

УДК 577.15.08

## УСТАНОВКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ БИОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ НЕДРЕВЕСНОГО СЫРЬЯ

© 2014 г. И.Н. Павлов

Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, г. Бийск  
Бийский технологический институт (филиал)  
Алтайского государственного технического университета  
им. И.И. Ползунова

### Введение

Каталитические технологии занимают одно из ведущих мест среди перспективных направлений химической промышленности [1]. В настоящее время широко востребованы биокаталитические процессы для переработки растительной биомассы различного происхождения: лесных ресурсов, сельскохозяйственных культур, микроводорослей и др. Этот спрос продиктован как минимум двумя аспектами современного состояния смежных отраслей — химической, энергетической и нефтедобывающей. Прежде всего, это ставшие вполне очевидными ограничения использования традиционной углеводородной энергетики, связанные с истощением мировых природных запасов ископаемых ресурсов и значительным экологическим ущербом от ее распространения. И второе, — это вполне очевидный потенциал использования возобновляемой растительной биомассы, имеющей практически бесконечный ресурс и экологическую чистоту переработки и потребления [2, 3]. К одному из перспективных видов возобновляемой биомассы относят целлюлозосодержащие растительные материалы (отходы сельского хозяйства, отходы производств зерноподготовки, быстрорастущие растения) [4, 5]. Работы по биокаталитическому превращению разных видов сырья, включая целлюлозосодержащее, в этанол [6] и химической трансформации вторич-

ного целлюлозного сырья в эфиры целлюлозы [7] встречаются в литературе. На сегодняшний день эти виды сырья, благодаря большим запасам и постоянному воспроизводству, являются уникальным источником альтернативной энергии [8]. Преимущества использования альтернативной энергии, в частности биотоплив, обеспечивают увеличение объемов ее производства и возрастание конкурентоспособности традиционной топливной углеводородной энергетике, особенно на фоне прогнозирования спада потребности в углеводородном сырье [9]. Одной из проблем, ограничивающих конверсию целлюлозосодержащего сырья (ЦСС) в технологии производства возобновляемой энергии, является трудность расщепления входящих в него высокомолекулярных углеводов.

Высокая стоимость ферментов и прочность лигноцеллюлозной структуры ЦСС являются серьезными препятствиями для его внедрения в производство биоэтанола в качестве исходного сырья [10]. Кроме того существует ряд факторов, с которыми приходится сталкиваться при проведении биокаталитического гидролиза этих видов сырья: дезактивация фермента, снижение синергетического эффекта, изменение реакционной способности субстрата, ингибирование продуктом [11]. Отдельное внимание уделяется применяемым в технологии ферментным катализаторам, которые должны оказывать комплексное воздействие, обладая ксиланазной и  $\beta$ -глюкозидазной (целлобиазной) активностями [12].

В ИПХЭТ СО РАН ведутся фундаментальные исследования в области использования альтернатив-

*Павлов И.Н. — канд. техн. наук, науч. сотрудник Института проблем химико-энергетических технологий СО РАН, доцент кафедры «Машины и аппараты химических и пищевых производств» Бийского технологического института (филиал) Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова. Тел.: (3854) 30-59-85, 43-52-99. E-mail: pawlow-in@mail.ru, ipcet@mail.ru*

ных и возобновляемых источников энергии. Одним из приоритетных направлений является разработка технологии получения биоэтанола из таких видов ЦСС, как мискантус и плодовые оболочки овса. Стратегия этих исследований основана на применении методов ферментативного катализируемого гидролиза [13]. К настоящему времени накоплен опыт проведения гидролиза в небольших объемах субстратов, приготовленных на ацетатном буфере. Получены позитивные результаты по проведению гидролиза с применением биокатализаторов трех видов: целлобиогидролазы (экзоцеллюлазы), эндо-глюконазы (эндоцеллюлазы) и  $\beta$ -глюкозидазы [14, 15]. Исследована подверженность различных видов субстратов ферментативному гидролизу в зависимости от различных способов предварительной обработки ЦСС, благодаря которым раскрывается кристаллическая структура субстратов, делая их более доступными для ферментов. Продуктами ферментативного гидролиза мискантуса являются волокнистые материалы, полученные после предварительной обработки различными способами, и технические целлюлозы, образующиеся в результате облагораживания волокнистых материалов.

В дальнейших исследованиях сделан акцент на изучении возможности масштабирования результатов ферментативного гидролиза целлюлозосодержащего сырья для создания технологии промышленного производства. Кинетика биокаталитического гидролиза, как правило, характеризуется высокой начальной скоростью и существенным снижением скорости гидролиза биомассы во времени, в результате чего наблюдается неполное преобразование целлюлозы и гемицеллюлоз до растворимых сахаров [16]. Поэтому наряду с упомянутыми факторами необходимо изучить применение различных стратегий технологии ферментативного гидролиза [17]. Для проведения исследований потребовалась пилотная установка, которая отличалась бы простотой конструкции и обладала бы набором функций, достаточных для создания условий действия ферментов и впоследствии жизнедеятельности дрожжевых клеток. Решение поставленных задач стало возможным с разработкой оригинальной конструкции пилотного ферментера.

## Конструкция аппарата

В основу конструкции заложена модель вертикального аппарата с перемешивающим устройством, оборудованного теплообменным элементом,

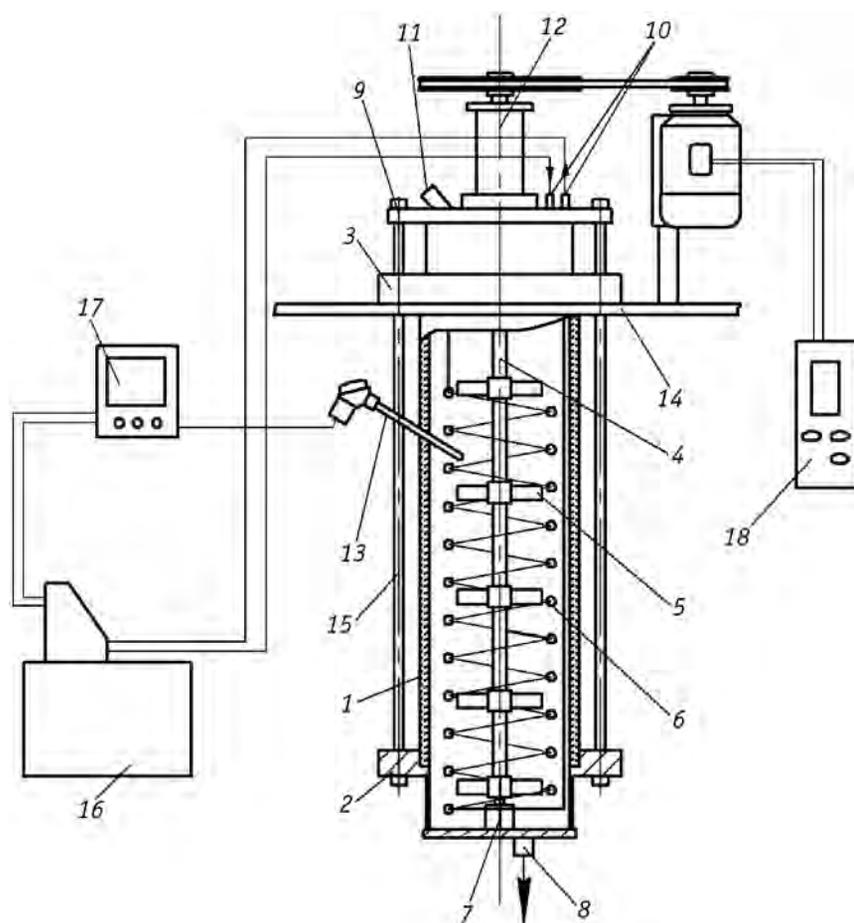
приспособлениями для подачи сред, отбора проб (рис. 1).

Ферментер является физической моделью промышленного ферментера с многоярусным перемешивающим устройством и выполнен с сохранением типового соотношения высоты и диаметра аппарата 3 : 1. Такой подход при разработке ферментера позволит провести масштабирование процесса по объему и осуществить гидролиз в оборудовании, конструктивно и технологически приближенном к промышленным видам ферментеров. Последнее условие является весьма важным при переходе к промышленным объемам ферментации.

Фирмами — производителями оборудования для биотехнологических процессов предлагаются лабораторные, лабораторно-пилотные и промышленные ферментеры для ведения широкого круга микробиологических процессов (с ферментами, бактериями, грибами, водорослями, растительными и животными клетками). В базовую комплектацию входит набор устройств и аксессуаров (системы водоподготовки, воздухоподготовки, залива сред, аэрации, отбора проб, пеногашения, стерилизации оборудования и портов подачи сред, герметизации, автономные источники питания, измерительные и контрольные блоки и ряд других), позволяющих вести любые микробиологические процессы. Их характеризует идентичность конструкции при переходе от аппаратов малого объема к большим.

Комплектация разработанного ферментера (см. рис. 1) является упрощенной, учитывающей специфику процесса ферментативного гидролиза исследуемых целлюлозосодержащих субстратов: отсутствие систем аэрирования, пеногашения, автоматической стерилизации, автоматического контроля уровня кислотности; используются типовые элементы герметизации. Для контроля глубины протекания процесса по содержанию редуцирующих веществ предусмотрен отбор проб через нижний штуцер; анализ проб также позволяет оценить уровень кислотности в среде и произвести ее корректировку внесением щелочных или кислотных растворов. Для герметизации ферментера использованы: манжетное уплотнение вала аппарата, сальниковое уплотнение патрубков змеевика и фторопластовые прокладки в соединениях крышки и днища с обечайкой.

Несмотря на конструктивные упрощения по отношению к промышленным ферментерам, представленная конструкция реализует основные принципы управления биотехнологическим процессом



**Рис. 1.** Общий вид ферментера с элементами управления:

1 – обечайка; 2 – сварное днище; 3 – фланец аппарата; 4 – вал перемешивающего устройства; 5 – лопастная мешалка; 6 – змеевик; 7 – нижняя опора вала; 8 – сливной патрубок; 9 – плоская крышка; 10 – штуцеры подачи и отвода теплоносителя; 11 – штуцеры подачи сред; 12 – привод; 13 – датчик температуры; 14 – опорная пластина ферментера; 15 – шпильки; 16 – термостат; 17 – измеритель ПИД-регулятор; 18 – частотный преобразователь

в условиях механического перемешивания, обеспечивая его полноценное протекание. Для этого аппарат оборудован элементами контроля и автоматического управления основными параметрами процесса: температурными условиями и эффективностью перемешивания в объеме. При поддержании кислотности на надлежащем уровне сочетание этих возможностей позволяет вести процесс в течение длительного времени. Корпус аппарата целесообразно выполнить из стекла, это делает возможным визуальное наблюдение за изменениями в культуральной среде при действии ферментов. С этой целью корпус аппарата образуется путем установки стеклянной обечайки между верхним фланцем аппарата и фланцем сварного днища и фиксации с помощью шпилек.

Перемешивание в ферментере обеспечивается многоярусным перемешивающим устройством, оснащенным двухлопастными мешалками. Лопастные мешалки просты в конструкции и обеспечивают турбулизацию в объеме среды с широким диапазоном вязкости. Конструкция мешалок имеет наклонное исполнение лопастей, что приводит к образованию осевых потоков при работе перемешивающего устройства; в результате создаются циркуляционные контуры, обеспечивающие равномерное перемешивание среды и распределение фермента, субстрата, выравнивание температуры и уровня кислотности по всему объему.

Работа многоярусного перемешивающего устройства регулируется с помощью частотного преобразователя в широком диапазоне частоты вращения в зависимости от стадии ферментации и вязкости среды, что способствует доступности всей поверхности целлюлозы для действия ферментов. Приведение во вращение перемешивающего устройства происходит с помощью ременного привода, который расположен в верхней части ферментера. Для

герметизации вала использовано манжетное уплотнение.

Температура, при которой ведется процесс ферментации, оказывает огромное влияние на состояние фермента и его активность. Данная зависимость носит экстремальный характер, поэтому для каждого фермента необходима оптимальная температура, поддерживаемая в производственных условиях с точностью  $\pm 1$  °C. В разработанной установке предусмотрена система обеспечения температурного режима с необходимой точностью. Она включает в себя жидкостной термостат для подготовки и подачи теплоносителя и теплообменный элемент. В качестве последнего используется змеевик спирального типа. Измерительные и регулирующие приборы в виде датчика температуры и измерителя ПИД-ре-

гулятора, обеспечивающие работу контура теплообмена в автоматическом режиме, поддерживают температуру в ферментере с точностью  $\pm 1$  °С.

Оснащенность установки устройствами для контроля и регулирования температуры и частоты вращения позволяет проводить процесс круглосуточно, гарантируя исключение негативного влияния перепада температур на ферментный препарат, обеспечивает возможность регулировки интенсивности перемешивания в зависимости от разжижения суспензии, а также возможность визуального контроля.

Проведение процесса ферментации предусматривает поддержание необходимого уровня кислотности в среде. Для этого в конструкции ферментера предусмотрено наличие технологического штуцера, расположенного на крышке аппарата и служащего для подачи реактивов в среду при проведении корректировки кислотности среды в необходимом направлении. Попадая в аппарат, реактив вовлекается в реакционную среду и равномерно распределяется по объему среды. Контроль кислотности осуществляется путем измерения уровня pH в пробе, отбираемой из аппарата через нижний сливной штуцер.

Аппарат снабжен съемной плоской крышкой фланцевого типа, позволяющей производить быст-

рую разборку после завершения процесса ферментации. В крышке расположены штуцеры для подачи рабочих сред (субстрата, реактивов, ферментов), подвода и отвода теплоносителя, а также технологический штуцер, предусмотренный для отвода образующихся газов при сбразивании гидролизатов. Съем крышки производится вместе с перемешивающим устройством, после чего из аппарата вынимается змеевик. Таким образом происходит демонтаж всех внутренних элементов из корпуса аппарата, что обеспечивает удобство их мойки и дезинфекции при свободном доступе ко всем частям. Освободившийся корпус аппарата легко подвергается ручной мойке и стерилизации.

Технические характеристики установки представлены в таблице.

### Апробация установки

Порядок исследования ферментативного гидролиза на представленной установке включает в себя следующие стадии: загрузка субстрата, включение перемешивания и обогрева до рабочей температуры, отбор пробы для определения pH, корректировка pH (при необходимости) дозировкой в ферментер определенного количества растворов кислоты или осно-

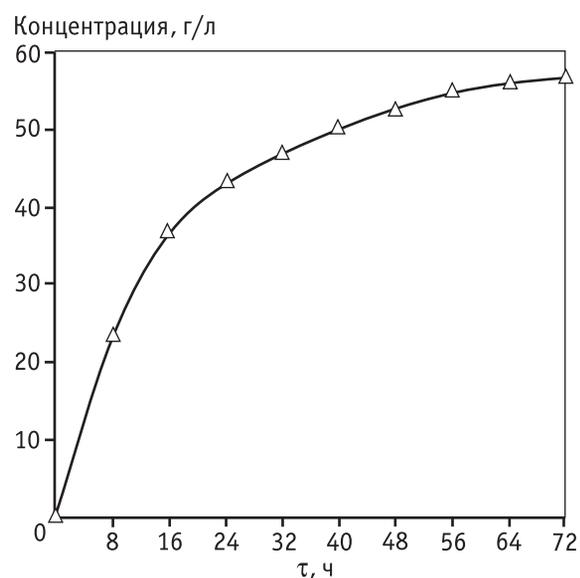
### Технологические характеристики ферментера

Характеристика	Значение
Общий объем, л	11
Рабочий объем, л	7–9
Рабочая среда	Водный субстрат целлюлозосодержащего продукта
Диапазон регулирования рабочей температуры, °С	30–50
Точность поддержания температуры в установленном режиме, °С	$\pm 1$
Время выхода на температурный режим, мин	15–25
Температура теплоносителя, °С	40–62
Диапазон регулирования частоты вращения мешалки, об/мин	250–750
Мощность привода мешалки, кВт	0,12
Вид перемешивающего устройства	Многоярусное
Тип мешалок	Двухлопастные с наклонными лопастями
Теплоноситель	Горячая вода
Уплотнение вала мешалки	Манжетное
Уплотнение патрубков ввода-вывода змеевика	Сальниковое
Уплотнение крышки и днища аппарата	Фторопластовая прокладка
Мойка и стерилизация	Ручная

вания, подготовка ферментного комплекса и дозировка его в ферментер, установка рабочей частоты перемешивания, отбор проб для контроля процесса до окончания гидролиза, разгрузка аппарата, определение количества продукта.

Произведен запуск установки на модельной среде. Проверка надежности работы установки в течение семи суток с контролем заданных значений температуры и скорости перемешивания показала, что ферментер обеспечивает поддержание параметров процесса с точностью  $\pm 1$  °С по температуре и  $\pm 2$  об/мин по частоте вращения мешалок.

С использованием разработанного ферментера проведены исследования зависимости концентрации редуцирующих веществ (РВ) в гидролизате от продолжительности ферментативного гидролиза с получением опытного образца водного гидролизата. В качестве первичного субстрата использована техническая целлюлоза, полученная комбинированным способом из мискантуса российского происхождения на опытном производстве [18, 19] с последующим облагораживанием путем обработки перекисью водорода в щелочной среде. Подготовленный субстрат с концентрацией в воде 83,3 г/л (гидромодуль 1 : 12) загружался в ферментер, где проводилось предварительное перемешивание суспензии при рабочей частоте вращения перемешивающего устройства 750 об/мин с выходом на температурный режим проведения ферментации 50 °С, который достигался через 20 мин. Температура подаваемого теплоносителя в змеевик поддерживалась на уровне 60–62 °С. После корректировки и стабилизации кислотности среды на уровне pH 4,7 путем использования ортофосфорной кислоты и (или) гидроксида аммония в реакционную массу вносили комплекс из ферментов, включающий три ферментных препарата: «Брюзайм ВГХ», «Целлолюкс-А» и «Рапидаза ЦР», каждого по 0,04 г/г субстрата. Использование данного комплекса ранее было апробировано при ферментации технической целлюлозы мискантуса в ацетатном буфере в малом объеме и установлено, что их совместное использование позволяет достичь наибольшего выхода редуцирующих веществ и сокращения времени проведения процесса [14, 20]. По мере разжижения суспензии в течение часа варьировали частоту вращения ПУ от 750 до 350 об/мин. Процесс ферментации проводили при температуре 50 °С в течение трех суток. В ходе процесса проводился отбор проб через каждые 8 ч для определения концентрации РВ в гидролизате.



**Рис. 2.** Зависимость концентрации РВ от продолжительности ферментации целлюлозы мискантуса

На рис. 2 в качестве результата проведенного с использованием ферментера эксперимента представлена зависимость концентрации РВ от продолжительности ферментации целлюлозы мискантуса. Первые 12 ч гидролиза характеризуются высокой скоростью реакции: концентрация РВ возрастает от 0 до 32 г/л. За следующие 12 ч прирост РВ составляет всего 10 г/л; через 64 ч ферментации концентрация РВ достигает 56 г/л, а к 72 ч составляет 56,7 г/л, что позволяет констатировать завершение гидролиза, так как в дальнейшем накопление РВ практически не происходит. Полученная зависимость хорошо согласуется с общими представлениями о ферментативном гидролизе целлюлозообогащенного продукта [21] с конечным выходом редуцирующих веществ в количестве 69 % от массы субстрата. Результаты проведенной в водной среде ферментации (см. рис. 2) воспроизводят результаты лабораторной ферментации в ацетатном буфере [13, 22, 23], что свидетельствует о возможности масштабирования процесса биокатализа целлюлозы мискантуса при использовании разработанного ферментера.

Полученный гидролизат был протестирован на доброкачественность сбраживанием в этанол в лабораторных условиях с контролем химического состава полученной бражки. Параллельно с лабораторным [13] было проведено сбраживание выработанных гидролизатов в разработанном ферментере. Результаты показали возможность реализации основных стадий биокаталитической трансформации

ции продукта переработки ЦСС в этанол, что свидетельствует об универсальности разработанной установки.

## Заключение

Разработана оригинальная установка для исследования биокаталитического превращения продуктов переработки недревесного сырья. Проведено ее опробование в процессах ферментации целлюлозы мискантуса и сбраживания полученных гидролизатов. Показано, что разработанное оборудование обеспечивает надежность и необходимую точность проведения экспериментов при исследовании ферментативного гидролиза субстратов технических целлюлоз из возобновляемого ЦСС с получением доброкачественных гидролизатов, пригодных для использования в качестве питательной среды при последующем проведении спиртового брожения сахаромикетами. Продемонстрирована возможность масштабирования ферментативного гидролиза (от колбы в ацетатном буфере к емкостному аппарату в водной среде). Экспериментально подтверждена применимость установки для проведения процессов как ферментативного гидролиза, так и сбраживания.

Конструкция ферментера и его аппаратурная оснащенность позволяют получать доброкачественные гидролизаты, пригодные для микробиологической конверсии, включая выращивание гель-пленки в технологии получения бактериальной целлюлозы медицинского назначения [24].

*Работа выполнена в рамках научного проекта V.40.2.1 «Разработка физико-химических основ технологии получения полупродуктов и биотоплив из недревесного растительного сырья» Программы V.40.2 «Фундаментальные исследования синтеза высокоэнергетических соединений с большим содержанием азота и композиций на их основе, полупродуктов и биотоплив из растительного сырья. Разработка основ технологии их получения и переработки» (государственная регистрация темы проекта № 01201051012).*

## Литература

1. Пармон В.Н., Носков А.С. // Катализ в промышленности. 2007. № 4. С. 3—18.
2. Третьяков В.Ф., Макарфи Ю.И., Третьяков К.В., Французова Н.А., Талышинский Р.М. // Катализ в промышленности. 2010. № 5. С. 11—29.
3. Сергеева Я.Э., Галанин Л.А., Лунин В.В., Феофилова Е.П. // Катализ в промышленности. 2010. № 5. С. 84—88.
4. Мурзин Д.Ю., Симакова И.Л. // Катализ в промышленности. 2011. № 3. С. 8—40.
5. Нуртдинов Р.М., Мухачев С.Г., Валеева Р.Т., Емельянов В.М., Шавалиева М.Ф., Шагиваева И.В., Якушев И.А. // Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 2. С. 143—147.
6. Карпов С.А. // Химическая технология. 2007. № 6. С. 257—262.
7. Удоратина Е.В. // Химическая технология. 2011. Т. 12. № 3. С. 157—162.
8. Моисеев И.И., Платэ Н.А., Варфоломеев С.Д. // Вестник Российской академии наук. 2006. Т. 76. № 5. С. 427.
9. Варфоломеев С.Д. // Катализ в промышленности. 2010. № 5. С. 8—10.
10. Yu Z., Jameel H. et al. // Biotechnology and Bioengineering. 2012. Vol. 109. № 5. P. 1131—1139.
11. Кузнецов Б.Н. // Катализ в промышленности. 2009. № 4. С. 8.
12. Короткова О.Г., Рожкова А.М., Матыс В.Ю., Кошелев А.В., Окунев О.Н., Немашкалов В.А., Синицына О.А., Правильников А.Г., Андрианов Р.М., Овешников И.Н., Давидов Е.Р., Синицын А.П. // Катализ в промышленности. 2011. № 5. С. 61—68.
13. Скиба Е.А., Будаева В.В., Павлов И.Н., Макарова Е.И., Золотухин В.Н., Сакович Г.В. // Биотехнология. 2012. № 6. С. 42—52.
14. Макарова Е.И., Будаева В.В., Митрофанов Р.Ю. // Ползуновский вестник. 2010. № 4. С. 192—198.
15. Макарова Е.И., Будаева В.В., Скиба Е.А. // Химия растительного сырья. 2013. № 2. С. 43—50.
16. Douglas B. Jordan, Michael J. Bowman, Jay D. Braker, Bruce S. Dien, Ronald E. Hector, Charles C. Lee, Jeffrey A. Mertens, Kurt // Biochem. J. 2012. № 442. P. 241—252.
17. Taherzaden M.J., Karimi K. // BioResources. 2007. Vol. 2. № 4. P. 707—738.
18. Золотухин В.Н., Будаева В.В., Митрофанов Р.Ю. / Синтез и разработка технологии компонентов высокоэнергетических составов и химических продуктов гражданского применения: тезисы докладов научно-технической конференции, посвященной 50-летию отдела 20 ФГУП «ФНПЦ «Алтай» (17—18 июня 2010 г., г. Бийск). Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2010. С. 55—57.
19. Золотухин В.Н., Будаева В.В. / Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы V Всерос. конф. 24—26 апреля 2012. Барнаул: Изд-во Алт. ун-та. 2012. С. 75—77.

20. *Скиба Е.А.* / Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы V Всерос. конф. 24–26 апреля 2012. Барнаул: Изд-во Алт. ун-та. 2012. С. 384–386.
21. *Синицын А.П.* Биоконверсия лигноцеллюлозных материалов / А.П. Синицын, А.В. Гусаков, В.М. Черноглазов. М.: Изд-во Московского ун-та, 1995. 224 с.
22. *Макарова Е.И., Будаева В.В.* / Альтернативные источники сырья и топлива: тезисы докладов III Международной научно-технической конференции «АИСТ — 2011», Минск, 24–26 мая 2011 г. / Под ред. В.Е. Агабекова, И.И. Лиштван. Минск: Изд-во института химии новых материалов НАН Беларуси, 2011. С. 50.
23. *Сакович Г.В., Будаева В.В., Скиба Е.А., Макарова Е.И., Павлов И.Н., Кортусов А.Н., Золотухин В.Н.* // Ползуновский вестник. 2012. № 4. С. 173–177.
24. *Митрофанов Р.Ю., Будаева В.В., Сакович Г.В.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2010. № 5. С. 587–592.

## Статьи, опубликованные в журнале «Катализ в промышленности» в 2013 г.

### ОБЩИЕ ВОПРОСЫ КАТАЛИЗА

**Брыкин А.В., Артемов А.В., Колегов К.А.**  
Анализ рынка редкоземельных металлов (РЗМ) и РЗМ-катализаторов..... № 4

**Ечевский Г.В., Коднев Е.Г., Носырева Г.Н.**  
Способы повышения стабильности каталитического действия цеолитов типа MF1 и увеличения общего срока службы катализаторов на их основе ..... № 4

**Половинкин М.А., Костюченко В.В., Ванчурин В.И., Джумамухамедов Д.Ш., Володеев В.В.**  
Экструзионное формование энергосберегающих форм зерен (типоразмеров) железомолибденового катализатора для процесса окисления метанола в формальдегид ..... № 4

**Бельская О.Б., Гуляева Т.И., Дуплякин В.К., Лихолобов В.А.**  
Роль гидролизованных форм предшественника в формировании адсорбционных и каталитических свойств нанесенной платины в катализаторах Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ..... № 6

**Василевич А.В., Бакланова О.Н., Лавренов А.В., Княжева О.А., Гуляева Т.И., Тренихин М.В., Лихолобов В.А.**  
Синтез и исследование массивных карбидов молибдена и нанесенных карбидсодержащих катализато-

ров состава Mo<sub>2</sub>C/C, полученных методом механической активации ..... № 6

### КАТАЛИЗ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

**Буянов Р.А., Пармон В.Н.**  
О полифункциональных монокристаллических структурах как о нанороботах, управляющих нанотехнологиями ..... № 3

### КАТАЛИЗ В НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

**Казак М.О., Лавренов А.В., Дуплякин В.К.**  
Гидроизомеризация бензолсодержащих бензиновых фракций на катализаторе Pt/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Превращения модельного и реального сырья .... № 3

**Зырянова М.М., Бадмаев С.Д., Беляев В.Д., Амосов Ю.И., Снытников П.В., Кириллов В.А., Собянин В.А.**  
Каталитическая конверсия углеводородного сырья в топливо для энергоустановок..... № 3

**Гайдамака С.Н., Тимофеев В.В., Леменовский Д.А., Кардашев С.В., Паренаго О.О., Баграташвили В.Н., Сергиенко С.А., Брусова Г.П., Лунин В.В.**  
О возможности сверхкритической флюидной регенерации промышленного катализатора риформинга Pt-Re/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в смесях O<sub>3</sub>/CO<sub>2</sub> ..... № 3

**Мамонов Н.А., Кустов Л.М., Алхимов С.А., Михайлов М.Н.**

Одномерная гетерогенная модель реактора синтеза Фишера – Тропша с неподвижным слоем катализатора в приближении изотермических гранул..... № 3

## **КАТАЛИЗ В ХИМИЧЕСКОЙ И НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

**Бланкеншип С., Разш Р., Сун М., Урбансиц М., Золдак Р.**

Каталитическая технология очистки олефинов от ацетиленов,  $\text{NO}_x$ , и кислорода ..... № 1

**Кумар Н., Маки-Арвела П., Мусакка Н., Кубикка Д., Кангас М., Тиитта М., Остерхольм Х., Леино А.-Р., Кордас К., Хейккила Т., Салми Т., Мурзин Д.Ю.**

Раскрытие циклов в декалине с использованием иридийсодержащих гибридных цеолитных мезопористых материалов ..... № 1

**Герасимов Д.Н., Фадеев В.В., Логинова А.Н., Лысенко С.В.**

Катализаторы на основе цеолита ZSM-23 в процессе изодепарафинизации масляного сырья ..... № 1

**Балларини А.Д., де Мигуэль С., Кастро А., Целза О.**

Дегидрирование *n*-декана на биметаллических PtSn и PtGe катализаторах, приготовленных с использованием DIP-процесса ..... № 2

**Кузьмин В.З., Каюмов И.А., Сафарова И.И., Сафин Д.Х., Шепелин В.А.**

Развитие технологии получения высококонцентрированного изобутилена ..... № 2

**Алхимов С.А., Григорьев Д.А., Михайлов М.Н.**

Гибридные металл-цеолитные катализаторы синтеза Фишера – Тропша для получения фракции углеводородов  $\text{C}_5\text{--C}_{18}$  ..... № 4

**Андрушкевич Т.В., Попова Г.Я., Данилевич Е.В., Золотарский И.А., Накрохин В.Б., Никоро Т.А., Стомпель С.И., Пармон В.Н.**

Новый газофазный метод производства муравьиной кислоты. Испытания на пилотной установке..... № 5

**Шиманская Е.И., Долуда В.Ю., Сульман Э.М.**

Синтез 2-метил-1,4-нафтохинона (витамин К3) с применением наноструктурированных золотосодержащих катализаторов в уксусной кислоте и в сверхкритическом диоксиде углерода..... № 5

**Гордеев А.В., Князев А.С., Водянкина О.В.**

Метатезис транс-бутена-2 и этилена в пропилен на катализаторах на основе молибдена ..... № 6

## **ИНЖЕНЕРНЫЕ ПРОБЛЕМЫ. ЭКСПЛУАТАЦИЯ И ПРОИЗВОДСТВО**

**Астановский Д.Л., Астановский Л.З., Кустов П.В.**

Каталитическое окисление природного газа с применением беспламенных горелок новой конструкции..... № 1

**Назаров М.В., Ласкин А.И., Ильясов И.Р., Ламберов А.А., Бикмурзин А.Ш., Шатилов В.М., Назмиева И.Ф.**

Опытно-промышленные испытания катализатора селективного гидрирования ацетиленов ..... № 2

**Ласкин А.И., Ильясов И.Р., Назаров М.В., Ламберов А.А., Назмиева И.Ф., Шатилов В.М., Бикмурзин А.Ш.**

Опытно-промышленные испытания катализатора селективного гидрирования метилацетилена и пропандиена..... № 3

**Шарова Е.С., Фалеев С.А., Иванчина Э.Д., Гынгазова М.С., Полубоярцев Д.С., Кравцов А.В.**

Динамика свойств Pt-катализаторов риформинга в процессе промышленной эксплуатации ..... № 3

**Романовский Р.В., Ивашкина Е.Н., Францина Е.В., Долганов И.М., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В., Иванов С.Ю.**

Совершенствование режимов эксплуатации платиновых катализаторов дегидрирования парафинов  $\text{C}_9\text{--C}_{14}$  на основе учета физико-химических закономерностей процесса ..... № 4

**Овчинникова Е.В., Чумаченко В.А., Валуйских Н.Н.**

Исследование влияния параметров процесса на температурные режимы и производительность трубчатого реактора окисления метанола в формальдегид ..... № 4

**Смоликов М.Д., Кирьянов Д.И., Колмагоров К.В., Удрас И.Е., Затолокина Е.В., Белый А.С.**

Опыт промышленного производства и эксплуатации новых катализаторов риформинга ПР-81 и ШПР-81 ..... № 6

**Сидоренко А.Ю., Сеньков Г.М., Агабеков В.Е.**

Влияние кислотной обработки на состав, структуру и каталитические свойства природного алюмосиликата в реакции изомеризации  $\alpha$ -пинена ..... № 6

**Смоликов М.Д., Гончаров В.Б., Садовская Е.М., Казанцев К.В., Затолокина Е.В., Кирьянов Д.И., Паукштис Е.А., Бальжинимаев Б.С., Белый А.С.**  
Изучение роли состояния платины в катализаторах Pt/SO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для изомеризации *n*-гексана ..... № 6

## ОТЕЧЕСТВЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

**Таран О.П., Деком К., Полянская Е.М., Аюшеев А.Б., Бессон М., Пармон В.Н.**

Катализаторы на основе углеродного материала «Сибунит» для глубокого окисления органических экотоксикантов в водных растворах. Аэробное окисление фенола в присутствии окисленных углеродных и Ru/C катализаторов ..... № 1

**Данов С.М., Сулимов А.В., Овчаров А.А., Овчарова А.В.**

Исследование процесса формования титансодержащего цеолита..... № 1

**Максимов Ю.М., Кирдяшкин А.И., Аркатова Л.А.**

Конверсия метана на катализаторах, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза ..... № 2

**Малютин А.В., Либерман Е.Ю., Михайличенко А.И., Аветисов И.Х., Кошкин А.Г., Конькова Т.В.**

Каталитическая активность нанодисперсных твердых растворов M<sub>0,1</sub>Zr<sub>0,18</sub>Ce<sub>0,72</sub>O<sub>2</sub>, где М – редкоземельный металл, в реакции окисления монооксида углерода..... № 3

**Дубинин Ю.В., Языков Н.А., Симонов А.Д., Яковлев В.А., Сараев А.А., Каичев В.В., Булавченко О.А., Ищенко А.В., Мокринский В.В., Ермаков Д.Ю.**

Исследование катализаторов глубокого окисления СО и органических веществ для кипящего слоя ..... № 4

**Полотнюк О-В.Я.**

К истории пуска первого производства анилина парофазным контактным восстановлением нитробензола водородом ..... № 4

**Халилов И.Ф., Ильясов И.Р., Герасимова А.В., Ламберов А.А., Бикмурзин А.Ш., Шатилов В.М.**

Влияние промотирования кобальтом и цинком на гидрирующую и олигомеризующую активность Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора в процессе гидрирования БТК-фракции ..... № 5

**Кугатов П.В., Жирнов Б.С., Суровикин Ю.В.**

Исследование активности палладиевых катализаторов на основе нового низкозольного углеродного носителя в модельной реакции дегидрирования циклогексана в бензол ..... № 5

**Потемкин Д.И., Снытников П.В., Семитут Е.Ю., Плюснин П.Е., Шубин Ю.В., Собянин В.А.**

Биметаллический Au-Cu/CeO<sub>2</sub> катализатор: синтез, структура и каталитические свойства в избирательном окислении СО ..... № 5

**Чуб О.В., Мокринский В.В., Решетников С.И., Языков Н.А., Дубинин Ю.В., Симонов А.Д., Яковлев В.А.**

Кинетика окисления монооксида углерода на промышленном медьсодержащем катализаторе для кипящего слоя..... № 5

**Полотнюк О-В.Я.**

К истории становления в Советском Союзе первого производства антрахинона. Часть 1. Разработка и внедрение промышленного производства антрахинона окислением антрацена кислородом воздуха в неподвижном слое катализатора..... № 5

**Бекмухамедов Г. Э., Егорова С. Р., Ламберов А. А.**

Влияние природы окиснокремниевых структур на активность алюмохромового катализатора в реакции дегидрирования изобутана ..... № 6

## КАТАЛИЗ И ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

**Терехов А.В., Занавескин Л.Н., Занавескин К.Л., Конорев О.А.**

Каталитическое гидрохлорирование хлоруглеводородов в среде растворов гидроксида натрия. Часть 2. Превращения гексахлорэтана и других полихлорэтанов ..... № 2

**Макаревич К.С., Кириченко Е.А., Лебухова Н.В., Карпович Н.Ф.**

Особенности формирования композиций CuMoO<sub>4</sub>/базальтовое волокно для каталитического дожигания сажи ..... № 2

## БИОКАТАЛИЗ

**Ванг Ю., Ванг Х., Джин Дж.**

Fe-гуминовые кислоты в качестве катализатора для сжижения угля..... № 1

**Хромова С.А., Смирнов А.А., Селищева С.А., Кукушкин Р.Г., Дундич В.О., Трусов Л.И., Яковлев В.А.**

Магнийсодержащие катализаторы для декарбонирования бионефти..... № 2

- Гамаюрова В.С., Зиновьева М.Е., Чан.Т.Т. Хьонг**  
Особенности ферментативного гидролиза касторового масла ..... № 2
- Смирнова М.Ю., Кихтянин О.В., Рубанов А.Е., Трусов Л.И., Ечевский Г.В.**  
Влияние содержания металла на поведение катализатора Pt/SAPO-31 в гидропревращении подсолнечного масла ..... № 2
- Ларичев Ю.В., Елецкий П.М., Тузиков Ф.В., Яковлев В.А.**  
Разработка технологии получения пористых углерод-кремнеземных композитов и углеродных материалов из рисовой шелухи, исследование их текстурных и дисперсных характеристик ..... № 2
- Будаева В.В., Макарова Е.И., Скиба Е.А., Сакович Г.В.**  
Ферментативный гидролиз продуктов гидротермобарической обработки мискантуса и плодовых оболочек овса ..... № 3
- Заварухин С.Г., Иванова А.С., Кукушкин Р.Г., Лебедев М.Ю., Симонов А.Н., Шерстюк О.В., Яковлев В.А., Трусов Л.И.**  
Кинетика переэтерификации рапсового масла на гетерогенном барий-алюмооксидном катализаторе с учетом давления метанола ..... № 3
- Филинская Т.Г., Черваков О.В., Герасименко К.О., Танько Ж.Ю.**  
Применение новых гетерогенных сульфокислотных полимерных катализаторов при переработке отходов жироперерабатывающих производств ..... № 3
- Проскурина О.В., Короткова О.Г., Рожкова А.М., Матыс В.Ю., Кошелев А.В., Окунев О.Н., Немашкалов В.А., Сеницына О.А., Сеницын А.П.**  
Применение технологии «фьюжн» для создания высокоэффективных биокатализаторов на основе рекомбинантных штаммов гриба *Penicillium verruculosum* для конверсии целлюлозосодержащей биомассы ... № 5
- Селищева С.А., Лебедев М.Ю., Решетников С.И., Трусов Л.И., Яковлев В.А.**  
Кинетика процесса гидрооблагораживания триглицеридов жирных кислот рапсового масла в мягких условиях ..... № 5
- Доронин В.П., Потапенко О.В., Липин П.В., Сорокина Т.П.**  
Превращения растительных масел в условиях каталитического крекинга ..... № 6
- Макарова Е.И., Будаева В.В., Скиба Е.А., Сакович Г.В.**  
Ферментативный гидролиз целлюлоз, полученных гидротермобарической обработкой мискантуса и плодовых оболочек овса ..... № 6
- Проскурина О.В., Короткова О.Г., Рожкова А.М., Матыс В.Ю., Кошелев А.В., Окунев О.Н., Немашкалов В.А., Сеницына О.А., Ревин В.В., Сеницын А.П.**  
Эндоглюканаза IV *Trichoderma reesei* – новый компонент биокатализаторов на основе целлюлозного комплекса гриба *Penicillium verruculosum* для гидролиза целлюлозосодержащей биомассы ..... № 6

## ХРОНИКА

- К 75-летию Е.З. Голосмана ..... № 1
- Институту катализа им. Г.К. Борескова – 55 лет! ... № 3
- Поздравляем Валентина Николаевича Пармона – главного редактора журнала «Катализ в промышленности»! ..... № 3
- Дмитрию Юрьевичу Мурзину – 50 лет!..... № 3
- Носкову Александру Степановичу – 60 лет! ..... № 4
- Вручение грантов Топсе победителям конкурса 2013 года ..... № 4
- ГИАП, НИАП и НИАП-КАТАЛИЗАТОР– 55 лет ... № 5
- К 90-летию проф. Е.И. Клубуновского ..... № 5
- Институту проблем переработки углеводов СО РАН – 10 лет..... № 6
- Поздравляем с 75-летием Вениамина Давыдовича Кальнера ..... № 6
- Члену редколлегии журнала «Катализ в промышленности» Альберту Львовичу Липидусу – 80 лет ..... № 6