

Г. КОВТУН

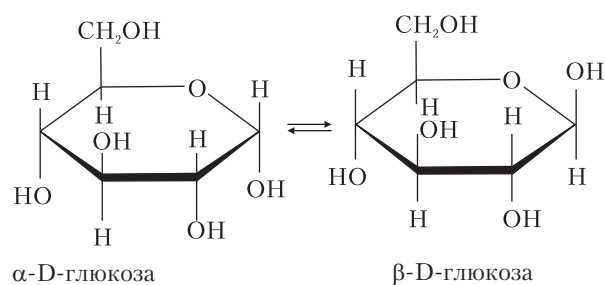
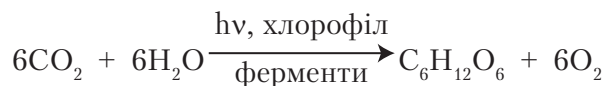
УНІВЕРСАЛЬНЕ ПАЛИВО

Світові запаси органічної сировини, представлена нафтою, природним газом та вугіллям, справді величезні, але рано чи пізно їх буде вичерпано. До того ж нині плата за імпорتنі енергоносії, ціни на які стрімко зростають, може стати непосильним тягарем для економіки енергозалежних країн. Тому для України, яка належить саме до таких країн, нові джерела енергозабезпечення мають, без будь-якого перебільшення, життєво важливе значення.

ЗВІДКИ З'ЯВЛЯЄТЬСЯ ЕНЕРГІЯ
В ЖИВІЙ ПРИРОДІ?

Сьогодні багато говорять про необхідність активізувати пошук альтернативних джерел енергії та можливих заміників вуглеводневої сировини [1–6]. Результати цього пошуку можуть виявитися вражаючими. Наприклад, дослідження показують, що енергоспоживання в біоценозі перевищує (щонайменше в тисячу разів) енергію, яку споживає людство, спалюючи природні енергоносії (нафту, газ, торф, вугілля тощо). При цьому не тільки окремі живі організми, але й біоценоз у цілому перебувають у глобальному балансі з природою [7].

Первинним джерелом енергії у живому світі є Сонце. Поглинання квантів світла ($h\nu$) здійснюється під час фотосинтезу, у результаті якого утворюється глюкоза $C_6H_{12}O_6$, точніше так звані альфа- і бета-форми D-глюкози:

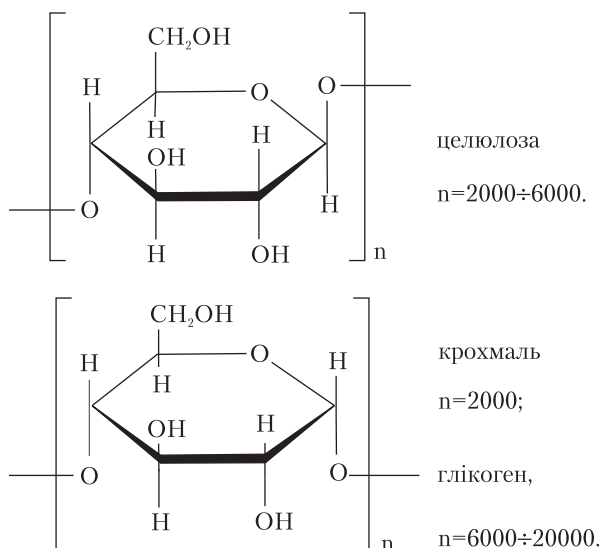


Ось вони-то і є універсальним біологічним паливом.

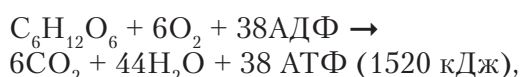
Природа мудро передбачила ще й можливість завчасного і тривалого зберігання отриманого під час фотосинтезу палива: глюкоза за допомогою біологічних каталізаторів (ферментів) перетворюється на її універсальні складники — високомолекулярні глюкозогени $[-C_6H_{10}O_6-]_n$: у рослинах — на крохмаль (полімер альфа-глюкози) і целюлозу

© КОВТУН Григорій Олександрович. Член-кореспондент НАН України. Заступник директора Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України (Київ). 2007.

(полімер бета-глюкози); в організмі тварин і людей — на глікоген (полімер альфа-глюкози).



Відповідно до сучасних поглядів, утилізація енергії, що зберігається в глюкозі, здійснюється в добре вивчених нині ферментативних процесах [7]. У результаті цих процесів з однієї молекули глюкози утворюється 38 високоенергетичних молекул так званого нуклеотиду АТФ (аденозинтрифосфорної кислоти) — універсального енергетичного джерела або «єдиної енергетичної валюти» для всіх біохімічних процесів, що відбуваються в живих системах:



де АДФ — аденозиндифосфорна кислота.

Тож енергію цих молекул постійно й споживають організми. Так, за добу організм пересічної людини виробляє близько 40 кг молекул АТФ [7].

У техногенній цивілізації споживання первинних джерел енергії (нафти, газу, вугілля тощо) відбувається за рахунок їхнього спалювання (при високих температурах і з контролем тільки глобальних параметрів, якот: тиск у камері згоряння чи камері двигуна внутрішнього згоряння, температура пальної

суміші, маса суміші тощо) з одночасним викидом шкідливих газів у атмосферу [6].

ПЕРСПЕКТИВНА І ПЛІДНА ІДЕЯ НАУКОВЦІВ

Суть її в одержанні, зберіганні та використанні (утилізації) енергії аналогічно до того, як це відбувається протягом мільйонів років у живій природі. Тобто з використанням уже існуючих і ефективних каталітичних біохімічних механізмів та їхніх моделей:

1. Одержання глюкози за допомогою фотосинтезу (на земній кулі рослини чи фітопланктон виробляють 4–8 тисяч тонн глюкози щосекунди [7]).

2. Перетворення глюкози у форми, що здатні зберігатися тривалий час і зручні для транспортування. Зрозуміло, що такими формами можуть бути похідні глюкози — глікоген, крохмаль чи целюлоза.

3. Перетворення хімічної енергії глюкози та її високомолекулярних форм, наприклад, у механічну й електричну енергії.

Насамперед відзначимо, що стадії 1 і 2 не є проблематичними. Масове виробництво глюкози, глікогену та крохмалю (сотні мільйонів тонн), а також їх транспортування в рідкому й твердому стані можна налагодити за кілька років за умови наявності попиту і достатнього фінансування.

Стадія 3 значно важча. Бо ж створення «перетворювача» хімічної енергії глюкози в механічну — альтернативного м'яза — перебуває ще на початковому етапі наукових досліджень. А ось роботи зі створення біопаливних елементів для одержання електроенергії з глюкози та її похідних більш активізовані. Дослідження такого роду здійснює чимало дослідницьких центрів світу, отримуючи чи не менше фінансування, ніж нині модні нанотехнологічні дослідження.

В Інституті біоорганічної хімії та нафтохімії НАНУ розроблено діючі зразки низькотемпературних паливних елементів (ПЕ) для одержання електроенергії з використанням як палива [5]: глюкози, водорозчинного крохмалю та його продуктів бактеріального бродіння (біоспирти фракцій C_2C_4), про-

дуктів гідролізу целюлози, глікогену, арабінози, ксилози, аскорбінової кислоти тощо. Важливо, що як електроліт у цих ПЕ використовують відомий усім фізіологічний розчин або ж його близький аналог — морську воду, а як окисник — кисень повітря. Катализатори — кластери та нанокластери перехідних металів (залізо, золото, паладій, платина, мідь, молібден тощо), аналоги активних центрів природних ферментів. Деякі з цих розробок мають міжнародні та вітчизняні патенти. Уже сьогодні фахівці Інституту мають ефективну модель низькотемпературного ПЕ на основі фізіологічних розчинів глюкози, мурашиної кислоти та бактерій *Aeromonas formicans* (бактеріальний ПЕ), глюкози та деяких простих ферментів, що відкриває нові можливості в створенні перспективних біопаливних елементів для потреб альтернативної енергетики.

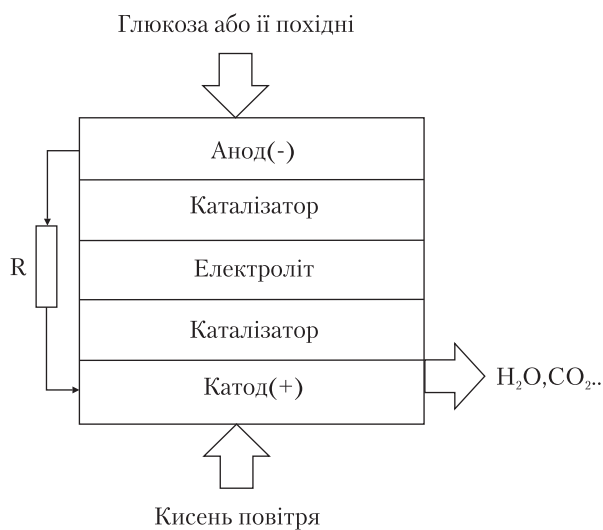


Схема комірки паливного елемента

БІЛА ХІМІЯ — АЛЬТЕРНАТИВА ТРАДИЦІЙНОЇ

Зрозуміло, що є безліч інших потенційних додатків, кожен із яких може стати особливою галуззю альтернативної промисловості. Інакше кажучи, такою галуззю, що заснована на природній глюкозі та її доступних похідних. Наведемо тільки один приклад — альтернативна органічна хімія та нафтохімія. У низці публікацій ми й інші ав-

тори її назвали «білою хімією» (звісно, що за кольором вихідних реагентів: глюкози, глікогену, крохмалю, целюлози)[4]. Звернімо увагу на те, що є ще й «зелена хімія» (Green chemistry). Але тут фахівці мають на увазі будь-які вдосконалення хімічних процесів, що захищають навколишнє середовище: землю, повітря, водний басейн тощо [8].

Безумовний лідер у розвитку білої хімії — США [1, 6]. У 2001 р. там було прийнято першу Національну програму, відповідно до якої американці планують до 2025 р. перевести 25% хімічної промисловості на повнлювану рослинну сировину (до речі, фотосинтез біосфери дає 180–200 млрд тонн рослинної біомаси щорічно). Це означає, що чверть хімічних продуктів вони будуть виробляти в основному з глюкози та її високомолекулярних сполук, одержуваних методом ферментативного гідролізу рослинної біомаси. Інші 75%, як і раніше, планують одержувати з нафти, газу та вугілля. Головна ідея Програми — використовувати для виробництва палива, мастил, усіляких матеріалів і хімічних реагентів солому, бадилля кукурудзи та інші відходи сільського господарства. Перетворити їх у легко засвоювану мікробами глюкозу важко тому, що основний вуглевод рослин — це целюлоза. Вона пов'язана з лігніном та геміцелюлозами в складний тривимірний комплекс. Тому одне з ключових завдань Програми — розробити способи декомпозиції лігноцелюлози, тобто розщеплення цього природного комплексу на складові частини. Потім целюлозу та геміцелюлозу вже можна гідролізувати до глюкози за допомогою ферментів, зокрема целюлаз. Біотехнології для цього вже розроблено. Однак вартість ферментів поки що залишається високою. Знизити її — ще одне важливе завдання Програми. Зазначимо, що в ній конкретну номенклатуру матеріалів і хімічних речовин не регламентовано. Це вже справа хімічних і біотехнологічних компаній. Американці виділили, за нашими підрахунками, просто величезні кошти заради наукових досліджень із цієї Програми. Так, на створення техноло-

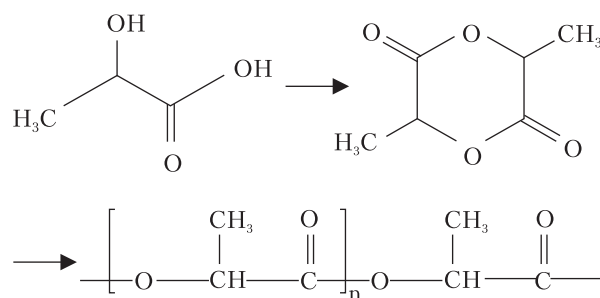
гій, що знижують ціну ферментів — целюлаз, виділено два гранти (обсягом 15 і 17 млн доларів) двом відомим компаніям: данській «Novo Nordisk» і американській «Genencore». Ці фірми до кінця 2003 р. здешевили целюлази в 12 разів. Після цього американський уряд надав їм нові гранти по 15 млн доларів. Тепер очікують, що до 2007—2008 рр. ціна целюлаз знизиться в 20 разів.

У рамках тієї ж Програми в США будують нові заводи з виробництва паливного біоетанолу з кукурудзяного крохмалю. Незабаром це дозволить подвоїти виробництво біоспирту. Якщо нині його виробляють на рівні 8 млн т на рік, то до 2010 року вироблятимуть 16 млн т.

Зауважимо, що виробництво біоетанолу з крохмалю не найкращий спосіб. Доцільніше виробляти його з тих же рослинних відходів. Тож нова технологія, яку розробляють у США, має на меті декомпозицію лігноцелюлози та наступне ферментативне перетворення її до глюкози. Це повинно бути дешевшим і екологічно чистішим виробництвом, порівняно з традиційним, для гідролісної промисловості. У Канаді вже запрацював побудований дослідний цех. Він виробляє із соломи приблизно 2 т паливного біоетанолу за добу.

Ще одна важлива хімічна речовина, якою цікавляться «білі хіміки», — це молочна кислота. Технологічний процес її одержання відносно простий: кукурудзяний крохмаль перетворюється на так званий глюкозний сироп. Власне ферментація, тобто одержання кислоти, відбувається у величезних стерильних апаратах, де перебувають мікроби, вода, мінеральні солі й куди подають глюкозний сироп. Через добу закінчується синтез молочної кислоти. Відходи — мікробна біомаса та культуральна рідина. Їх частково зневоднюють. Тверді відходи передають на корм тваринам, а рідкі використовують як добрива. Перший такий завод у США почав працювати на повну потужність у 2001 р. Він дає 140 тис. тонн молочної кислоти. У 2002 р. 70 тис. тонн цієї кислоти переробили

каталітичним способом у цінний біодеградуювальний полімер полілактат:



Зараз завершується будівництво другої черги заводу потужністю 500 тис. тонн/рік молочної кислоти. Звернімо увагу, що до 2001 р. в усьому світі виробляли лише 60 тис. тонн цієї кислоти на рік.

За допомогою білої хімії синтезують й інші речовини — вихідну сировину для органічної хімії та нафтохімії. Сьогодні вже відомі оригінальні схеми, за якими 12 основних (базових) хімічних реагентів можуть бути вироблені з глюкози та інших цукрів біомаси [1]: аспарагінова, молочна, глюкова, 2,5-фурандикарбонова, ітаконова, бурштинова (янтарна), левулінова та глютамінова кислоти, гліцерин, ксиліт, сорбіт та гідроксибутиролактон. Розроблено шляхи (своєрідні «дорожні карти») промислового використання цих базових хімікатів для одержання цінної органічної продукції для потреб різних галузей народного господарства (палив, мастил, полімерних матеріалів, хімічних реагентів тощо).

Важливо те, що традиційні хіміки не цураються білої хімії. Навпаки, самі ж її й розвивають. Наприклад, потужний завод молочної кислоти побудували фахівці хімічної компанії «Dow Chemical».

Біла хімія розвивається в багатьох країнах. Дуже важливе значення тут має вартість вихідної сировини. Тому заводи будують у Таїланді, Бразилії, тобто там, де дешева вихідна сировина.

В Україні справи йдуть гірше. Втішно, що за останні 3—4 роки за державного та комерційного складників активізувалися

відомі з-поміж фахівців дослідницькі роботи з проблем біоетанолу (спиртові добавки до бензинів та дизельного пального). У другому півріччі 2007 р. стартувала Цільова комплексна програма наукових досліджень «Біомаса як паливна сировина («Біопаливо»)» НАН України.

«У концепції цієї програми передбачено дослідження з таких важливих напрямів, як удосконалення технологій отримання паливного біоетанолу, створення комплексних технологій використання біосировини для отримання біопалива, отримання низки відомих або перспективних органічних хімікатів (молочна кислота, полілактат, гідроксимасляна та глютамінова кислоти тощо). Програма дасть змогу нашим науковцям зробити свій внесок у розв'язання цієї глобальної проблеми. Крім того, вона дозволить об'єднати й скоординувати дослідження, які здійснюють фахівці різних наукових напрямів (хіміки, генетики, мікробіологи та ін.)», — відзначає керівник програми, заступник директора Інституту клітинної біології і генетичної інженерії НАН України академік Ярослав Блюм.

Є й інші цікаві наукові розробки в академічних та університетських лабораторіях. Але побудувати сучасний біотехнологічний завод ми не зможемо, бо в нас немає таких потужних хімічних фірм, як «Dow Chemical». Цим могли б зацікавитися нафтові, газові або ж енергетичні компанії, які зараз акумулюють величезні кошти.

Можна було б розвивати цю галузь і за іншим сценарієм. Наприклад, створити умови для роботи великих закордонних фірм. Вони могли б відкрити заводи для одержання глюкозних сиропів із зерна та поновлювальної рослинної маси. Інакше кажучи, хотілося б бачити скоординовані зусилля наших енергетичних гігантів, уряду та науковців щодо розвитку білої хімії. Але ця мрія поки що залишається мрією, тому що в Україні деградує і звичайна хімія, і мікробіологія, і генетика, і сільське господарство — майже все, крім експорту сировини.

Озираючись, у нас багато прісної води, зерна, соломи, деревини, які можна переробляти на глюкозу та її похідні. І енергетика поки що в нас дешевша, ніж у Європі та США, й науковий потенціал зберігся, а отже, є всі підстави для успішного розвитку білої хімії.

Не вистачає тільки бажання та політичної волі нашої влади. А ще важливо й те, що ми не розуміємо: успіх економіки й добробут суспільства зможуть забезпечити дешеві, нові ресурсозберігальні технології, що не завдадуть шкоди навколишньому середовищу. І тут білій хімії (альтернативі сучасної), певно, рівних немає.

1. *Кухарь В.П.* Биоресурсы — потенциальное сырье для промышленного органического синтеза // Катализ и нефтехимия. — 2007. — Вып. 15. — С.1—15.
2. *Ковтун Г.О.* Альтернатива нефтепродуктам // Вісник НАН України. — 2005 — №12. — С. 51—55.
3. *Ковтун Г.О.* Альтернативні моторні палива // Вісник НАН України. — 2005. — №2. — С. 19—23.
4. *Ковтун Г.О.* Від метану — до гелію // Вісник НАН України. — 2006. — № 8. — С. 23—26.
5. *Ковтун Г.О., Полушкін Е.* Паливний елемент — основа водневої енергетики // Вісник НАН України. — 2006. — № 3. — С. 78—81; Перспективи водневої енергетики // Там само. — 2007. — № 4. — С. 12—18.
6. *Степанов А.В., Ковтун Г.А., Матусевич Г.Г.* Ресурсосбережение и энергохимическое использование нефти. — К.: Наукова думка, 2007. — 182 с.
7. *Harris R.A.* Glycolysis, Overview // Encyclopedia of Biological Chemistry. 2004. — Volume 2. — USA: Elsevier Inc. — P. 266—271.
8. «Зеленая» химия и современные технологии / *Походенко В.Д., Павлицук В.В.* // Теорет. и эксперим. химия. — 2002. — Т. 38. — № 2. — С. 67—83.

Г. Ковтун

УНІВЕРСАЛЬНЕ ПАЛИВО

Резюме

Глюкоза та її високомолекулярні похідні (глікоген, крохмаль, целюлоза) — універсальне біологічне паливо. Наведено приклади використання глікогенів як альтернативної сировини для сучасної хімії.

Г. Ковтун

UNIVERSAL FUEL

Summary

Glucose and its high molecular derivatives (glycogen, starch, cellulose) is universal biological fuel. The examples of glycogen use as alternative raw material for modern chemistry are presented.