і те, що сучасна промислова біотехнологія вже має багатий досвід масштабного одержання низки продуктів, таких, як, наприклад, лимонна (0,5 млн т) або глютамінова кислоти. Безперервно розширюється застосування ферментативних технологій у виробництві фармацевтичних препаратів тощо.

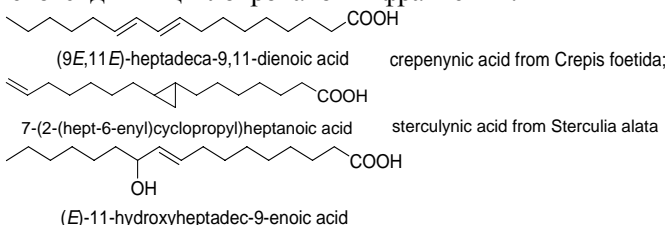
Нафтохімія та ферментативна переробка біомаси мають суттєві відмінності. Нафтогазову сировину легко сконцентрувати та доставити до місця переробки. Нафтопереробка здебільшого здійснюється з використанням безперервних процесів та апаратів великої потужності і веде до продукту **монофункціонального** характеру. На відміну від джерел нафти та газу біомаса, як правило, розпорошена, її треба не лише виростити, а й зібрати, сконцентрувати та доставити, зберігаючи необхідну якість. Зазвичай ферментативна переробка біомаси йде у розбавлених розчинах і потребує істотного збільшення продуктивності для досягнення конкурентоспроможності з нафтохімією. Однак ферментативна технологія веде до перетворень **багатофункціональних** речовин зі збереженням значної частини наявних функціональних груп; **висока стереоселективність** ферментативних процесів є найбільшою перевагою для синтезу спеціальних хімікатів і фармацевтичних препаратів. Ферментативні процеси реалізуються у водних розчинах і, як правило, за нормальних температур, що також важливо з позицій екологічних вимог – побічні продукти та відходи здебільшого є екологічно

прийнятними і легко біорозкладаються. Для вилучення корисних метаболітів з біомаси застосовують теж добре відпрацьовані технології – екстракцію, концентрування або інші процеси вилучення та подальшої очистки. У сучасній нафтохімії до 70 % енергії йде на розділення продуктів. Такі самі витрати енергії, очевидно, потрібні на виділення продуктів і у ферментативних процесах. Тому підвищення концентрації кінцевого продукту в реакційній масі ферментації є визначальним, що разом із застосуванням мембранних технологій та інших принципів вилучення дасть змогу істотно знизити енергетичні витрати та досягти потрібної економічної ефективності. Треба мати на увазі й те, що нафтохімічні технології вдосконалювались десятиліттями, а промислова масштабна хіміко-ферментативна технологія лише починає свій активний розвиток.

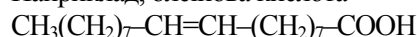
### Рослини як хімічні фабрики

Якщо в 1970-х роках у світі використовували 6 млн т олій для промислового, “нехарчового”, призначення, то ситуація в 2000 р. вже змінилася: понад 24 млн т з вироблених 98 млн т олій було використано на технічні цілі. Застосування олій нині головним чином зосереджено в напрямку виробництва біодизельного палива. Проте відомі й інші сфери застосування хімікатів, які отримують на базі олій – естерів ненасичених вищих жирних кислот.

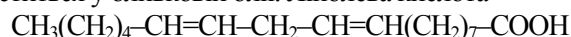
Вивчення складу олій насіння різних вищих рослин виявило в них понад 500 представників вищих жирних кислот, які відрізняються довжиною ланцюга, місцем і кількістю подвійних зв'язків, ацетиленових ланцюгів, наявністю гідроксигрупи, гетероциклічних фрагментів, епоксидних і циклопропанових фрагментів:



Наприклад, олеїнова кислота



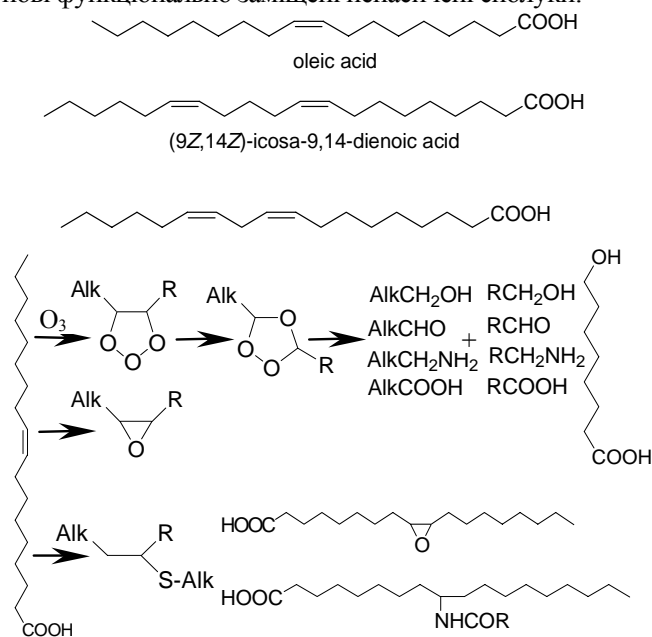
міститься у оливковій олії. Лінолева кислота



і ліноленова кислоти знайдені у значній кількості у лляній, кукурудзяній, соєвій та соняшниковій оліях. Перепоною для технічного використання є те, що олії – це суміш ефірів жирних кислот різної будови, а бажано мати переважно сполуку однієї будови. Суміші вищих жирних кислот важко розділяти, особливо у випадку близькості молекулярної будови компонентів. Прикладом високої однорідності є касторова олія з *Ricinus communis*, яка містить понад 80 % однієї жирної кислоти, що є вже прийнятним для хімічної промисловості. На початку 1990-х років були встановлені гени, що відповідають за експресію ензимів і забезпечують біосинтез олій. Почалися перші експерименти зі створення модифікованих рослин з підвищеним вмістом олій

як у цілому, так і за вмістом окремих компонентів.

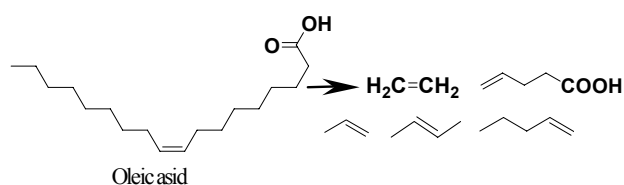
Ненасичені рослинні олії є і цінними вихідними хімікатами для отримання корисних хімічних продуктів. З них можна одержати епоксиди для пластифікаторів і зв'язуючі для полімерів, матеріали для адгезивів і полімери для медицини, здатні до біоруйнування. Наприклад, окиснення олеїнової кислоти веде до утворення епоксидів і дигідроксисполук. Окиснювальне розщеплення – озоноліз – проходить з деструкцією молекули з утворенням суміші альдегідів, спиртів і гідроксикислот. На першому етапі утворюється озонід, який далі можна перетворити у цінні продукти – діоли, альдегіди тощо, а якщо відновлення проводити за наявності аміаку та нікелю Ренея, то можна отримати аміни. Взаємодія ненасиченого зв'язку з нітрилами в умовах реакції Ріттера веде до утворення ациламідопохідних, а радикальні реакції з тіолами (сірководнем) дають продукти приєднання. З рицинолевої кислоти – основного компонента касторової олії – можна одержати себацінову кислоту, яка використовується у виробництві нейлону. Активно ведуться дослідження реакцій метатезису вищих жирних кислот, завдяки яким отримують нові функціонально заміщені ненасичені сполуки:



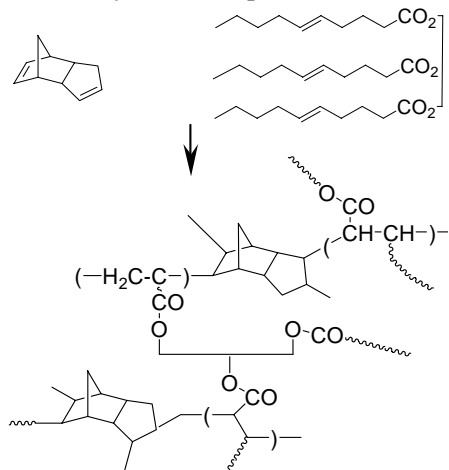
Перспективною сферою застосування хімікатів на базі олій є гідравлічні рідини, які використовують в численних машинах і механізмах. Втрати таких рідин, які зазвичай виробляються з нафтової сировини, досягають 60 % через розриви, нещільні з'єднання тощо, і спричиняють забруднення довкілля [22]. Тому є вкрай привабливим використання гідравлічних рідин, вироблених з природних олій і здатних до біорозкладання в навколишньому середовищі. Як засвідчує перший досвід використання, такі рідини, отримані з соєвої олії компанією “Agri-Lube”, за даними U.S. Agricultural Research Service (ARS), не поступаються і навіть переважають синтетичні рідини у показниках в'язкості, біорозкладання та низької займистості. Європейський ринок гідравлічних “біорідин”, за оцінками експертів,

буде зростати на 5–10 % щорічно, що стимулюється новими вимогами регулювання. ARS разом з компанією “Катепілер” розробив та протестував понад 50 зразків нових рідин з олій. Перевагою біорідин можуть бути і такі їх властивості, як відсутність потреби в антизадирних присадках і можливість використовувати суміші продуктів з олій різних культур, які будуть надавати бажану якість [23].

Як нещодавно продемонстровано [24], ненасичені естери рослинних жирних кислот можна окиснювати до олефінів та естерів ненасичених кислот. Важливо підкреслити, що завдяки екзотермічності каталітичної реакції процес не вимагає додаткової енергії. Як каталізатор реакції застосовано родій і церій на оксиді алюмінію. При співвідношенні C:O = 1,3 можна отримати етилен і суміш вищих олефінів C<sub>3</sub>–C<sub>5</sub>:

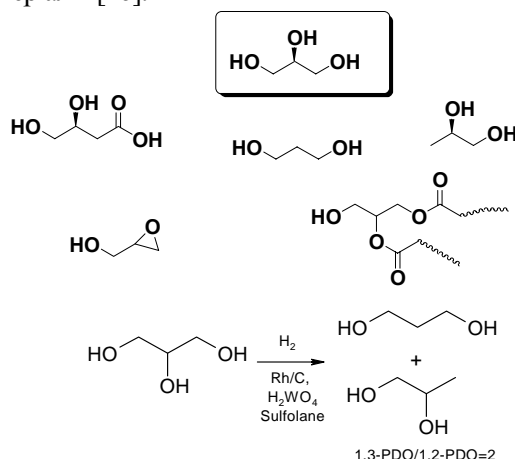


Р. Ларок використав катіонну полімеризацію соєвої олії зі стиरोлом, дивінілбензолом або дициклопентадієном і синтезував широке коло нових полімерів з властивостями від м'яких до жорстких каучуків. Дициклопентадієн виступає як зв'язка між ланцюгами тригліцериду, вміст якого в еластомері може складати до 85 % загальної маси. Подібні дослідження на базі метилового естеру олеїнової кислоти й акрилатних мономерів дали змогу в результаті вільно-радикальної полімеризації отримати низку композитів, адгезивів та еластомерів. Механічні властивості еластомерів були досягнуті добавками монтморилоніту, а механічні й термічні – модифікацією метилметакрилатом. Дослідники з Нідерландів синтезували 2-оксазолінові мономери з соєвої олії реакцією з етаноламіном і наступною циклізацією. Такий мономер полімеризується під дією мікрохвильового опромінення в “біополімер”. Інші дослідники використали реактивні групи целюлози для отримання композитів з полілактатом, які можуть бути застосованими як упаковка гарячої їжі та напоїв [25]:



Гліцерин також виступає як базовий хімікат, який одержують з біомаси ферментацією та переважно гідролізом олій в процесі отримання біодизеля. Так, у США близько 75 % виробництва гліцерину побудовано на біомасі. Незважаючи на досить широкі можливі шляхи його подальших перетворень, поки він має застосування головним чином для побутової хімії та косметики. Звичайно, що зниження цін на гліцерин і розширення його виробництва як побічного продукту при отриманні біодизеля викличе й розробку нових напрямів застосування гліцерину і як прямого, і як базового хімікату для виробництва інших потрібних хімікатів.

Як вже було сказано, з гліцерину вже сьогодні отримують пропандіол, а його інші перетворення можуть бути використані для виробництва різних конденсованих продуктів і карбонових кислот [15]. Гліцерин, як нещодавно знайдено, у водному розчині під час відновлення воднем над змішаним родій-оксидним каталізатором (Rh-CuO/ZnO) перетворюється на 1,2-пропандіол з селективністю 100 %. За наявності заліза в розчині сульфолану утворюється переважно 1,3-пропандіол. Таким чином, процеси відновлення гліцерину можна спрямовувати в напрямі отримання бажаного діолу, який потрібен для одержання поліефірних матеріалів [26]:



На початку 1970-х років об'єктом модифікації для застосування за різним призначенням і використання у пластиках став крохмаль. Виявилося, що співвідношення амілоза-амілопектин (основні складові крохмалю) і розмір гранул мають значний вплив на властивості полімерів з крохмалю. Встановлення послідовностей генів, що є відповідальними за біосинтез крохмалю, надає впевненості, що незабаром будуть створені трансгенні рослини, які вироблятимуть крохмаль з відповідними для використання у полімерах характеристиками. Наприклад, етери амілози за своїми механічними властивостями наближаються до поліетилену високої щільності. Якщо ціни на амілозу будуть близькими до цін на крохмаль, то полімери з етерів амілози можуть замінити поліетилен і полістирол у тих напрямках застосування, в яких потрібно біоруйнувати відходи. На базі крохмалю створено низку прищеплених композитів, які виявили чудову термостабільність разом зі змочуваністю [27].

Шляхи використання целюлози добре відомі. Нині у зв'язку з виробництвом спирту целюлоза знову привертає до себе увагу як масштабний хімікат з рослинної сировини. Використання біомаси для виробництва целюлозної пульпи потребує делігніфікації – розділення целюлози та лігніну. Окремі процеси вже відпрацьовані і знайшли застосування. Однак пошуки ефективніших методів не припиняються. Вилучений лігнін, який займає від 15 до 30 % біомаси лігноцелюлози, переважно йде на виробництво енергії для процесів подальшої переробки целюлози [17]. Нещодавно знайдено, що деревина і солома чудово розчиняються в іонних рідинах під тиском або мікрохвильовому опроміненні. Далі при додаванні води целюлоза висаджується з іонного розчину, а лігнін та інші органічні компоненти біомаси залишаються в ньому. Вилучена у такий спосіб целюлоза має найвищу чистоту порівняно з продуктом, одержаним іншими методами розділення, і подальша переробка її на етанол дає набагато більший вихід продукту [28]. За даними фірми BASF, іонні рідини дають змогу істотно зменшити кількість відходів у процесі вилучення целюлози з пульпи та ефективно відділити її від лігніну. Нещодавно було знайдено метод вилучення із зернової лузги (cornhusk) целюлози, яка має властивості, проміжні між бавовною і льном. За розрахунками, можна використати понад 9 млн т за рік таких целюлозних волокон для виробництва широкого кола промислових виробів, скоротити площі під бавовною та замінити частку синтетичних волокон, що виробляються нині з нафти [29].

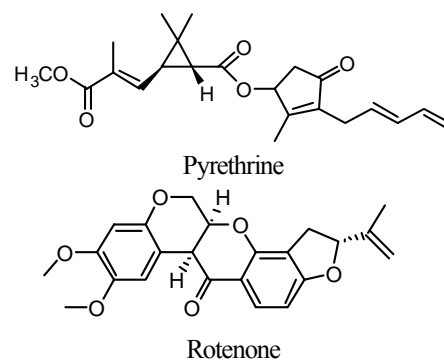
Біомаса також розглядається як найдоступніше джерело для виробництва водню. Низка процесів піролізу та риформінгу може бути застосована для виробництва водню з комунальних органічних відходів, відходів рослинництва та переробки деревини. Біологічні методи виробництва водню з біомаси мають перевагу над термолізом або хімічними методами за енергетичними показниками. Для отримання водню з біомаси розробляються біофотоліз води водоростями, фото-ферментація органічної сировини, а також поєднання послідовних темнових- та фотоферментативних процесів. Наприклад, гідроліз метилцелюлози під дією двох ензимів – целюлази та дегідрогенази глюкози – за наявності колоїдного платинового каталізатора та Mg-хлорофілу з водорості *Spilurina* дає змогу отримувати майже чистий водень (без домішок CO<sub>2</sub>). Побічний продукт – лише глюконова кислота. Переробка на водень низки відходів, що містять целюлозу і крохмаль, та відходів харчової промисловості вважається недорогим методом виробництва водню з одночасною утилізацією відходів [30].

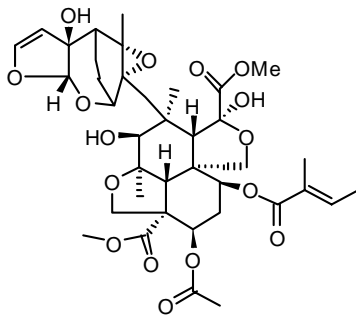
На заміну поліефірних волокон, що застосовують в будівництві, пропонуються “біокомпозити”, в яких використовують природні конопляні волокна (до 90 %) з термопластичним поліефірним зв'язуючим на основі модифікованих олій. Вони виявили істотно покращенні характеристики міцності порівняно з “безолійними” композитами [31].

Природні сполуки – амінокислоти – були зшиті з залишками вищих жирних кислот з олій і виявили властивості ПАР “сурфактантів”. Їх безперечною перевагою є те, що такі ПАР мають гідрофільні властивості і можуть біоруйнуватися в навколишньому середовищі [32].

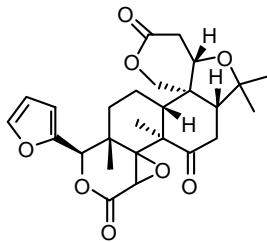
Рослини, як зазначено, є важливим джерелом вихідної сировини для деяких індустриальних масел, натурального каучуку, певних барвників, фармацевтичних препаратів тощо, які можна віднести до первинних або вторинних метаболітів життєвого циклу рослин [10]. На відміну від первинних метаболітів, які накопичуються у насінні або вегетативних органах рослин і становлять основний інтерес (олія, крохмаль, целюлоза тощо), вторинні метаболіти часто виконують екологічні функції для рослин – вони можуть бути атрактантами для запилення, регулюють стійкість до стресу, виступають як компоненти захисту проти мікроорганізмів, шкідників і рослин. Найпростішим методом отримання речовин з біомаси є екстракція, що надає можливість вилучити з біомаси корисні та потрібні метаболіти рослин. Часом дуже низькі концентрації потрібних речовин створюють певні технологічні проблеми, і вилучення вторинних метаболітів не завжди економічно привабливе. Проте вторинні метаболіти все більше привертають увагу як важлива низка “тонких хімікатів” – фармацевтичних препаратів, наприклад глікозидів, алкалоїдів, стероїдів, ароматичних речовин, харчових добавок і навіть пестицидів.

Давно відомі природні пестициди піретрини, які отримували екстракцією з квіток піретруму. У 1939 р. США імпортували близько 13,5 млн фунтів піретруму. У 1960-х роках були синтезовані стійкіші синтетичні аналоги, які витіснили природні пестициди і нині використовуються у значних обсягах. Однак бажання зменшити хімічне навантаження на природу знову привертає нашу увагу до природних речовин як засобів захисту рослин і врожаю. Якщо створити належну композицію з антиоксидантами та стабілізаторами, насамперед природного походження – таніном і гідрохіноном, й синергістами, то піретрини стають знову економічно, а головне екологічно привабливими пестицидами. На сьогодні споживається 25 тис. т за рік піретруму.





Azadirachtin



Limonin

Іншим перспективним класом природних сполук для контролю популяції шкідників є антифіданти – захисні речовини рослин, які пригнічують апетити комах, і речовини, що регулюють їх розвиток. Серед речовин першої групи найвідомішими є азадирахтин та інші лимоніди з різних рослин, які найбільше застосовуються в Індії. Їхня хімічна структура занадто складна для економічно виправданого промислового синтезу, але доступність природних джерел і ефективна екстракція з них лимонідів оцінюється економічно привабливо для їх масштабного виробництва. Тим більше, що низку лимонідів – лимонін, номілін та обакунон – можна отримати як побічні продукти під час переробки плодів цитрусових.

Отже ймовірно, що вже найближчими роками хімічне виробництво органічних матеріалів буде ґрунтуватися на трьох сировинних базах: вуглеводнях, вуглеводах і продуктах метаболізму рослин. Вуглеводні з нафти, газу або продуктів газифікації органічної сировини та вугілля (синтез-газ) залишатимуться основною сировиною для виробництва органічних хімікатів, розчинників і полімерних матеріалів. Водночас швидко зростатиме обсяг органічних хімікатів, що виробляються ферментативною технологією з біомаси з “додаванням” елементів традиційної технології (каталітичні та синтетичні додаткові процеси). Серед таких хімікатів будуть органічні кислоти, спирти та діоли, амінокислоти, розчинники, продукти тонкого органічного синтезу (спеціальні хімікати) тощо.

З біомаси рослин виділятимуть продукти метаболізму, перш за все первинного метаболізму, такі, як крохмаль, вищі жирні кислоти, гліцериди, білкові компоненти, вітаміни та деякі полімери (каучуки). Рослини будуть використовувати як джерело екоприйнятних пестицидів і барвників, лікарських засобів тощо. Увага до проблеми заміни нафтової сировини на біомасу зно-

ву привертає дослідників до активного подальшого пошуку нових продуктів технічного й побутового призначення з крохмалю та целюлози, жирних кислот і спиртів. Не виключено, що на ринок повернуться деякі “старі” продукти з целюлози, крохмалю і терпеноїдів, витіснені чисто синтетичними продуктами. Водночас поява на ринку доступних у значних обсягах хімікатів з біомаси буде важливим стимулом для розширення сфер їх застосування та створення нових проміжних і кінцевих продуктів.

Жива природа існує завдяки добре узгодженим процесам усталеності, взаємозв'язку та кругообігу речовини-енергії, що є найкращим втіленням принципів сталого розвитку. Поглиблення наших знань про біологічні процеси та використання багатих можливостей біосфери і є основою сталого розвитку людства.

1. World Agriculture – Towards 2015–2030. An FAO Perspective. FAO files.

2. Global Biogeochem. Cycles, 2005, **19** (10), 2471.

3. M. Parikka, *Biomass Bioenergy*, 2004, **27**, 613.

4. R.D. Perlack, L.L. Wright, A.F. Turhollow, R.L. Graham, B.J. Stokes, D.C. Erebach, *Biomass as Feedstock for a Bioenergy and Bioproducts Industry: The Technical Feasibility of a Billion-Ton Annual Supply* (U.S. Department of Energy and U.S. Department of Agriculture, April 2005. Tech. Rep. ORNL/TM-2006/66, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, 2005). [http://feedstockreview.ornl.gov/pdf/billion\\_ton\\_vision.pdf](http://feedstockreview.ornl.gov/pdf/billion_ton_vision.pdf).

5. World Agriculture – Towards 2015–2030. An FAO perspective. Prospects for aggregate agriculture and major commodity groups. Chapter 3.pdf.

6. World Agriculture – Towards 2015–2030. An FAO perspective... FAO. Forestry.pdf.

7. Morrison D.R.O. *World Energy and Climate in the Next Century*, Hawaii University, April 1998,

8. Biomass as Feedstock for a Bioenergy and Bioproducts Industry: The Technical Feasibility of a Billion-Ton Annual Supply. ORNL, 2005.

9. Lax. Jute, Wikipedia – the free encyclopedia.

10. Balandrin M.F., Klocke J.A., Wurtele E.S., Bollinger W.H., *Natural plant chemicals: Sources of industrial and medicinal materials*, Science, 1985, **228**: 1154.

11. Koonin S.E., *Science*, 2006, **311**, 435.

12. *Chemistry & Engineering News*, 2005, July 11, 67.

13. *Chemistry & Engineering News*, 2006, Jan. 9, 20–23.

14. Somerville C.R., Bonetta D., *Plant Physiol*, 2001, **125**, 168–171.

15. *Top Value Added Chemicals From Biomass*, Vol. 1. Ed. by T. Werpy, G. Petersen, PNNL NREL, 2004, <http://www.osti.gov/bridge> ;

[www.eere.energy.gov/biomass/pdfs/35523.pdf](http://www.eere.energy.gov/biomass/pdfs/35523.pdf)

16. Elliott D.C., *Encyclopedia of Energy. Chemicals from Biomass*. Battelle Pacific Northwest Division, 2003.

17. Ragauskas A.J., Williams C.K., Davison B.H., Britovsek G., Cairney J., Eckert C.A., Frederick W.J., Hallett J.P., Leak D.J., Liotta C.L., Mielenz J.R., Murphy R., Templer R., Tschaplinski T., *Science*, 2006, **311**, 484.
18. Huber G.W., Chheda J.N., Barrett C.J., Dumesic J.A., *Ibid.*, 2005, **308**, 1446.
19. Huber G.W., Shabaker J.W., Dumesic J.A., *Ibid.*, 2003, **300**, 2075.
20. Danner H., Braun R., *Chem. Soc. Rev.*, 1999, **28**, 395–405.
21. Carnes K., *Tribology & Lubrication Technol.*, 2004, **60** (9), 32–40.
22. McGuire N., *Chemistry & Engineering News*, 2004, November 22.
23. Schmidt L.D., Subramanian R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **44**, 302; Jacoby M., *Chemistry & Engineering News*, 2005, **1**, 10.
24. Chaminand J., Djakovitch L., Gallezot P., Marion P., Pinel C., Rosier C., *Green Chem.*, 2004, **6**, 359–361.
25. Milkowski K., Clark J.H., Doi S., *Green Chem.*, 2004, **6**, 189–190.
26. Zhu S., Wu Y., Chen Q., Yu Z., Wang C., Jin S., Ding Y., Wu G., *Green Chem.*, 2006, **8**, 325–327.
27. Reddy N., Yang Y., *Green Chem.*, 2005, **7**, 190–195.
28. Himeshima N., Amao Y., *Ibid.*, 2005, **7**, 742–746.
29. Mehta G., Mohanty A.K., Misra M., Drzal L.T., *Ibid.*, 2004, **6**, 254–258.
30. Moron C., Pinazo A., Perez L., Clapus P., Angelet M., Garcia T., Vinardell P., Infante R., *Ibid.*, 2004, **6**, 233–240.

Надійшла до редакції 16.03.2007 р.

## Биомасса – потенциал сырья для химической индустрии

*В.П. Кухарь*

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,  
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 573-25-52*

Биомасса растений является постоянно возобновляемым сырьевым источником для химической промышленности. В обзоре рассмотрены возможности использования биомассы для производства базовых органических химикатов и основные технологические направления ее переработки. Большинство процессов основано на использовании целлюлозы и углеводов, которые путем химических превращений либо ферментативными технологиями превращаются в конечные продукты. Некоторые процессы уже используются в промышленных масштабах, сфера их применения постоянно расширяется. Ряд химических продуктов можно непосредственно извлекать из растений, в том числе и из генетически модифицированных видов. Успехи химической технологии и биотехнологии делают возможным замену до 50–70 % нефтехимического сырья на биомассу, что создает базу для устойчивого развития химической промышленности органических материалов.

## Biomass – potential feedstock for chemical industry

*V.P. Kukhar*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS of Ukraine,  
1, Murmanska Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax.: (044) 573-25-52*

Plant biomass is renewable feedstock for chemical industry. The review is devoted to a scope of biomass use in production of basic organic chemicals and main technological methods of biomass processing. The processes are mainly based on cellulose and carbohydrates use that are transformed into final products by chemical procedures or fermentation technologies. Whole members of such processes have already been applied in industry and the utilization area is constantly enlarging. Some chemical products can be isolated directly from plants including genetically modified species. Progress of chemical technology and biotechnology enables to substitute about 50–70 % of oil feedstock by biomass creating the basis for sustainable development of organic chemical industry.