

БІОРЕСУРСИ — ПОТЕНЦІЙНА СИРОВИНА ДЛЯ ПРОМИСЛОВОГО ОРГАНІЧНОГО СИНТЕЗУ



В. П. КУХАР

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, Київ

E-mail: kukhar@bpci.kiev.ua

Біомаса рослин є постійно відновлюваним джерелом сировини для хімічної промисловості. В огляді викладено можливості використання біомаси у виробництві базових органічних хімікатів та головні технологічні напрямки її перероблення. Більшість процесів побудовано на використанні целюлози та вуглеводів, які хімічним шляхом або ферментативними технологіями перетворюються на кінцеві продукти. Низка таких процесів уже використовується у промислових масштабах, і сфера застосування їх постійно зростає. Ряд хімічних продуктів можна безпосередньо вилучати з рослин, у 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.

Ключові слова: біомаса, ферменти, органічні хімікати, цукри, целюлоза, природні сполуки.

Технічна революція у другій половині минулого століття, значні ресурси нафти та природного газу перетворили наш світ на «синтетичне» та «енергозалежне» суспільство. Синтетичні матеріали — численні пластмаси, волокна, барвники, масла та розчинники, які можна було з порівняно меншими витратами одержати з природного газу та нафти у великих обсягах, швидко витіснили й майже повністю замінили природні продукти з рослинного світу, якими послуговувалися протягом століть. Безперечно, людство одержало нові матеріали з принципово новими корисними властивостями, яких потребують нова техніка та нова технологія, і вже не може відмовитись від їх використання. Більше того, процес пошуку та створення нових матеріалів буде й далі розвиватися — без цього прогрес людства вже неможливо уявити.

Однак реалії сучасності — обмеженість енергетичних ресурсів і швидкозростаючі потреби в них, безперервне зростання цін на нафту та газ (не важко передбачити, що ця тенденція залишатиметься незмінною), збільшення концентрації CO₂ в атмосфері

й багато інших проблем та викликів, які постали перед людством і створюють загрозу майбутньому, вимагають переглянути існуючу практику використання ресурсів планети [1]. Ресурсна обмеженість змушує знову повернутися до відновлювальних джерел, нових та старих, які можуть слугувати людству для сталого і раціонального задоволення потреб в енергії та матеріалах. Потенціал рослинного світу не лише далеко не вичерпаний, а навпаки, — з урахуванням вже існуючих досягнень біотехнології та прискореного розвитку хімії та біології — тільки відкриває свої можливості постійно генерувати потрібну для суспільства сировину. Безперечно, доступність, ціни та властивості продуктів з відновлювальних джерел мають бути конкурентоспроможними у порівнянні із синтетичними продуктами перероблення нафти та газу.

Біоресурсний потенціал Землі

Істотна перевага біомаси в тому, що вона є ключовим елементом природного кругообігу вуглецю та кисню. Продукти з рослин-

ної сировини та їхні відходи є «рідними» для біосфери, вони легко асимілюються природними екосистемами. На відміну від синтетичних, речовини природного походження здебільшого толерантні для теплокровних і комфортно сприймаються живими істотами та людиною. Безперервний процес руйнування й відтворення рослинної біомаси створює ту постійну сировинну базу, яка потрібна для сталого розвитку суспільства.

Окрім «виробництва» продуктів харчування, флора й тепер є важливим джерелом цінної сировини для промисловості. Так, промисловість не може відмовитись від виробництва натурального каучуку, обсяг якого становить близько 9 млн. т на рік і досягає 40% у споживанні разом синтетичного та природного каучуку [2]. Головним споживачем натурального каучуку є автомобільна індустрія, а співвідношення між потребами в натуральному та синтетичному каучуках визначається вимогами до якості готових виробів. Зростання вантажних автоперевезень зумовило підвищення попиту на радіальні шини з високим вмістом натурального каучуку. Безумовно, зростання цін на нафту та газ буде додатковим стимулом для подальшого зростання попиту на натуральний каучук і збільшення його частки в загальному виробництві та споживанні. Можна очікувати навіть відновлення виробництва з біоетанолу бутадієну та синтетичних каучуків на його основі, яке існувало в минулому столітті. Тобто, у загальному виробництві частка таких каучуків рослинного походження може стати домінуючою.

Загальні розрахунки свідчать, що «зелений світ» Землі може бути достатньо продуктивним для задоволення потреб людства у продуктах харчування та постачанні сировини для хімічної промисловості замість нафтової. Загальна площа земель, що їх залучено для сільськогосподарського виробництва, — понад 1,5 млрд. га, або 11% твердої поверхні Землі [3]. Продуктивність орної землі в середніх широтах та субтропіках становить від 8 до 22 Мг/га на рік. Якщо взяти за консервативну середню оцінку 10 Мг/га на рік [4], то можна мати щорічно до 15 млрд. т біомаси тільки з аграрного сектору. До цього слід додати щорічну продуктивність біомаси лісів та фітобіоти океану.

Головне завдання сільського господарства полягає у виробництві продуктів харчування. В усьому світі в 2004 р. було зібрано понад 2 млрд. т зернових культур. За прогнозом Організації ООН з питань продовольства та сільського господарства (ФАО), у 2010 р.

очікується збільшення виробництва зернових культур до 2 840 млн. т, з яких для харчування буде використано 2 406 млн. т [2]. У 2004 р. було зібрано понад 17,7 млн. т насіння соняшнику, понад 200 млн. т соєвих бобів, 46 млн. т насіння ріпаку та 57 млн. т кокосових горіхів. Загалом олії з насіння в 2000 р. було вироблено понад 100 млн. т, цукру — 173 млн. т. Сухі залишки рослин та відходи перероблення більш ніж удвічі перевищують обсяг продуктів споживання.

Таким чином, порівнюючи зазначену вище продуктивність орних земель, виробництво і потреби споживання головних продуктів харчування, можна говорити про значні перспективи використання біомаси (з урахуванням сухих залишків та багаторічних рослин) як сировини для промисловості та біопалива без скорочення обсягів виробництва продуктів харчування, навіть зважаючи на зростання населення Землі та нагальні завдання щодо вирішення проблеми голоду.

Іншим важливим джерелом біомаси є ліси, які займають близько 30% загальної земельної площі на планеті. Біоресурси лісу витрачаються переважно як паливо та на виробництво продукції з деревини. У балансі енергетичного споживання людства дрова становлять близько 500 млн. т умовного палива, використання іншої біомаси — рослинних залишків, соломи тощо — дає ще 700 млн. т [5]. Окрім того, у 2000 році було вироблено 171 млн. т целюлозної пульпи та 323 млн. т паперових виробів [2]. За оцінками спеціалістів, ліси США щорічно можуть дати приблизно 386 млн. т сухої біомаси. Сільське господарство США є джерелом майже 1 млрд. т сухої біомаси, з яких 428 млн. т — сухі відходи землеробства та 377 млн. т — залишки багаторічних рослин. Вважається, що існуюча технологія дає змогу зібрати до 75% сухої біомаси рослин [4].

Численні рослини дають «пряму» промислову сировину, передусім волокна. Бавовна є одним з найстаріших природних матеріалів, який людина використовує понад 12 тисячоліть. У 2002 році бавовну вирощували на площі 330 000 км² у «теплому поясі» земної кулі в обсязі 21 млн. т. Льон використовується людиною заради волокна та олії понад 5 000 років. Лляна олія є одним із найдавніших продуктів і має високий вміст омега-3-ліноленової кислоти, яку дедалі ширше застосовують як цінну харчову домішку. Іншим найдешевшим волокном є джут — продукт луб'яних культур двох видів роду *Corchorus* — *C. olitorius* L. та *C. capsularis* L., який посідає друге місце

після бавовни за обсягом виробництва та сферами застосування. За багатьма параметрами природні волокна з названих рослин не поступаються синтетичним матеріалам, а їхні відходи біоруйнуються. Виробництво рослинних волокон суттєво зменшилось після наступу синтетичних матеріалів, програвши в той період у цінах. Але зараз вони можуть знову стати корисними і вигідними ресурсами сировини для виготовлення оздоблювальних матеріалів, напівсинтетичних композитів тощо [6].

Перспективність біомаси рослин як сировини пов'язують також із сучасними можливостями генетичної інженерії та біотехнології. Для забезпечення потреб людства необхідно й можливо створити такі сорти рослин, вміст корисних речовин в яких відповідал би економічно прийнятним параметрам для подальшого використання як сировини для хімічної промисловості. Особливу увагу як довготривале джерело сировини привертають багаторічні рослини. Інше завдання — це збільшення приросту біомаси вдвічі порівняно із сучасним обсягом за рахунок підвищення продуктивності фотосинтезу. В середньому процес фотосинтезу рослин поглинає близько 2% енергії світла для росту біомаси, але є передумови підвищити ефективність процесу за рахунок генів ціанобактерій, збільшити поглинання CO₂ та відповідно додатково наростити біомасу. Існують також інші перспективні ідеї щодо збільшення накопичування біомаси, у тому числі — активізація генів рослин, які забезпечують стійкість до стресових умов або зменшують співвідношення лігніну та целюлози. У деяких випадках, за умов економічної доцільності, можливе регулювання біосинтезу вторинних метаболітів, які становлять промисловий інтерес.

Біопаливо

Швидкозростаючі потреби в енергії, ресурсні проблеми та забруднення атмосфери продуктами згоряння знову привернули увагу різних держав до відновлювальних джерел енергії — вітру, сонця та біопалива. Перше і найпростіше бажання — замінити нафтове паливо паливом рослинного походження — біопаливом. Йдеться насамперед про етанол із біомаси та естери ненасичених вищих кислот із рослинних олій — так званий біодизель. Тема біопалива широка, і в цьому огляді ми тільки стисло окреслимо сучасні тенденції.

Зараз у світі в загальному обсязі палива для транспорту використовується близько

2% біопалива, одержаного з біомаси, а збільшення його частки стримувалося помірними цінами на нафту. З подвоєнням цін на нафту за останні роки біопаливо стає економічно конкурентоспроможним із нафтопродуктами і привабливим для «ненафтових» країн. Так, країни Європейського Союзу, США та Індія планують у найближчі 5 років збільшити частку біопалива до 5% і вище. Розрахунки свідчать, що майже 30% загальної потреби в паливі може бути замінено біопаливом без впливу на зменшення виробництва продуктів харчування [7]. Вирішення цього багатопланового завдання потребує об'єднаних зусиль біологів, агрономів, хіміків, технологів та економістів. Швидко зростає інтерес до «паливного» етанолу, одержаного з біомаси відходів. Активно вивчається процес перероблення органічних та побутових відходів на синтез-газ, який далі йде на синтез вуглеводнів та етанолу.

Базові органічні хімікати

Виробництво базових (основних) органічних хімікатів за останні 10 років зросло істотно — на 2–5% з річними коливаннями щодо окремих продуктів [8,9]. Серед них лідерами є етилен та пропілен, які використовують у виробництві полімерних матеріалів та мономерів для інших пластмас (табл.). 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 та бензол, які, у свою чергу, також виступають

Виробництво основних органічних хімікатів, тис. т

Хімікати	Європа		США		Загалом у світі
	2000 р.	2004 р.	2000 р.	2004 р.	
Оцтова кислота	754	876	–	–	5 000
Ацетон	1 325	1 235	–	–	3 000
Бензол	4 565	6 535	–	–	23 000
Бутадієн	2 097	2 222	2 090	2 204	5 000
Бутанол	97	535	–	–	–
Етилен	19 444	21 408	25 113	25 682	85 000
Етиленгліколь	–	–	–	–	9 000
Метанол	1 148	1 823	–	–	30 000
Стирол	–	–	–	–	18 000
Синтетичні волокна	2 227	3 015	4 460	3 972	–
Целюлозні волокна	627	636	158	67	–

як базові хімікати для подальшого перероблення на мономери, розчинники та інші хімічні продукти. На відміну від базових хімікатів, швидко зростає виробництво фармацевтичних препаратів та спеціальних хімікатів, тоннаж яких набагато менший від базових органічних хімікатів.

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

Біомаса — сировина для хімічної промисловості

Першими промисловими хімікатами з біомаси були етанол, оцтова кислота, метанол та деякі інші. У 30-х роках ХХ століття майже 40% загального обсягу органічних хімікатів виробляли з рослинної сировини [10], але з другої його половини ці хімікати майже повністю виготовляють з нафтогазової сировини. Тільки поодинокі технології й далі базуються на біомасі, наприклад виробництво та перероблення целюлози. Понад 100 років існує технологія перероблення деревини на целюлозу, яку спочатку застосовували у виробництві нітроцелюлози для целулоїдних пластиків та фотоплівки, а загалом — ацетату целюлози, як більш зручного полімеру. В 40-х роках у США ацетат целюлози під маркою Селанезе займав третину ринку синтетичних матеріалів. Виробництво іншого, свого часу популярного, продукту — ксантогенату целюлози, або віскози, — у 1985 р. становило близько 3,2 млн. т. За десятиліття технологія виготовлення целюлози постійно вдосконалювалась. Сучасне виробництво целюлозної пульпи достатньо інтегроване, і після вилучення целюлози лігнін і геміцелюлозу переважно використовують як паливо для виробництва енергії та пари. Частково лігнін переробляється на сульфонатні солі, яким притаманні властивості поверхнево-активних речовин. Комплексне перероблення впроваджено також для крохмалю — він гідролізується до глюкози, яка ізомеризується у фруктозу та гідруванням перетво-

рюється на сорбіт або йде на одержання інших продуктів — етанолу, молочної та лимонної кислот; гідролізат змішується з волокнами для приготування кормів. Очевидно, створюючи нові технології з використанням біомаси також доцільно виходити із принципів маловідхідних, високоінтегрованих та екологічно прийнятних технологічних схем.

Д. С. Elliott сформулював концепцію «Біопереробного заводу» (рис. 1) як моделі інтегрованої технології перероблення біомаси на хімічну продукцію з максимальним використанням сировини та енергії [11]. У таких процесах біомаса розділяється на її складові, далі ці компоненти переробляються на продукти з використанням каталітичних або біохімічних процесів у масштабах, які забезпечують достатню ефективність. Бажано застосовувати такі типові процеси й обладнання, які дають змогу одержувати потрібні ринкові продукти з різної сировини з мінімальними відходами, підключаючи тільки деякі специфічні операції, як і в сучасній нафтопереробці, де використовується майже вся нафта. Економічні показники таких виробництв мають бути конкурентоспроможними у порівнянні з нафтохімічними виробництвами. Деякі процеси перероблення біомаси певною мірою вже втілюють таку концепцію [12].

У нафтохімічному синтезі базовими хімікатами є 7–10 головних речовин. Тому й постало просте питання: чи можна таку базу визначити також і в разі використання біомаси як вихідної сировини? Вченими США було відібрано 20 хімікатів, які можна виробити з біомаси і які є перспективною сировиною для сучасного асортименту продукції хімічної промисловості [13]. Серед них 12 базових хімікатів-блоків для подальшого синтезу можуть бути вироблені з цукрів

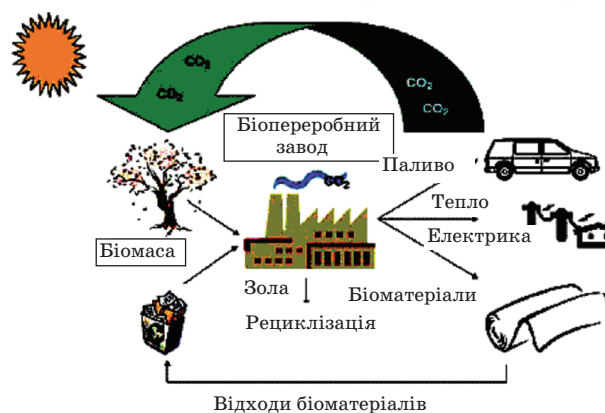


Рис. 1. Концепція енерготехнологічного перероблення біомаси [11]

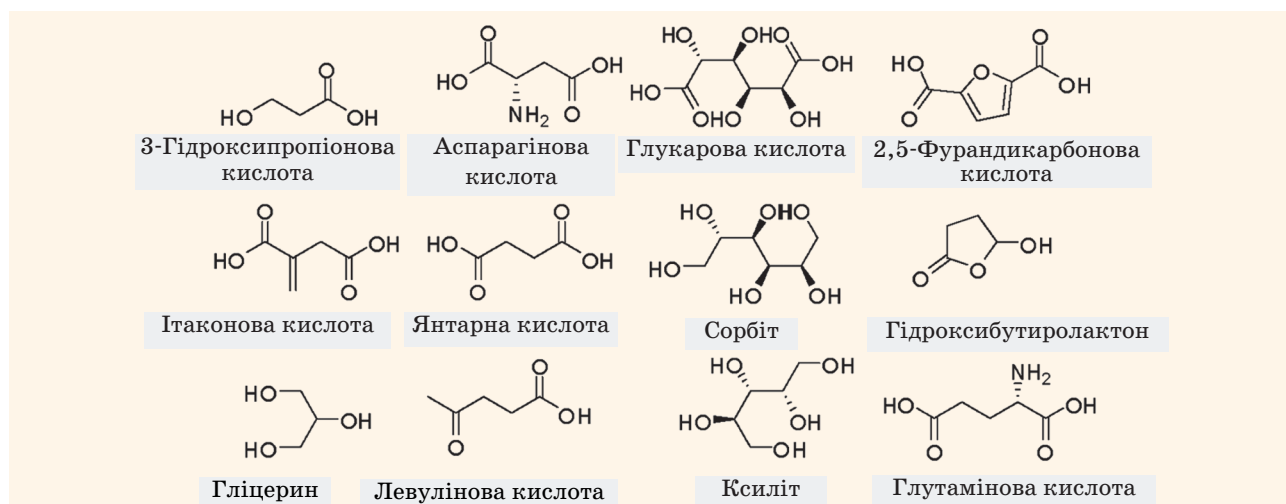


Рис. 2. Базові хімікати для подальшого органічного синтезу та використання

біомаси, це 1,4-дикарбонові кислоти — янтарна, малеїнова та фумарова, 2,5-фурандикарбонова, 3-гідроксипропіонова, аспарагінова, глюкарова та глутамінова, левулінова кислоти, 3-гідроксибутиролактон, гліцерин та сорбіт (рис. 2). До перспективного списку також увійшли хімікати з рослин, одержання яких на цей час ще має певні економічні або технологічні обмеження. За прогнозами Департаменту енергетики США, у 2050 р. обсяг виробництва базових хімікатів із біомаси становитиме 50% від усієї продукції органічного синтезу, що дасть змогу заощадити до 10–15% загальних потреб у нафті.

Для перероблення біомаси на хімікати запропонована або вже існує низка процесів: ферментація цукрів у спирти та кислоти, гідроліз вуглеводів, гідрування або окиснення, піроліз до структурних фрагментів або газифікація з утворенням синтез-газу з наступним переробленням на інші відомі продукти [13]. За такими технологіями можна одержати ряд нових базових хімікатів і далі застосовувати вже існуючі процеси. Піролізом біомаси одержують з виходом 50–75% піролізне масло з високим вмістом кисневмісних сполук, яке можна спалювати на звичайному обладнанні [14, 15]. Принципово нові хімічні технології перероблення біомаси подібні до відомих досконалих процесів промислового органічного синтезу, але здебільшого вони потребують суттєвої оптимізації, поліпшення селективності та зменшення енергетичних витрат. За часи домінування «нафтової хімії» процеси перероблення біомаси не набули розвитку, а одержані за їхньою допомогою хімікати мали обмежене застосування. Тому поряд зі створенням нових, більш досконалих та ефективних тех-

нологій має розвиватися також освоєння нових продуктів кінцевого споживання, які зможуть бути конкурентоспроможними заміниками вже існуючих.

Головними складовими — хімічними сполуками біомаси — є 5- та 6-вуглецеві полісахариди $C_nH_{2n}O_n$ (рис. 3). Вже з першого погляду на хімічний склад полісахаридів стає імовірною можливість перетворення їх на низку кисневмісних органічних продуктів — поліолів, органічних кислот, альдегідів тощо. Деполімеризацією полісахаридів можна одержати дисахариди, які далі можна інвертувати до суміші глюкози та фруктози; компоненти крохмалю також легко гідролізуються кислотами або в разі дії ферментів перетворюються на глюкозу. Складніші полісахариди, наприклад целюлозу, також можна гідролізувати до моносахаридів. Гідним уваги є одержання моносахаридів із геміцелюлози завдяки доступності такої сировини. За допомогою певних процесів можна з вуглеводів одержати навіть вуглеводні C_6 – C_{16} .

Ферментні технології перероблення біомаси на хімічні продукти

Другий масштабний принцип сучасного одержання хімікатів із біомаси — ферментація. Ферментацію застосовують для виробництва етанолу, бутанолу, ацетону, лимонної та молочної кислот. З одержаних ферментацією вихідних базових хімікатів можна хімічними перетвореннями синтезувати низку вторинних продуктів — ацетальдегід, етил- та вінілацетати, бутанол та бутилацетат, піридин та піколін, бутадиєн тощо. Ряд країн, що розвиваються, мають виробницт-

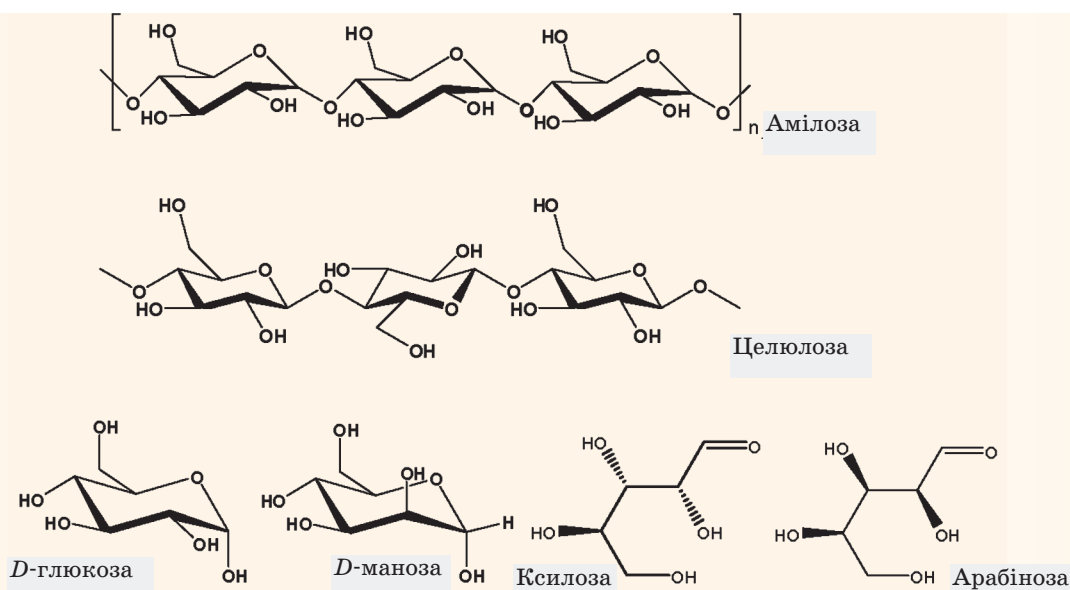


Рис. 3. Структури головних компонентів рослинної біомаси

во хімікатів з біоетанолу, який одержують ферментацією. Наприклад, в Індії та Бразилії працює понад 20 заводів, які виробляють ацетальдегід, етилацетат, оцтовий ангідрид і покривають потреби країни у цих хімікатах. Із ацетальдегіду виробляється також бутандіол через проміжний кротоновий альдегід. В Індії з ацетальдегіду одержують піридин та піколін, який використовують для виробництва нікотинаміду та нікотинової кислоти [16].

У 2006 р. етанол вироблявся на заводах США об'ємом близько 12 млн. м³ із зерна та відходів виробництва крохмалю, а останнім часом — із побічних продуктів перероблення деревини на пульпу, найближчим часом виробництво має зрости до 25 млн. м³ на рік [17]. Бразилія виробляла понад 15 млн. м³ етанолу на рік, Європа — понад 1,5 млн. м³. Продукти перетворення етанолу на інші хімікати добре відомі хімікам — це оцтова кислота, ацетальдегід, бутадієн та етилен, різні ефіри тощо (рис. 4). Це — старі, добре відпрацьовані в минулому процеси, як наприклад, синтез бутадієну та синтетичного каучуку з нього; більшість їх може стати економічно доцільними й сьогодні.

Пошуки нових штамів мікроорганізмів та генетична інженерія дають змогу суттєво знизити вартість етанолу, що виробляється з біомаси. У рослинних залишках сільськогосподарського виробництва та деревини ксилоза та арабіноза становлять до 30% від маси цукрів, але такі цукри погано переробляються ферментацією [18]. На відміну від крохмалю, який легко перетворюється

дріжджами роду *Saccharomyces* до етанолу, геміцелюлоза має висококристалічну структуру, часто зв'язана з лігніном і стійка до біологічного руйнування. Тому зусилля вчених спрямовані на створення нових генетично модифікованих мікроорганізмів, які були б здатні переробляти також пентозанову складову із соломи та інших відходів на етанол. Низка таких мікроорганізмів вже запропонована для технологічного застосування. Попереднє оброблення біомаси потребує лужного або кислотного гідролізу та застосування целюлаз і геміцелюлаз. Останнім часом було суттєво зменшено собівартість целюлаз, з яких найперспективнішими видаються ферменти грибів *Trichoderma reesei*, які вже використовують у пілотному виробництві етанолу [17]. Перспективним вважається й генно-інженерне поєднання етанологенних властивостей ферментів *Saccharomyces cerevisiae* з такими целюлозними властивостями *Clostridium thermocellum* [18]. Дослідники США сконструювали бактерію *Zymomonas mobilis*, що здатна переробляти ксилозу разом з 6-вуглецевими цукрами і толерантна до 10%-го етанолу.

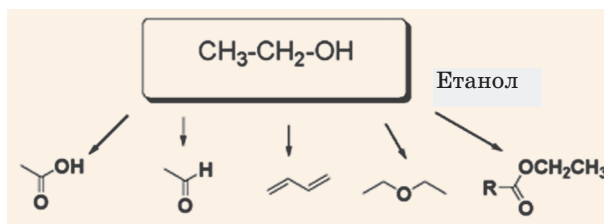


Рис. 4. Продукти перероблення етанолу на інші хімікати

Зараз цю технологію планується впровадити для виробництва 120 000 м³ етанолу на рік з кукурудзяного качана та відходів целюлози [19].

Інший напрям мікробіологічних пошуків — це використання мікроорганізмів, що здатні безпосередньо переробляти цукри біомаси на ацетальдегід, який має температуру кипіння 21 °С та легко відганяється з реакційної маси. Потім ацетальдегід можна окиснити до оцтової кислоти або відновити до етанолу із суттєвим скороченням енергетичних витрат порівняно з дистиляцією спирту. Використання штамів культури *Zytoponas mobilis* дає змогу одержати ацетальдегід з виходом до 55% від використаної глюкози.

Етанол також можна виробляти із синтез-газу, який одержують газифікацією, зокрема біомаси. Компанія Bioresource Engineering Inc. розробила таку технологію з використанням анаеробної бактерії *Clostridium ljungdahlii*. Принципово для ферментації можна використати синтез-газ із різноманітних видів сухої біомаси, що дає 250–280 кг етанолу з 1 т сировини. Головні проблеми широкого застосування такої технології лежать в економічній площині [20, 21]. Ферментативне виробництво суміші ацетон–етанол–бутанол як домішки до моторного палива існувало до 80-х років у Південній Африці. Така суміш добре змішується з бензином та соляркою навіть у присутності деякої кількості води. Для її виробництва з меляси або іншої цукровмісної біомаси застосовують штам анаеробних бактерій роду *Clostridium*.

Оцтову кислоту можна одержати ферментацією з етанолу або безпосередньо з глюкози з виходом 75–80%. Термофільні анаеробні мікроорганізми *Clostridium thermoaceticum* та *Acetogenium kivui* здатні споживати фруктозу, глюкозу та ксилозу з виходом оцтової кислоти до 85% від вихідного

цукру. Недоліками, що обмежують застосування цих штамів, є інгібування ферменту і зумовлена цим невисока концентрація продукту в реакційній масі (30 г/л), якої слід дотримуватись. Оцтову кислоту можна одержати і окисненням ацетальдегіду при помірних температурах із виходом близько 50 кг кислоти на 100 кг глюкози (74–78%). Далі її конденсують до ангідриду, який іде на ацетилювання целюлози для виробництва ацетилцелюлозного волокна та вінілацетату — мономера для полівінілових пластиків (рис. 5). Ферментацією можна одержати пропіонову кислоту за допомогою штамів бактерій роду *Propionibacterium*.

Молочна кислота (α-гідроксипропіонова кислота) стала останнім часом хімікатом промислового значення, з якої виробляють полімер полілактат, застосування якого швидко зростає. Виробляється молочна кислота ферментацією вуглеводів за допомогою штамів бактерій роду *Lactobacillus*. Ферментаційна маса містить 10% молочної кислоти, яку відділяють як кальцієву сіль. Потім дегідратацією кислоту переводять у лактид — димер кислоти, який полімеризують у полілактат (рис. 6).

Безперечно, лігноцелюлозна сировина є найбільш привабливою для виробництва молочної кислоти. Для її застосування було розроблено технологію, за якою лігноцелюлозу соломи або м'якої деревини обробляють розбавленою кислотою для вивільнення цукрів з біомаси і потім здійснювали ферментацію з термофільними штамами *Lactobacillus* у мембранному реакторі [22]. У разі використання біомаси соломи, яка є сумішшю ксилози та глюкози, запропоновано ферментацію філаментозними грибами *Rhizopus oryzae* [23, 24]. У результаті реалізовано процес одержання молочної кислоти з високою оптичною чистотою. Полілактат став першим «природним хімікатом» промислового масштабу, зокрема для пакування хар-

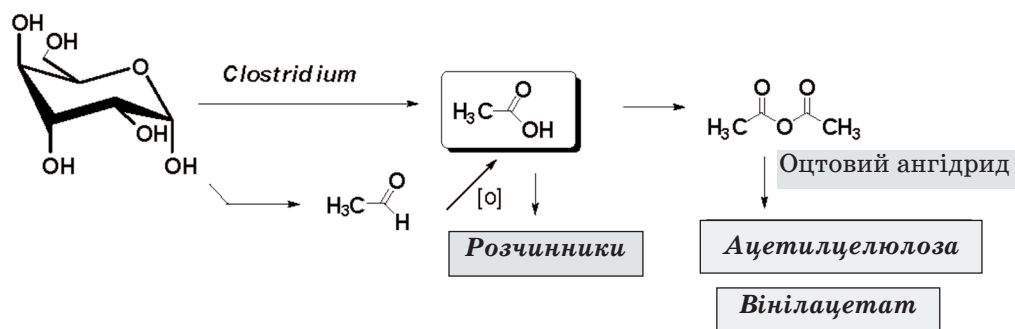


Рис. 5. Шляхи одержання та перетворень оцтової кислоти

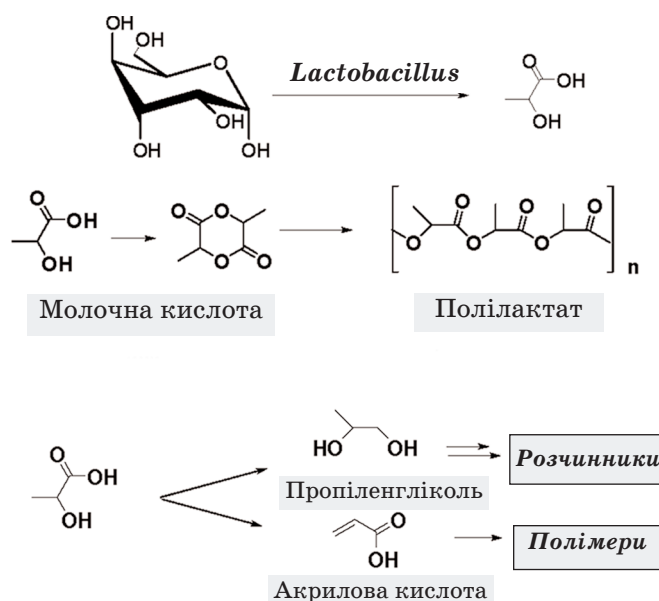


Рис. 6. Шляхи одержання та перетворень молочної кислоти

чових продуктів, що біорозкладаються. Наприклад, компанія «Каргілл-Дау» побудувала установку потужністю близько 140 000 т на рік. Ринок полімерів з молочної кислоти для застосування як пакувальних матеріалів, текстильних ниток та виробів медичного призначення оцінюється на рівні 540–590 тис. т. З молочної кислоти можна одержати розчинники — естери, пропіленгліколь та акрилати. Новою сферою застосування молочної кислоти є її етиловий ефір, який використовують як розчинник, альтернативний етиленгліколю, та замітник токсичних хлорованих вуглеводнів.

Тригідроксипропіонова кислота, яку одержують тільки ферментацією, також є перспективним хімікатом для виробництва продуктів широкого призначення (рис. 7). Її можна переробляти на 1,3-пропандіол, акрилову кислоту чи акрилонітрил. Із тригідроксипропіонової кислоти можна переходити до акрилової кислоти або через амонійну сіль — до акриламіді. Однак усі ці процеси вимагають розроблення нових каталізаторів та умов ферментації для поліпшення технологічних показників.

Полігідроксимасляна кислота розглядається як перспективний мікробний хімікат, що його одержують за допомогою бактерії *Alcaligenes eutrophus*. Полігідроксibuтират (PHB) став першим біополімером на ринку, який випустила компанія ICI. Подібно до полілактату, з полігідроксibuтирату виробляють поліефірний термопластичний матеріал. Існує низка патентів на використання такого полімеру для виробництва плівок, пакувальних матеріалів та волокон. Бактерії продукують полімер, який вилучається з клітин екстракцією, що робить цей продукт відносно дорогим вартістю на рівні 8–10 дол. США за 1 кг. Нещодавно було запропоновано отримувати полігідроксibuтират безпосередньо у хлоропластах рослин завдяки модифікації генами з бактерії *Alcaligenes eutrophus*. У таких генноінженерних рослинах вміст PHB сягає 14% за сухою біомасою [25]. Полімерні вироби з PHB є занадто крихкими, і тому було вирішено водночас «підживити» також ген полігідроксивалерату, оскільки суміш цих двох полімерів вже дає вироби з прийнятними властивостями. Планується для

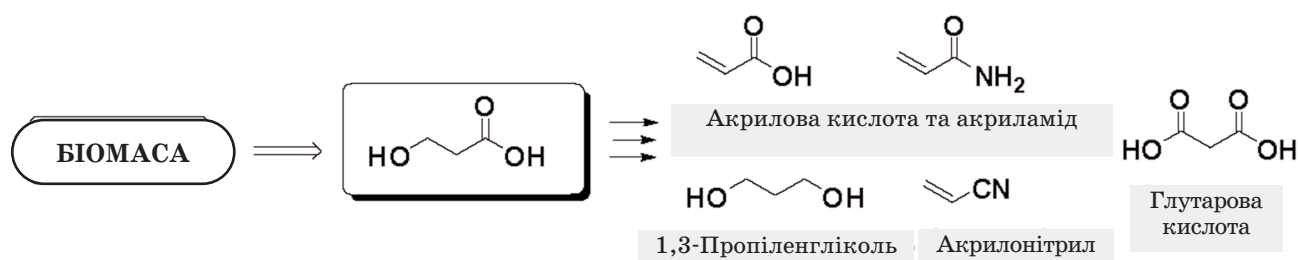


Рис. 7. Тригідроксипропіонова кислота та деякі продукти з неї

виробництва РНВ використати насіння трансгенного ріпаку, які можуть містити до 10% полімеру (Metabolix Co.). Також вивчаються нові синтази, здатні синтезувати речовину в рослинах. Фізико-хімічні властивості полімерних матеріалів на основі РНВ можна регулювати в сумішах з іншими природними або синтетичними полімерами (рис.8).

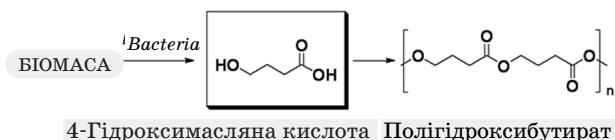


Рис. 8. Перетворення біомаси на полігідроксибутират

Шестивуглецеві цукри під дією мікроорганізмів *Succinogenes* та *Anaerobiospirillum* можуть перетворюватись на сукцинати, похідні янтарної кислоти, яку можна розглядати як джерело 4-вуглецевих молекул — вихідних хімікатів для виробництва полімерів, розчинників або реагентів для фармацевтичної та побутової хімії. До цієї групи входять також малеїнова та фумарова кислоти. Базова хімія янтарної кислоти подібна до малеїнового ангідриду, який одержують з нафтохімічної сировини. Вона може бути відновлена до бутандіолу, перетворена на тетрагідрофуран та бутиролактон, що здійснюється вже відомими хімічними процесами для перетворень малеїнового ангідриду. Одержані з янтарної кислоти під дією амінів піролідинови далі дозволяють синтезувати великий асортимент цінних розчинників (рис. 9) [13].

У біохімічному процесі одержання янтарної кислоти використовують лише глюкозу та сконструйований генно-інженерним методом організм *Actinobacillus succinogenes* (DOE Laboratories), але головною вадю його залишається висока вартість [26]. Процес ускладнений утворенням ацетатів як побічних продуктів, але для нових штамів існує можливість підвищення селективності процесу із сукцинату до 90% при концентрації його в реакційній масі 4–5%. Оптимізацію процесу також пов'язують із застосуванням мембранної технології та використанням кислотостійких штамів. Зараз проводяться роботи з пошуку нових організмів для перетворення вуглеводнів C₆–C₅ на янтарну кислоту з меншими витратами, що може наблизити його до конкурентоспроможності з нафтохімічними процесами. Ціна янтарної кислоти, одержаної ферментацією, знизилась за 10 років утричі до рівня 1 дол. США

за 1 кг. Перспективним є одержання піролідинових прямою ферментацією біомаси до амонійної солі янтарної кислоти, яку переводять у цільові продукти, що дає значну економічну перевагу.

Також гідний уваги продукт з біомаси — аспарагінова кислота. Вона є джерелом 4-вуглецевих молекул, але має ще одну важливу хімічну функціональну групу — аміногрупу. Каталітичною реакцією фумарової кислоти з аміаком у присутності ферменту ліази можна одержати аспарагінову кислоту

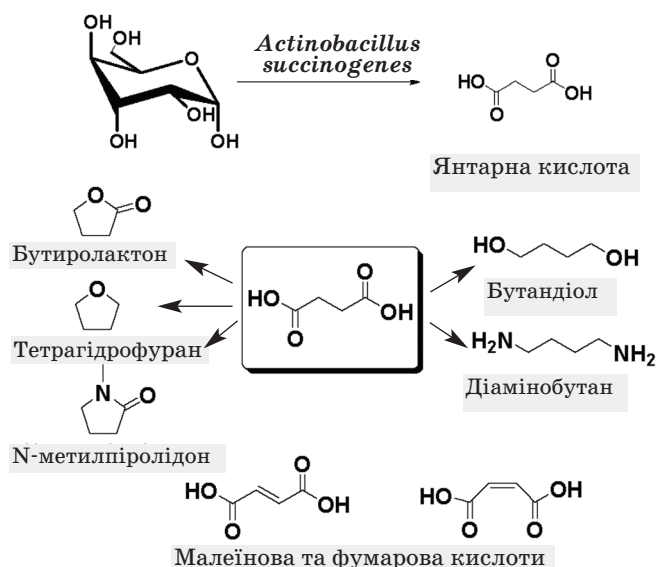


Рис. 9. Одержання янтарної кислоти та її перетворення на інші хімікати

з високою концентрацією. На сьогодні одержання та застосування аспарагінової кислоти стримується відсутністю прямого методу її ферментативного одержання з біомаси, яке може бути економічно вигідним. Другий шлях — зменшити витрати на виробництво фумарової кислоти — прекурсора аспарагінової кислоти.

Принципові шляхи використання аспарагінової кислоти як базового хімікату полягають у відновленні її до діолів або до аміногідроксикислот, які є привабливими для одержання полімерних матеріалів (рис. 10). З другого боку, присутність аміногрупи уможлиблює одержання полімерів, подібних до капрону, перетворення їх на різноманітні амінокислоти, одержання розчинників тощо [13].

Перспективним хімікатом для біосинтезу є глутамінова кислота, 5-вуглецевий блок для нових полімерних речовин — поліамідів або поліефірів. Припускають, що з неї можна одержувати і поверхнево-активні

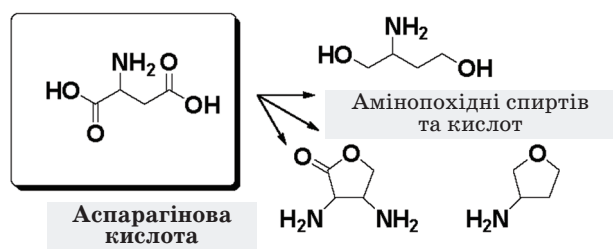


Рис. 10. Принципові шляхи використання аспарагінової кислоти

речовини. Глутамінову кислоту виробляють переважно в Азії ферментацією з м'яса або глюкози і використовують як харчову домішку. Дослідники намагаються суттєво здешевити ферментативний процес та отримувати не сіль глутамінової кислоти, а вільну кислоту. Усе це дасть змогу уникнути витрат на очищення проміжних продуктів та виділення саме кислоти. Для розвитку сфери застосування глутамінової кислоти потрібно розробити каталізатори селективних процесів відновлення (гідрування), циклізації тощо та нові продукти з неї (рис. 11).

Гліцерин також виступає як базовий хімікат, який одержують з біомаси ферментацією та, переважно, гідролізом рослинних олій у процесі створення біодизеля. Так, у США близько 75% виробництва гліцерину базується на використанні біомаси. Безумовно зниження ціни на гліцерин та розширення його виробництва як побічного продукту у процесі одержання біодизеля матиме наслідком розроблення нових напрямів застосування як самого гліцерину, так і як базової речовини для виробництва інших потрібних хімікатів. З гліцерину вже тепер одержують пропандіол, який потрібен для одержання поліефірних матеріалів, а його перетворення можуть бути використані для виробництва різних конденсованих продуктів та карбонових кислот [13, 27] (рис. 12).

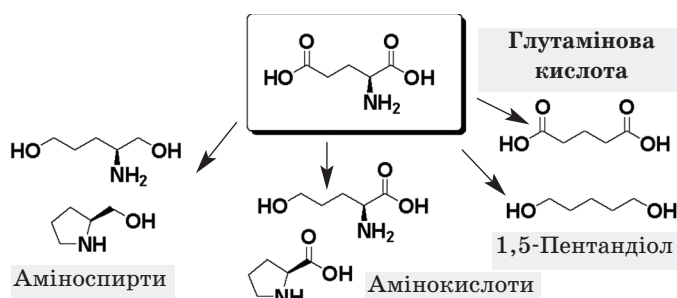


Рис. 11. Хімікати, які можна одержати з глутамінової кислоти

Мікробна ферментація гліцерину до 1,3-пропандіолу дедалі ширше застосовується у промисловості, що зумовлено зростаючими об'ємами гліцерину як побічного продукту виробництва біопалива. Мікроорганізми *Clostridium butyricum* переводять гліцерин у 1,3-пропандіол із 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 у виробництві килимових виробів. Цей діол є гідним уваги для виробництва поліефірних пластиків (політриметилентерефталат).

Для всіх процесів ферментації характерним є утворення продуктів у відносно невисоких концентраціях, однак регулювання умов процесів та застосування мембранних методів розділення, у тому числі безперервних, дає переваги для промислового виробництва. Важливо й те, що сучасна промислова біотехнологія вже має багатий досвід масштабного виробництва низки продуктів, таких як, наприклад, лимонна (0,5 млн. т/рік) або глутамінова кислоти. Безперервно розширюється застосування ферментних технологій у виготовленні фармацевтичних препаратів тощо.

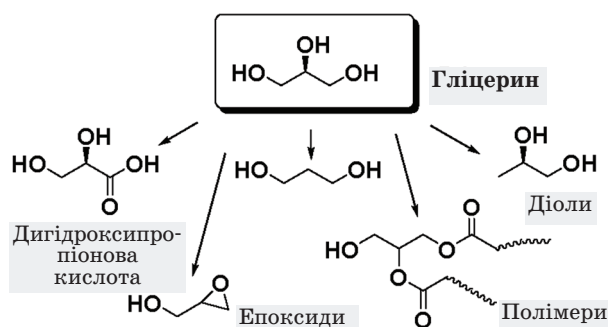


Рис. 12. Перспективні напрями використання гліцерину

Нафтохімія та ферментативне перероблення біомаси мають суттєві відмінності. Нафтогазову сировину легко сконцентрувати та доправити до місця перероблення. Нафтохімічний та основний органічний синтез здебільшого здійснюється з використанням безперервних процесів та апаратів великої потужності і створює продукти монофункціонального характеру. На відміну від джерел нафти та газу, біомаса, як правило, розпорошена, її потрібно не тільки виростити, а й зібрати, сконцентрувати та доставити, зберігаючи необхідну якість. Ферментативне перероблення біомаси відбувається,

зазвичай, у розбавлених розчинах і для конкурентоспроможності з нафтохімією потребує суттєвого збільшення продуктивності. Але ферментативна технологія уможливує перетворення багатофункціональних речовин зі збереженням значної частини присутніх функціональних груп; висока стереоселективність ферментативних процесів є найбільшою перевагою для синтезу спеціальних хімікатів та фармацевтичних препаратів. Ферментативні процеси відбуваються у водних розчинах і, як правило, при нормальних температурах, що також важливо для виконання екологічних вимог, при цьому побічні продукти та відходи є здебільшого екологічно прийнятними і легко біорозкладаються. Для вилучення корисних метаболітів із біомаси застосовують добре відпрацьовані технології — екстракцію, концентрування або інші процеси вилучення та подальшого очищення. У сучасній нафтохімії до 70% енергії спрямовується на розділення продуктів. Такі самі витрати енергії, очевидно, йдуть на виділення продуктів і в ферментативних процесах. Тому підвищення концентрації кінцевого продукту в реакційній масі ферментації є визначальним, і розроблення нових принципів вилучення має суттєво знизити енергетичні витрати та досягти потрібної економічної ефективності. Слід мати на увазі, що нафтохімічні технології вдосконалювались десятиліттями, а промислова масштабна хіміко-ферментативна технологія тільки починає активно розвиватись.

Рослини як «хімічні фабрики»

Важливим «виробником» органічних хімікатів є також самі рослини, первинні або вторинні метаболіти яких мають цінні властивості як сировина або речовини для практичного застосування. Якщо в 70-х роках у світі використовувалось 6 млн. т олій для промислового, тобто «нехарчового», призначення, то ситуація в 2000 р. вже змінилася — понад 24 млн. т з вироблених 98 млн. т олій було використано на технічні цілі. Рослинні олії тепер розглядають переважно як сировину для виробництва біодизельного палива. Проте відомі й інші сфери застосування хімікатів, які одержують на базі рослинних олій — естерів ненасичених вищих жирних кислот.

Вивчення складу олій насіння різних вищих рослин виявило в них понад 500 вищих жирних кислот, які відрізняються довжиною ланцюга, місцем та кількістю подвій-

них зв'язків, ацетиленових ланцюгів, присутністю гідроксигрупи, гетероциклічних, епоксидних та циклопропанових фрагментів [28]. Наприклад, олеїнова кислота $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{-CH=CH-(CH}_2)_7\text{-COOH}$ міститься в оливковій олії. Лінолеву — $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CH=CH(CH}_2)_7\text{-COOH}$ та ліноленову кислоти віднайдено у значних кількостях у лляній, кукурудзяній, соєвій та соняшниковій оліях. Перепоною для технічного використання є те, що олії — це суміш ефірів жирних кислот різної будови, яку важко розділити, особливо в разі близьких за своєю будовою сполук. Прикладом високої селективності є рицинова олія з *Ricinus communis*, яка містить понад 80% однієї жирної кислоти, що є вже прийнятним для хімічної промисловості. На початку 90-х років було визначено гени, що відповідають за експресію ензимів біосинтезу олій, і відтоді почалися перші експерименти зі створення модифікованих рослин із підвищеним вмістом як олій загалом, так і окремих компонентів.

Ненасичені рослинні олії є також цінними вихідними хімікатами для одержання корисних хімічних продуктів. З них можна отримати епоксиди для пластифікаторів та компоненти для полімерів, здатні до біоруйнування адгезиви і полімери для медицини. Наприклад, окиснення олеїнової кислоти веде до утворення епоксидів та дигідрокси-сполук. Окиснювальне розщеплення — озоноліз — відбувається з деструкцією молекули з утворенням суміші альдегідів, спиртів та гідроксикислот. З рицинолевої кислоти — головного компонента рицинової олії — можна одержати себацінову кислоту, яку використовують у виробництві нейлону. Активно ведуться дослідження реакцій метатезису вищих жирних кислот, унаслідок яких одержують нові функціонально заміщені ненасичені сполуки (рис. 13).

Перспективною сферою застосування хімікатів на базі рослинних олій є гідравлічні рідини, які використовуються в машинах та механізмах. Утрати таких рідин, які зазвичай виробляють із нафтової сировини, сягають 60% через розриви, нещільні з'єднання тощо і спричинюють забруднення довкілля [29]. Тому вартим уваги є використання гідравлічних рідин, вироблених із природних рослинних олій і здатних до біорозкладання у природному середовищі. Як свідчить перший досвід використання, такі рідини, одержані із соєвої олії компанією Agri-Lube, не поступаються і навіть перевершують синтетичні рідини за показниками в'язкості,

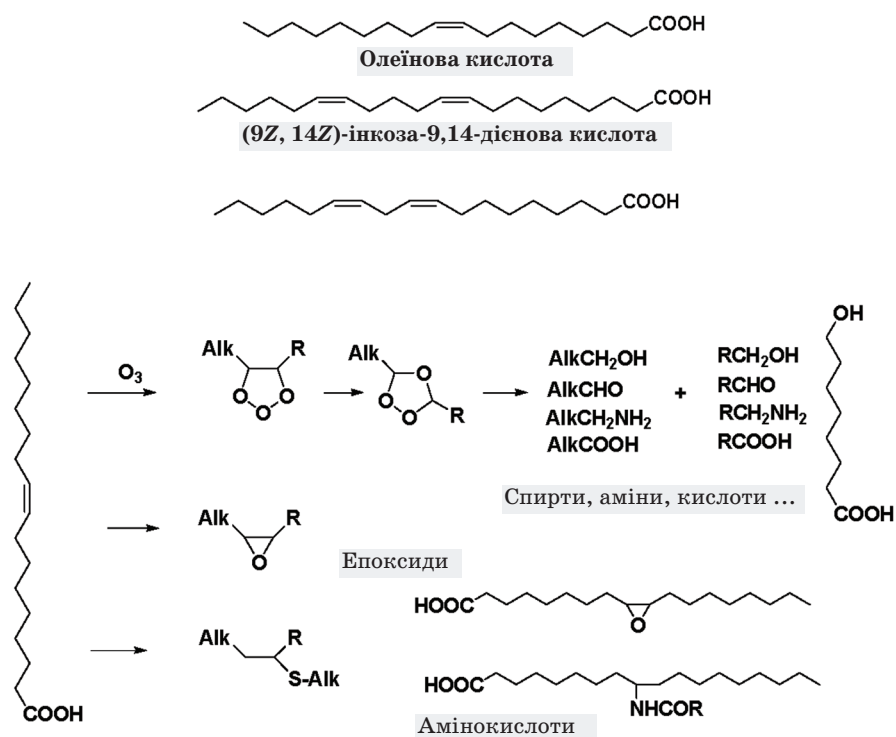


Рис. 13. Вищі жирні кислоти з олій та хімічні продукти їх перетворень

біорозкладання та низької займистості. Європейський ринок гідравлічних біорідин, за оцінками експертів, зростатиме на 5–10% щорічно, що стимулюється новими вимогами регулювання. Перевагою біорідин можуть бути й такі їхні властивості, як відсутність потреби в антизадирних присадках та можливість використовувати суміші продуктів із різних олій, які надаватимуть бажану якість.

Катіонною полімеризацією соєвої олії зі стириолом, дивінілбензолом або дициклопентадієном було синтезовано широке коло нових полімерів із властивостями від м'яких до жорстких каучуків (рис. 14). Дициклопентадієн виступає як зв'язка між ланцюгами тригліцериду, вміст якого в еластомері може сягати 85% від загальної маси [30]. Подібні дослідження на базі метилового естеру олеїнової кислоти та акрилатних мономерів дозволили вільнорадикальною полімеризацією одержати низку композитів, адгезивів та еластомерів. Механічних та термічних властивостей еластомерів було досягнуто модифікацією метилметакрилатом, а механічних — додаванням монтморилоніту. Група дослідників з Нідерландів синтезувала із соєвої олії 2-оксазолінові мономери реакцією з етаноламіном та наступною циклізацією. Такий мономер полі-

меризується під дією мікрохвильового опромінення в біополімер.

Крохмаль на початку 70-х років став об'єктом модифікації для застосування за різним призначенням та використання у пластмасах. Виявилось, що співвідношення «амілоза–амілопектин» (головні його складові) та розмір гранул справляють значний вплив на властивості полімерів із 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 в полімерах характеристиками. Наприклад, етери амілози за своїми механічними властивостями наближаються до поліетилену

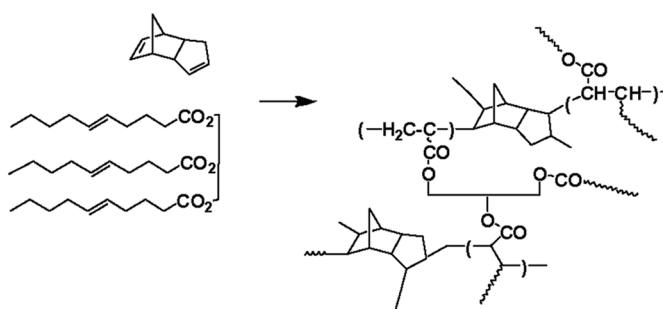


Рис. 14. Структура полімерів із дициклопентадієну та гліцеридів ненасичених кислот

високої щільності. Якщо ціни на амілозу наблизяться до цін на крохмаль, то полімери з етерів амілози можуть замінити поліетилен та полістирол у тих напрямках застосування, де потрібне біоруйнування відходів. На базі крохмалю створено низку прищеплених композитів, які виявили високу термостабільність разом з гідрофільністю [31].

Шляхи використання целюлози добре відомі. Тепер у зв'язку з виробництвом спирту целюлоза знову привертає до себе увагу як масштабний хімікат із рослинної сировини. Використання біомаси для виробництва целюлозної пульпи вимагає делігніфікації — розділення целюлози та лігніну. Нещодавно було встановлено, що деревина або солома чудово розчиняються в іонних рідинах під тиском або під впливом мікрохвильового опромінення. Далі при додаванні води целюлоза осаджується з іонного розчину, а лігнін та інші органічні компоненти біомаси залишаються в ньому. Вилучена в такий спосіб целюлоза має найвищу чистоту в порівнянні з іншими методами розділення, і подальше перероблення її на етанол дає набагато більший вихід продукту [32]. За даними фірми BASF, іонні рідини дозволяють суттєво зменшити кількість відходів у процесі вилучення целюлози з пульпи та ефективно відділити її від лігніну. Останнім часом було розроблено метод вилучення із зернової лузги (cornhusk) целюлози, яка має проміжні між бавовною та льоном властивості. За розрахунками, можна використати понад 9 млн. т на рік таких целюлозних волокон для виробництва широкого асортименту промислових виробів, скоротити площі під бавовною та замінити частку синтетичних волокон, що виробляються зараз із нафти [33].

Біомасу також розглядають як доступне джерело для виробництва водню. Чимало процесів піролізу та риформінгу може бути застосовано для виробництва водню із комунальних органічних відходів, відходів рослинництва та перероблення деревини. Біологічні методи виробництва водню з біомаси мають перевагу над термолізом або хімічними методами за енергетичними показниками. Для одержання водню з біомаси розробляють біофотоліз води водоростями, фотоферментацію органічної сировини, а також поєднання послідовних темнових та фотоферментативних процесів. Перероблення на водень відходів, що містять целюлозу та крохмаль, та відходів харчової промисловості вважається недорогим методом виробництва водню з одночасною утилізацією відходів [34].

Замість поліефірних волокон, що їх застосовують у будівництві, пропонують біокомпозити, в яких використовуються природні конопляні волокна (до 90%) з термопластичним поліефірним зв'язуючим, зробленим на модифікованих рослинних оліях, що суттєво збільшує міцність порівняно з неолійними композитами [35].

Природні амінокислоти були зшиті із залишками вищих жирних кислот з рослинних олій і виявили властивості поверхнево-активних речовин (ПАР) сурфактантів. Їхньою безперечною перевагою є те, що такі ПАР мають гідрофільні властивості і можуть біоруйнуватися в навколишньому середовищі [36].

Рослини, як зазначено вище, є важливим джерелом вихідної сировини для деяких індустріальних масел, натурального каучуку, барвників, фармацевтичних препаратів тощо, які можна віднести до первинних або вторинних метаболітів життєвого циклу рослин [37–38]. На відміну від первинних метаболітів, які накопичуються у насінні або вегетативних органах рослин і становлять інтерес передусім (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-паразитів. Найпростішим методом одержання речовин із біомаси є екстракція, що дає можливість вилучати з неї корисні та потрібні метаболіти рослин. Часом дуже низькі концентрації необхідних речовин створюють певні технологічні проблеми, і вилучення вторинних метаболітів не завжди економічно вигідне. Але вони дедалі більше привертають увагу як важлива низка «тонких хімікатів» — фармацевтичних препаратів, наприклад глюкозидів, алкалоїдів та стероїдів, ароматичних речовин та харчових домішок і навіть пестицидів.

Давно відомі природні пестициди піретрини, які одержували екстрагуванням з квіток представників родів *Pirethrum*, *Chrysanthemum*, *Tanacetum*. На сьогодні споживання піретруму знаходиться на рівні 25 000 т на рік. У 60-х роках було синтезовано стійкіші синтетичні аналоги, які витіснили природні пестициди, і тепер їх використовують у значних обсягах. Однак бажання зменшити хімічне навантаження на природу знову привертає нашу увагу до природних речовин як засобів захисту рослин та врожаю (рис. 15). Якщо створити

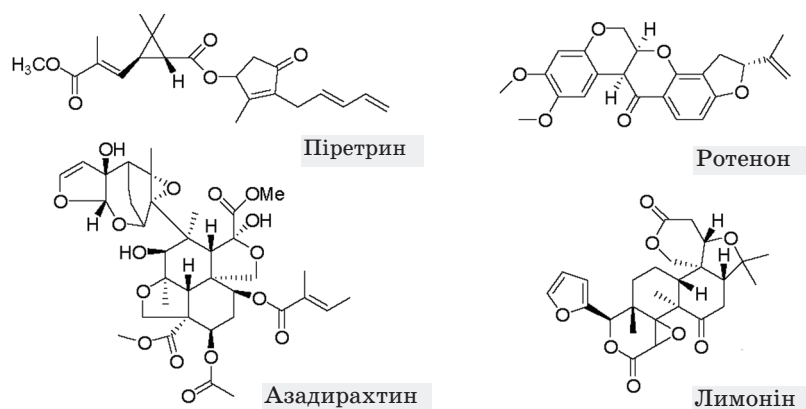


Рис. 15. Приклади природних інсектицидів

належну композицію з антиоксидантами та стабілізаторами, насамперед природного походження — таніном і гідрохіноном, та синергістами, то піретрини стають знову економічно, а головне — екологічно привабливими пестицидами.

Іншим перспективним класом природних сполук для контролю популяції шкідників є антифіданти — захисні речовини рослин, які пригнічують комах, та речовини, що регулюють їхній розвиток. Серед речовин першої групи найвідомішим є азадирахтин та інші лимоніоїди з різних рослин, які найбільше застосовуються в Індії. Хімічна структура таких речовин є занадто складною для економічно виправданого промислового синтезу, однак доступність природних джерел та ефективне екстрагування з них лимоніоїдів для подальшого масштабного виробництва робить їх економічно доцільними. Тим більше, що деякі лимоніоїди, зокрема лимонін, номілін та обакунон, можна одержати як побічні продукти у процесі перероблення плодів цитрусових.

Вірогідно вже найближчими роками хімічне виробництво органічних матеріалів базуватиметься на трьох сировинних базах: вуглеводнях, вуглеводах та продуктах метаболізму рослин. Вуглеводні з нафти, газу або продуктів газифікації органічної сировини та вугілля (синтез-газ) залишатимуться основною сировиною для виробництва органічних хімікатів, розчинників та 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 — органічні кислоти, спирти та діоли, амінокислоти, розчинники, продукти тонкого органічного синтезу (спеціальні хімікати) тощо.

Із біомаси рослин будуть виділяти продукти метаболізму, передусім первинного, такі як крохмаль, вищі жирні кислоти, гліцериди, білкові компоненти, вітаміни та деякі полімери (каучуки). Рослини використовуватимуться як джерело екоприйнятних пестицидів та барвників, лікарських засобів тощо. Увага до проблеми заміни нафтової сировини на біомасу знову спонукає дослідників до активного подальшого пошуку нових продуктів технічного та побутового призначення з крохмалю і целюлози, природних жирних кислот та спиртів. Не виключено, що на ринок повернуться деякі «старі» продукти з целюлози, крохмалю та терпеноїдів, які було витіснено чисто синтетичними продуктами. З другого боку, поява на ринку доступних хімікатів з біомаси у значних обсягах буде важливим стимулом для розширення сфер 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 багатющих можливостей біосфери і є основою сталого розвитку людства.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Energy Technology Perspectives 2006. Scenarios and Strategies to 2050.* — 2006. — <http://www.iea.org/w/bookshop/add.aspx?id=255>.
2. *World Agriculture — Towards 2015–2030. An FAO Perspective.* FAO. Rome (Italy). Economic and Social Dept. — 2003. — <http://www.fao.org/docrep/005/y4252e/y4252E00.htm>.

3. *Parikka M.* Global biomass fuel resources // Biomass Bioenergy. — 2004. — V. 27. — P. 613.
4. *Perlack R. D., Wright L. L., Turhollow A. F. et al.* 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, 2005. — http://feedstockreview.ornl.gov/pdf/billion_ton_vision.pdf.
5. *Morrison D. R. O.* World Energy and Climate in the Next Century. — Hawaii University, 1998. — P. 35.
6. *Balandrin M. F., Klocke J. A., Wurtele E. S., Bollinger W. H.* Natural plant chemicals: Source of industry and medicinal materials // Science. — 1985. — V. 228. — P.154.
7. *Koonin S. E.* Getting serious about biofuels // Ibid. — 2006. — V. 311. — P. 435.
8. *Facts and Figures for the Chemical Industry* // Chem. Eng. News. — 2005. — V. 83, N 28. — P. 41.
9. *World Chemical Outlook* // Ibid. — 2005. — V. 84, N 2. — P. 11.
10. *Somerville C.R., Bonetta D.* Plants as factories for technical materials // Plant Physiol. — 2001. — V. 125. — P. 168.
11. *Elliott D.C.* Encyclopedia of Energy. Battelle Pacific Northwest Division. — <http://www.pnl.gov/biobased/docs/encyclopedia.pdf>.
12. *Ragauskas A. J., Williams C. K., Davison B. H. et al.* The path forward for biofuels and biomaterials // Science. — 2006. — V. 311. — P. 484.
13. *Top Value Added Chemicals From Biomass.* Vol. 1. / Eds. T. Werpy and G. Petersen. — PNNL-NREL, 2004. — <http://www.osti.gov/bridge/www.eere.energy.gov/biomass/pdfs/35523.pdf>.
14. *Demirbas A.* Bounding of Carbon Dioxide in Flue Gases via Carbonation Process // Energy Sources. — 2004. — V. 26. — P. 715.
15. *Bridgwater A.V.* IFC // Chem. Eng. Journal. — 2003. — V. 91. — P. 87.
16. *Danner H., Braun R.* Biotechnology for the production of commodity chemicals from biomass // Chem. Soc. Rev. — 1999. — V. 28. — P. 395.
17. *Gray K. A., Zhao L., Emptage M.* Bioethanol // Current Opinion in Chemical Biology. — 2006. — V. 10. — P.141.
18. *Himmel M. E., Ding S-Y., Johnson D. K. et al.* Biomass Recalcitrance: Engineering Plants and Enzymes for Biofuels Production // Science. — 2007. — V. 315. — P. 804.
19. *Service R. F.* Going from genome to pill // Ibid. — P. 1488.
20. *Klasson K. T., Elmore B. B., Vega J. L. et al.* Biological Production of Liquid and Gaseous Fuels from Synthesis Gas // Appl. Biochem. Bioengineering. — 1990. — N 24/25. — P. 857.
21. *Spath P. L., Dayton D. C.* Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived Syngas // Preliminary Screening. — 2003. — <http://handle.dtic.mil/100.2/ADA436529>.
22. *Neureiter M., Danner H., Madzingaidzo L. et al.* Lignocellulose feedstocks for the production of lactic acid. // Chem. Biochem. Eng. — 2004. — V. 18. — P. 55.
23. *Maas R. H. W., Bakker R. R., Eggink G., Weusthuis R. A.* Lactic acid production from xylose by the fungus *Rhizopus oryzae* // Appl. Microbiol. Biotechnol. — 2006. — V. 72. — P. 861.
24. *Adsul M. G., Varma A. J., Gokhale D. V.* Lactic acid production from waste sugarcane bagasse derived cellulose // Green Chem. — 2007. — V. 9. — P. 58.
25. *Gross R. A., Kalra B.* Biodegradable polymers for the environment // Science. — 2002. — V. 297. — P. 803.
26. *Lucia L. A., Argyropoulos D. S., Adamopoulos L., Gaspar A. R.* Chemicals and energy from biomass // Can. J. Chem. — 2006. — V. 84. — P. 960.
27. *Chaminand J., Djakovitch L., Gallezot P. et al.* Catalytic performance of Rh/SiO₂ in glycerol reaction under hydrogen // Green Chem. — 2004. — V. 6. — P. 359.
28. *Huber G. W., Iborra S., Corma A.* Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering // Chem. Rev. — 2006. — V. 106. — P. 4044.
29. *Carnes K.* Heavy Lifting Goes Green // Tribol. Lubricat. Technol. — 2004. — V. 60. — P. 32.
30. *Freemantle M.* Numbering up small reactions // Chem. Eng. News. — 2005. — V. 83, N 40. — P. 36.
31. *Milkowski K., Clark J. H., Doi S.* New materials based on renewable resources: chemically modified highly porous starches and their composites with synthetic monomers // Green Chem. — 2004. — V. 6. — P. 189.
32. *Zhu S., Wu B., Chen Q. et al.* Dissolution of cellulose with ionic liquids and its application: a mini-review // Ibid. — 2006. — V. 8. — P. 325.
33. *Reddy N., Yang Y.* Properties and potential applications of natural cellulose fibers from cornhusks // Ibid. — 2005. — V. 7. — P. 190.
34. *Nath K., Das D.* Hydrogen from biomass // Current Science. — 2003. — V. 85, N 3. — P. 265.
35. *Mehta G., Mohanty A. K., Misra M., Drzal L. T.* // Green Chem. — 2004. — V. 6. — P. 254.
36. *Moron C., Pinazo A., Perez L. et al.* // Ibid. — 2004. — V. 6. — P. 233.
37. *Chotani G., Dodge T., Hsu A. et al.* The commercial production of chemicals using pathway engineering // Biochim. Biophys. Acta. — 2000. — V. 1543. — P. 434.
38. *Somerville C.R., Bonetta D.* Plants as Factories for Technical Materials // Plant Physiol. — 2001. — V. 125. — P. 168–171.

В. П. Кухарь

**БИОРЕСУРСЫ — ПОТЕНЦИАЛЬНОЕ
СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННОГО
ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА**

*Институт биоорганической химии и нефте-
химии НАН Украины, Киев*

E-mail: kukhar@bpci.kiev.ua

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. Ряд таких процессов уже используется в промышленных масштабах, и сфера их применения постоянно расширяется. Многие химические продукты можно непосредственно извлекать из растений, в том числе и из генетически модифицированных видов. Успехи химической технологии и биотехнологии дают возможность заменить до 50–70% нефтехимического сырья на биомассу, что создает базу для устойчивого развития химической промышленности органических материалов.

Ключевые слова: биомасса, ферменты, органические химикаты, сахара, целлюлоза, природные соединения.

V. P. Kukhar

**BIOMASS — POTENTIAL FEEDSTOCK
FOR INDUSTRIAL ORGANIC SYNTHESIS**

*Institute of Bioorganic Chemistry and
Petrochemistry of National Academy
of Sciences of Ukraine, Kyiv*

E-mail: kukhar@bpci.kiev.ua

Plant biomass is renewable feedstock for chemical industry. The review is devoted to a scope of biomass usage in production of basic organic chemicals and main technological directions of biomass processing. The processes are mainly based on cellulose and carbohydrates using that are transformed into final products by chemical procedures or fermentation technologies. A whole series of these processes are already applied in industrial scale, and an area of their utilization is permanently growing. A number of chemical products can be isolated from plants directly including genetically modified species. Progress of chemical technology and biotechnology enables to substitute near 50–70% oil feedstock by biomass that is created the basis for sustainable development of organic chemical industry.

Key words: biomass, enzyme, organic chemicals, sugars, cellulose, natural substances.