

- енко Э., Бахтадзе В., Картвелишвили Д., Кикнадзе Л., Бардавелидзе Д., Дзисяк А., Кирина О., Исаева Е. Симпозиум с участием специалистов стран СЭВ «Снижение токсичности отработавших газов двигателей внутреннего горения». Доклады участников симпозиума. Москва, 1981. С. 151–156.
7. Ребиндер П.А. Физико-химическая механика – новая область науки. Москва: Знание, 1958. С. 64.
  8. Бахтадзе В.Ш., Джанджава Р.В., Мосидзе В.П., Кар- твелишвили Д.Г., Харабадзе Н.Д. Российская конференция «Научные основы приготовления и технологии катализаторов». Тезисы докладов. Новосибирск, 2004. С. 219–220.
  9. Гиньё А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика. М.: Физмат. мет., 1961. С. 604.
  10. Панчишный В.И. Сб. «Глубокое каталитическое окисление углеводородов». М.: «Наука», 1981. Вып. 18. С. 145–168.

УДК 620.95

## ПОТЕНЦИАЛ ПРИМЕНЕНИЯ МИКРОВОДОРОСЛЕЙ В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЯ ДЛЯ БИОЭНЕРГЕТИКИ

© 2012 г. К.Н. Сорокина<sup>1,2</sup>,  
В.А. Яковлев<sup>1,3</sup>, А.В. Пилигаев<sup>1,3</sup>,  
Р.Г. Кукушкин<sup>1,3</sup>, С.Е. Пельтек<sup>2</sup>,  
Н.А. Колчанов<sup>2,3</sup>, В.Н. Пармон<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Институт катализа СО РАН, Новосибирск

<sup>2</sup> Институт цитологии и генетики СО РАН, Новосибирск

<sup>3</sup> Новосибирский государственный университет

### Введение

Последнее десятилетие характеризуется сокращением доли ископаемого углеводородного сырья в производстве жидкых моторных топлив за счет замены на альтернативное сырье растительного происхождения. Причиной является снижение разведен-

ных запасов высококачественной «легкой» нефти, сложность освоения новых ее месторождений и истощение старых, что вызывает нестабильность цен на углеводородное сырье при возрастающем спросе на нефть и продукты ее переработки. Проблема дополняется необходимостью снижения выбросов «парникового газа» —  $\text{CO}_2$  — в атмосферу. Все это стимулирует внедрение альтернативных «зеленых» технологий и развитие новой отрасли промышленности — биоэнергетики.

Растительную биомассу рассматривают в качестве важнейшего компонента возобновляемых источников энергии, включающих солнечную, ветровую и геотермальную энергию. Существенно, что биомасса растений является потенциальным источником не только энергетического сырья, но и сырья, способного заменить нефть на химических предприятиях [1]. Кроме того, использование растительной биомассы в качестве крупнотоннажного энергетического и химического сырья позволяет не только сохранить баланс в атмосфере между эмиссией и

**Сорокина К.Н.** – канд. биол. наук, зав. сектором промышленной микробиологии Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН; Институт цитологии и генетики СО РАН. Тел.: (383) 326-95-86.

E-mail: sorokina@catalysis.ru

**Пилигаев А.В.** – мл. науч. сотрудник Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. E-mail: piligaev@catalysis.ru

**Яковлев В.А.** – канд. хим. наук, зав. лабораторией каталитических методов переработки возобновляемого сырья того же института.

Тел.: (383) 326-96-50. E-mail: yakovlev@catalysis.ru

**Кукушкин Р.Г.** – мл. науч. сотрудник того же института.

Тел.: (383) 326-96-52. E-mail: roman@catalysis.ru

**Пельтек С.Е.** – канд. биол. наук, зав. лабораторией молекулярных биотехнологий, зам. директора Института цитологии и генетики СО РАН. Тел.: (383) 363-49-97. E-mail: pelttek@bionet.nsc.ru

**Колчанов Н.А.** – д-р биол. наук, директор того же института.

Тел.: (383) 363-49-80. E-mail: kol@bionet.nsc.ru

**Пармон В.Н.** – д-р хим. наук, директор Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Тел.: (383) 330-82-69. E-mail: parmon@catalysis.ru

поглощением  $\text{CO}_2$ , но и создает возможность более эффективно использовать доступные биоресурсы. При этом растительная биомасса является экологически более чистой, чем, например, уголь; так, при сжигании биомассы образуется менее 0,2 % диоксида серы и 3–5 % золы в сравнении с 2–3 и 10–15 %, соответственно, для угля [2].

В наши дни наиболее передовым и экологически оправданным является применение биомассы в производстве биотоплив. Так, в европейских странах доля использования биотоплив в качестве моторных в 2010 г. составила 5,75 %, а к 2020 г. планируется увеличить этот показатель до 10 % [3]. Несмотря на многообразие возможностей применения растительной биомассы в качестве сырья для химической промышленности, к настоящему времени не определена сельскохозяйственная культура, максимально удовлетворяющая требованиям к продуцируемой биомассе как источнику сырья для энергетики и химии. В связи с этим актуальны исследования по поиску оптимального источника растительной биомассы, характеризующегося одновременно высокой продуктивностью и доступностью, а также низкой ресурсо- и энергозатратностью при культивировании и переработке.

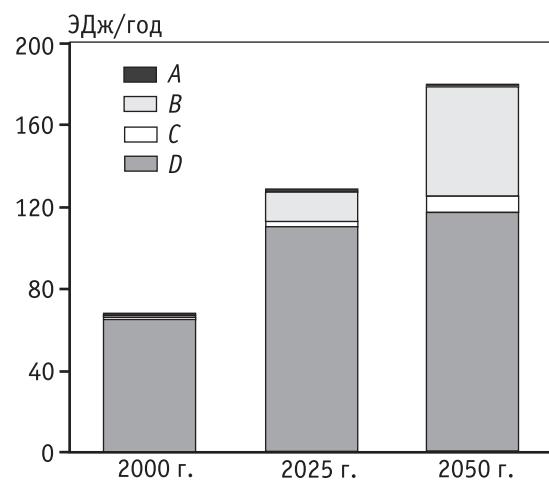
В настоящее время в мире производят много биотоплива только «первого» поколения, где в качестве сырья используют традиционные зерновые сельскохозяйственные культуры: сахарный тростник, сорго и т.п. (производство биоэтанола), а также масличные культуры типа сои, рапса, подсолнечника и т.п. (производство биодизельного топлива).

Биотопливо «второго» поколения, производимое из сырья непищевого назначения, такого, как отходы деревопереработки и сельского хозяйства, а также специально культивируемые «энергетические» культуры типа быстрорастущих древесных пород и трав (Мискантус) [4], является, несомненно, более перспективным ввиду значительных ресурсов, в том числе и в России. Однако необходимость предварительной обработки сырья и низкий выход целевого продукта приводит к тому, что сейчас существуют лишь единичные предприятия, производящие биотоплива второго поколения [5].

Биотоплива «третьего» поколения связывают с использованием биомассы микроводорослей, которая как энергетическое сырье по своим характеристикам превосходит другие сырьевые биоресурсы. Подтверждено, что выращивание микроводорослей является менее затратным, а их высокая продук-

тивность позволяет получить с единицы площади значительно больше запасенной химической энергии, нежели при культивировании традиционных наземных сельскохозяйственных культур. Так, например, при культивировании некоторых аквакультур водорослей с гектара можно получать около  $98,4 \text{ м}^3$  высококачественного биотоплива в год [6], в то время как, например, из рапса при урожайности 16 ц/га в год можно получить лишь  $0,68 \text{ м}^3$  биотоплива. Экономические расчеты показывают, что затраты на производство биомассы микроводорослей в объеме 100 т/год составляют около 3000 дол. в год, и при увеличении масштабов производства затраты снижаются. При культивировании может использоваться диоксид углерода, образующийся при сжигании теплоносителей, что также поможет существенно уменьшить расходы на производство [7].

Применение конкретного вида сырья для производства биотоплив в различных регионах непосредственно связано с особенностями климата и национальных природных биоресурсов. Так, например, для США традиционной культурой для производства биодизельного топлива является соя, в то время как в Юго-Восточной Азии издавна возделывают культуры типа масличной пальмы, масло которой также можно употреблять для производства биодизельного топлива. Использование аквакультур микроводорослей представляет интерес для большинства стран, обладающих значительными водными ресурсами, в том числе и для России. При



Прогноз общего потребления энергии транспортом, ЭДж/год ( $10^{18}$  Дж/год)

A – электроэнергия; B – биотопливо; C – газообразные углеводородные топлива; D – моторные топлива, полученные из ископаемого сырья

этом для культивирования микроводорослей можно использовать водные ресурсы, непригодные для сельского хозяйства: морскую воду, воду с высокой соленостью, а также сточные воды промышленных предприятий и т.п.

По оценкам экспертов [8], к 2030 г. общее потребление первичных энергоресурсов в мире вырастет на 55 % по отношению к ныне существующему. Доминирование ископаемых топлив при этом будет сохраняться. Однако, по прогнозам [9], в секторе производства моторных топлив для транспорта доля биотоплив будет непрерывно возрастать, особенно биотоплив «второго» и «третьего» поколений (см. рисунок).

Микроводоросли — самые быстрорастущие и высокоэнергетические растения — могут стать основой для крупнотоннажного производства моторных биотоплив, тем самым создав базу для устойчивого развития энергетики будущего.

### **Уровень развития технологий производства биомассы из микроводорослей**

Существующее биоразнообразие микроводорослей, а также широкий диапазон климатических условий обитания позволяет получить множество потенциальных источников высокоэнергетической биомассы, обладающих различным химическим составом и свойствами [10]. Основным преимуществом использования микроводорослей в качестве сырья для получения такой биомассы является высокая скорость их воспроизведения, способность накапливать значительное количество жиров и, при наличии благоприятных условий, расти в течение всего года. Обычно при оптимальном поступлении питательных веществ и наличии всех факторов роста (солнечный свет, вода, диоксид углерода и минеральные соли) масса микроводорослей за сутки способна удваиваться. При этом она может служить источником не только триацилглицеридов и углеводородов, используемых в производстве биотоплив, но и множества других высокоценных веществ: пигментов, сахаров, витаминов, антибиотиков [11].

Основной проблемой на пути к широкомасштабному производству биомассы микроводорослей в качестве базового сырья для биоэнергетики является необходимость увеличения продуктивности отдельных культур в отношении накопления жиров и углеводородов. Известно, что на продуктивность

влияют как условия культивирования, так и генотип самого штамма, причем процентное содержание жиров в биомассе может широко варьировать даже в пределах одного вида. Найдено, что максимальное количество липидов (до 85 %) в расчете на сухую массу содержится в некоторых зеленых водорослях, минимальное (около 2 %) — в синезеленых водорослях [12]. Однако далеко не все виды микроводорослей могут быть использованы в качестве сырья для производства биодизельного топлива. Выбор адекватной культуры зависит от интегрального химического состава ее биомассы и количественного содержания липидной фракции (жирных кислот и их производных) в сырье. Для оптимального производства энергетической биомассы требуется способность штамма к культивированию при высоких плотностях клеток и устойчивости к внешним воздействиям, таким, как pH среды, температура и соленость воды, содержание растворенного  $O_2$  и  $CO_2$ , а также состав культивационной среды.

Культивирование микроводорослей для наработки биомассы можно проводить как в закрытых системах (фотобиореакторы), так и открытых бассейнах или прудах; возможны также гибридные системы, сочетающие оба упомянутых подхода. Выбор способа выращивания отдельных штаммов определяется объемом необходимых капитальных вложений на создание фотосистемы и операционными затратами на проведение процесса. В большинстве случаев затраты на конструирование закрытого фотобиореактора оказываются выше, чем на культивирование в прудах [13]. Как показывает практика, закрытые фотобиореакторы дороже и в эксплуатации, в них проблематично добиться соблюдения оптимальных параметров массопереноса суспензии микроводорослей [6]. С другой стороны, культивирование в открытых прудах, несмотря на незначительность операционных затрат, не обеспечивает высокую скорость воспроизведения биомассы. Кроме того, возможно загрязнение культуры чужеродным биологическим материалом (другие виды микроводорослей, грибы и бактерии), что сказывается на качестве получаемого сырья [14].

К настоящему времени накоплено много данных по содержанию триацилглицеридов в отдельных штаммах микроводорослей. Наиболее высоким содержанием липидов по отношению к сухой массе характеризуются следующие виды: *Chlorella sp.* (28—32 %), *Neochloris oleoabundans* (35—54 %), *Nannochloropsis sp.* (31—68 %), *Botryococcus braunii* (25—85 %), *Dunaliella*

*tertiolecta* (36–42 %), *Scenedesmus* TR-84 (45 %) [15–19]. Из них для производства биомассы в промышленном масштабе были испытаны лишь отдельные штаммы родов *Chlorella*, *Scenedesmus* и *Dunaliella*, что обусловлено высокой скоростью их роста и устойчивостью к внешним воздействиям [14]. В качестве особо перспективного для массового культивирования штамма микроводорослей с высоким содержанием липидов в настоящее время рассматривают вид *Botryococcus braunii*, который характеризуется высоким, вплоть до 85 % от сухой массы, содержанием липидов, а также их составом, включающим тритерпеновые углеводороды  $C_{33}$ – $C_{37}$ , так называемые ботриококцины, которые по размерам углеводородных хвостов наиболее близки к углеводородам типичных легких нефтей [16]. В России в Институте катализа СО РАН успешно освоено культивирование штамма микроводоросли *Botryococcus braunii* UTEX 2441 в панельном фотобиореакторе объемом 110 л, причем оптимизация условий позволила получать до 33 мг/л сухой биомассы в сутки (неопубликованные данные).

Современные методы генетической инженерии дают возможность модифицировать метаболизм клетки, повышая накопление липидов и улучшая таким образом продуктивность и технологические свойства штаммов микроводорослей, используемых для производства высокоэнергетической биомассы [20, 21]. Известно, что нефтяная компания «Exxon Mobil» (США) объединила свои усилия с биотехнологической компанией «Synthetic Genomics» (США) для скрининга и создания новых высокопродуктивных штаммов микроводорослей [22]. Основным вопросом, решение которого позволяет создавать высокопродуктивные культуры, является исследование особенностей внутриклеточной регуляции накопления липидов при попадании культуры в стрессовые условия [23] и выявление факторов, влияющих на внутриклеточную регуляцию. Так, во множестве исследований показано, что микроводоросли увеличивают накопление липидов при снижении концентрации азотистых соединений в среде для культивирования. Напротив, дефицит фосфатов в среде увеличивает содержание углеводов в клетках, а также некоторых вторичных метаболитов [24].

Большой интерес представляет возможность применения микроводорослей для утилизации  $CO_2$ , прежде всего из дымовых и отработанных газов ТЭЦ [25–28]. В этой связи особое значение приобретает создание штаммов микроводорослей, обладающих

повышенной способностью к ассимиляции  $CO_2$  [29]. Кроме того, необходим поиск штаммов, обладающих устойчивостью к оксидам серы и азота, содержащимся в дымовых газах [30], а также создание новых катализаторов и каталитических процессов, позволяющих значительно снижать содержание этих и иных вредных примесей в дымовых газах [20].

Несмотря на успехи в культивировании отдельных видов микроводорослей, коммерчески успешных промышленных методов экстракции липидов из их биомассы до сих пор нет. В основном используют экстракцию липидов с применением органических растворителей, что сопряжено с большими затратами на их последующую очистку и отгонку. Для этого при работах в лабораторном масштабе обычно используют высушенную биомассу микроводорослей [31]. Процедура экстракции липидов включает предварительную диспергацию биомассы ультразвуком или механическое измельчение с последующей экстракцией растворителем [32]. Применяют также экстракцию суперкритическими средами [17, 33] и специфичными растворителями, позволяющими экстрагировать определенные фракции липидов [34]. Основной проблемой при экстракции липидов из биомассы является наличие остаточной воды, которая препятствует полному разделению фаз и снижает эффективность процесса. В связи с этим большое значение приобретают технологии, обеспечивающие извлечение липидов и не требующие предварительной сушки биомассы. Разработка таких технологий начата в Мичиганском университете (США) и предполагает гидротермальную обработку водной суспензии микроводорослей в автоклаве при температуре 300 °C. В результате образуется субстанция «бионефть», по своему составу и свойствам напоминающая ископаемую нефть, но содержащая большое количество кислорода. Далее предполагается каталитическое «облагораживание» полученной «бионефти», что позволит не только снизить содержание кислорода, азота и серы в ней, но и включить в процесс получения биотоплива, помимо липидов, иные компоненты биомассы — белки и углеводы, деструкция которых повышает выход биотоплива.

## Проблемы каталитической переработки биомассы микроводорослей

Современные каталитические методы открывают широкие возможности для переработки биомассы микроводорослей в различные продукты. В данный

период времени культивирование микроводорослей ориентировано в первую очередь на получение биотоплив «третьего» поколения. Также значительный интерес представляет производство и переработка сопутствующих ценных химических продуктов, получаемых из исходной биомассы микроводорослей, в том числе кислот, альдегидов, жирных кислот.

**Газификация.** Уже апробированным способом первичной переработки биомассы водорослей является газификация, позволяющая при температурах 600–700 °C получать генераторный газ (синтез-газ), состоящий из CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, а также углеводородов C<sub>2</sub>–C<sub>3</sub> [35]. Одно из направлений использования генераторного газа — потребности малой теплоэлектроэнергетики. Так, например, компания «Solena» (США) совместно с компанией «BioFuel Systems» (Испания) ставят на коммерческую основу технологию закрытого (безотходного) цикла производства биомассы, сопряженного с производством биотоплив и тепловой энергии [17, 18]. Процесс когенерации теплоты и электроэнергии из генераторного газа требует предварительной его очистки от смол, образования которых можно избежать, используя катализаторы парового реформинга [36, 37]. Тем не менее, получение синтез-газа из микроводорослей, в особенности с высоким содержанием липидов, представляется не вполне целесообразным, так как для этих целей можно использовать более доступное и дешевое растительное сырье — лигноцеллюлозу древесины и отходы растениеводства.

**Пиролиз.** Другим простым методом первичной переработки биомассы является термический крекинг (пиролиз) сырья, протекающий при температурах 400–500 °C в отсутствие кислорода [38, 39]. Жидкие продукты такого пиролиза напоминают очень вязкий деготь и традиционно называются «бионефтью». «Бионефть» — это сложная кислая смесь кислородсодержащих соединений, которую можно использовать в качестве компонента моторных топлив только после ее переработки, чтобы удалить кислород. Для этого применяют различные процессы каталитической деоксигенации, включающие, в том числе, процессы гидрирования и гидрокрекинга.

Для получения высоких выходов жидкой бионефти используют технологию импульсного пиролиза, при котором измельченную биомассу быстро (в доли секунды) нагревают до 400–500 °C, а полученные при этом продукты пиролиза столь же быстро охлаждают («закаливают»). Импульсность процесса

предотвращает деструкцию биомассы в легкие газообразные продукты, вследствие чего выход жидкой бионефти может достигать 70–80 % [40]. Микроводоросли малы по размеру, поэтому не требуют дополнительного измельчения. Однако для эффективного импульсного пиролиза биомасса микроводорослей должна содержать минимальное количество влаги, что значительно повышает стоимость технологии [41]. Импульсный пиролиз микроводорослей является альтернативой их гидротермальной обработке в автоклаве и экстракции. Упомянутые способы переработки биомассы микроводорослей находятся на стадии разработки, поэтому преждевременно делать вывод о том, какой из подходов окажется оптимальным и целесообразным по технико-экономическим параметрам. В любом случае экстракция, гидротермальная обработка и импульсный пиролиз являются стадиями предварительной переработки биомассы микроводорослей.

**Переэтерификация.** Для получения товарных компонентов моторных топлив на настоящий момент разрабатывают процесс переэтерификации липидных компонентов метиловым спиртом для получения биодизельного топлива (метиловые эфиры длинноцепочечных карбоновых кислот), близкого по составу получаемому из растительных масел. Традиционными катализаторами переэтерификации, используемыми в производстве биодизельных топлив, являются гомогенные основания KOH, NaOH, NaOCH<sub>3</sub>, KOCH<sub>3</sub> [42–45]. В присутствии гомогенных катализаторов реакция переэтерификации происходит в мягких условиях (65 °C и 0,1 МПа) и с большой скоростью [45, 46]. Однако при этом необходима дополнительная стадия нейтрализации и выделения катализатора из продуктов. В результате образуется много сточных вод, требуется значительное время для разделения фаз [47]. Кроме того, применение гомогенных щелочных катализаторов накладывает строгие ограничения на содержание воды и свободных жирных кислот в перерабатываемом сырье. При высоком содержании свободных жирных кислот происходит дезактивация катализатора через образование мыла. Добавление избытка катализатора вызывает образование эмульсий, которые увеличивают вязкость до консистенции геля, создавая проблему отделения глицерина от метиловых эфиров. В частности, в кондиционном биодизельном топливе общая концентрация свободных жирных кислот должна быть не выше 0,5 мас.%, а общее содержание воды — не выше 0,1–0,3 мас.%.

Наличие воды в сырье способствует гидролизу эфиров, образованию свободных жирных кислот и, как следствие, мыла [42]. Учитывая, что липидная фракция микроводорослей содержит гораздо большие количества воды и свободных жирных кислот, чем растительные масла, гомогенная щелочная переэтерификация липидов микроводорослей, по-видимому, не является перспективным способом получения биотоплива.

Для переэтерификации, катализируемой гомогенными кислотами, в основном используют серную кислоту. Найдено, что относительно высокие температуры и концентрации кислот увеличивают скорость переэтерификации [48], но иногда приводят к частичному окислению и, как следствие, снижению выхода продуктов [49]. Повысить выход продуктов переэтерификации можно при проведении реакции непосредственно с высушенными микроводорослями, а не их липидной фракцией. К тому же при кислотной переэтерификации липидной фракции микроводорослей качество биодизельного топлива оказывается ниже (содержание метиловых эфиров 91–98 %), чем в одностадийном процессе переработки растительных масел (> 99 %) [50].

Наиболее рациональным способом решения проблем, возникающих при переэтерификации в присутствии гомогенных катализаторов, является использование гетерогенных катализаторов, которые не требуют нейтрализации продуктов переэтерификации: биодизельных компонент, глицерина и др., допускают регенерацию и позволяют реализовать процесс получения биодизеля в проточном режиме [51]. Кроме того, в присутствии гетерогенных катализаторов не образуются мыла, что снимает ограничения по содержанию свободных жирных кислот в перерабатываемом сырье [52].

Помимо традиционного гетерогенного катализа в последнее время большое внимание уделяется ферментативной переэтерификации с применением ферментов (липазы), иммобилизованных на различных носителях и избирательно расщепляющих сложноэфирные связи жиров [53, 54]. Достоинствами данного подхода являются его экологическая чистота и низкая энергозатратность. Однако высокая стоимость получения ферментов, их нестабильность при повышенных температурах, дезактивация в присутствии примесей и взаимодействии с продуктами реакции, а также низкие скорости превращения не позволяют пока считать данный подход экономически оправданным. Основными задачами исследо-

ваний в данном направлении являются увеличение стабильности ферментов и создание эффективных продуцентов для снижения их стоимости.

**Гидрокрекинг.** Катализитический гидрокрекинг, традиционно применяемый для «облагораживания» высококипящих фракций нефти, также может применяться для переработки липидной фракции микроводорослей [55]. Липидная фракция микроводорослей по составу органических компонентов отличается от нефтяных фракций. Например, в составе микроводоросли *Botryococcus braunii* содержатся тритерпеновые углеводороды C<sub>30</sub>–C<sub>37</sub>, метилированные сквалены C<sub>31</sub>–C<sub>34</sub>, а также различные кислородсодержащие соединения [17]. Поэтому для гидрокрекинга липидных фракций необходима разработка новых катализаторов гидрокрекинга, отличных от применяемых в нефтепереработке.

Критическим моментом для создания процесса гидрокрекинга липидов микроводорослей является разработка новых эффективных гетерогенных катализаторов, стабильных при высоком содержании воды и фосфатов при повышенных температурах и давлениях. Понизить содержание воды и фосфатов в сырье для гидрокрекинга возможно за счет недавно предложенного способа предварительной обработки микроводорослей (нагревание их водной суспензии в автоклаве), в котором создаются субкритические для воды условия (гидротермальное оживление). В отличие от других способов получения топлив из микроводорослей, гидротермальное оживление не требует предварительной сушки и экстракции липидов. К тому же данный способ позволяет перерабатывать микроводоросли даже с низким содержанием липидов. Все это помогает устранить основные факторы, препятствующие распространению технологии переработки микроводорослей в жидкое топливо.

Особенности состава биомассы микроводорослей позволяют при гидротермальной обработке обеспечить более полную деструкцию, чем в случае лигноцеллюлозы древесины или травянистых культур. Повысить качество получаемой бионефти на этапе гидротермального оживления может использование катализаторов крекинга и/или этерификации. В последнем случае процесс должен идти в присутствии метанола или этанола. При этом появляется возможность объединить процесс деструкции (гидролиз, крекинг, влажный пиролиз) органических компонент микроводорослей и этерификации карбоксильных, глицеридных гидроксильных групп с

### Продукты переэтерификации липидов микроводоросли *Botryococcus braunii* UTEX 2441 метанолом

Эфир	Молекулярная масса	Формула	Средняя мольная доля в смеси эфиров, %
Метиловый эфир тетрадекановой кислоты	242	$C_{14}H_{27}O_2CH_3$	1
Метиловый эфир гексадекадиеновой кислоты	266	$C_{16}H_{27}O_2CH_3$	13,9
Метиловый эфир гексадекатриеновой кислоты	264	$C_{16}H_{25}O_2CH_3$	8,6
Метиловый эфир гексадекановой кислоты	270	$C_{16}H_{31}O_2CH_3$	23,7
Метиловый эфир <i>изо</i> -гептадекановой кислоты	284	$C_{17}H_{33}O_2CH_3$	5,2
Метиловый эфир октадекадиеновой кислоты	294	$C_{18}H_{31}O_2CH_3$	27,1
Метиловый эфир октадекатриеновой кислоты	292	$C_{18}H_{29}O_2CH_3$	12,7
Метиловый эфир октадекановой кислоты	298	$C_{18}H_{35}O_2CH_3$	1,2
Метиловый эфир <i>изо</i> -нанодекадиеновой кислоты	308	$C_{19}H_{33}O_2CH_3$	4,6
Метиловый эфир <i>изо</i> -нанодекатриеновой кислоты	306	$C_{19}H_{29}O_2CH_3$	2

получением соответствующих эфиров. Кроме того, при этом возможно удаление соединений фосфора, азота и серы, а также увеличение теплосоздающей способности получаемых топлив и облегчение их дальнейшей переработки, например методом катализической деоксигенации с использованием новых типов катализаторов [57–62].

В Институте катализа СО РАН апробирована возможность переэтерификации липидной фракции микроводоросли *Botryococcus braunii* UTEX 2441 в присутствии как гомогенного, так и гетерогенного катализаторов [63].

Гомогенную переэтерификацию липидов микроводоросли проводили метанолом в присутствии кислотного катализатора  $H_2SO_4$  при 75 °С и нормальном давлении. После реакции для лучшего разделения органической и водной фаз добавляли избыток гексана. Для сравнения этот же процесс проводили в присутствии гетерогенного основного катализатора (гексаалюминат бария —  $BaAl_{12}O_{19}$ ) в автоклаве при более жестких условиях — 200 °С и давлении метанола 4,0 МПа. Состав продуктов в обоих случаях оказался одинаковым — метиловые эфиры жирных карбоновых кислот, являющиеся компонентами биодизельного топлива; при этом наибольшая доля приходится на метиловый эфир октадекадиеновой кислоты и метиловый эфир гексадекановой кислоты. Состав продуктов переэтерификации липидов микроводоросли *Botryococcus braunii* UTEX 2441 приведен в таблице.

Кроме того, проведены предварительные эксперименты по каталитическому гидрокрекингу липидной фракции микроводоросли *Botryococcus braunii* UTEX 2441 в автоклаве при 250 °С и давлении водорода 8,0 МПа в присутствии гетерогенного катализатора на основе никеля. В результате получены нормальные алканы ряда  $C_{14}$ — $C_{18}$ , которые являются целевыми продуктами гидрирования и декарбоксилирования соответствующих ненасыщенных жирных кислот липидной составляющей *Botryococcus braunii* UTEX 2441.

### Заключение

Изменение структуры потребления первичных энергоносителей показывает неуклонный, хотя и ограниченный рост использования возобновляемых ресурсов энергетического сырья в виде растительной биомассы. Микроводоросли являются одним из самых эффективных природных преобразователей солнечной энергии в энергию химических соединений, что позволяет им занять лидирующее место в биоэнергетике. В целом разработка процессов и технологий культивирования и каталитической переработки микроводорослей находится пока на начальной стадии. В переработке биомассы микроводорослей, в основном, опробуются подходы, которые применяют для переработки в биотопливо других видов сырья растительного происхождения — древесины, масличных и зерновых куль-

тур. Тем не менее, анализ доступных литературных данных позволяет надеяться, что уже в ближайшее время будут найдены эффективные способы выращивания и квалифицированной переработки биомассы микроводорослей. Эти способы, безусловно, будут иметь свои особенности, но преобладающими станут катализитические методы переработки. Относительно получения биомассы микроводорослей с высоким содержанием липидов актуально создание новых высокопродуктивных штаммов методами генетической инженерии. Разработка экономически оправданного получения биотоплив обуславливает необходимость использования эффективных процессов извлечения липидов из биомассы микроводорослей, в том числе с применением гидротермальной обработки сырья.

Предварительные результаты аprobации катализитических подходов переработки липидов микроводорослей показали, что для повышения эффективности переработки в целом необходимо использовать как минимум 2 стадии переработки липидов: перэтерификация метанолом с получением соответствующих эфиров. Для получения более чистых целевых продуктов рекомендуется проводить процесс на гетерогенных катализаторах при повышенных температурах и давлениях. Полученные эфиры могут использоваться как компоненты моторных топлив, а также далее перерабатываться в более качественные их компоненты — углеводороды, не содержащие кислородные группы. На данной стадии рекомендуется проводить гидрокрекинг в присутствии гетерогенных катализаторов несульфидной природы, чтобы предотвратить загрязнение продуктов соединениями серы. Кроме того, для получения углеводородов с повышенными эксплуатационными свойствами (низкая температура застывания и др.) получаемые углеводороды необходимо подвергать изомеризации.

*Научно-исследовательская работа проведена в рамках реализации Федеральных целевых программ «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009—2013 гг. № и «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007—2012 гг.».*

## Литература

1. *Klass L.* Organic Commodity Chemicals from Biomass. Biomass for Renewable Energy // Fuels and Chemicals. 1998. P. 495—546.
2. *Рустамов Н. А., Зайцев С.И., Чернова Н.И.* Биомасса — источник энергии // Энергия. 2005. № 6. С. 20—28.
3. Directive 2009/28/ec of the European parliament and of the council of 23 April 2009 on the promotion of the use of energy from renewable sources and amending and subsequently repealing Directives 2001/77/EC and 2003/30/EC // Official Journal of the European Union. 2009. P. 16—62.
4. *Pahl G.* Biodiesel. Growing a New Energy Economy. — V.: Chelsea Green Publishing, 2010.
5. *Бакланова Ю.О.* Развитие промышленного производства биоэтанола в России как одно из приоритетных направлений развития альтернативной энергетики // Региональная экономика и управление: электр. науч. журн. 2007. № 4 (12).
6. *Chisti Y.* Biodiesel from microalgae // Biotechnology Advances. 2007. Vol. 25. P. 294—306.
7. *Chisti Y.* Biodiesel from microalgae beats bioethanol // Trends Biotechnol. 2008. Vol. 3. P. 126—131.
8. World energy outlook. / Iea Publications. — The Paris: Stedi media, 2007.
9. Shell energy scenarios to 2050 / VMS the Hague: Shell international BV, 2008.
10. *Gouveia L., Oliveira A.C.* Microalgae as a raw material for biofuels production // J. Ind Microbiol. Biotechnol. 2009. Vol. 36(2). P. 269—274.
11. *Cohen Z.* Production of Polyunsaturated Fatty Acids by the Microalga Porphyridium cruentum // Production of Chemicals by Microalgae / Ed. Cohen Z. London: Taylor and Francis, 1999. P. 1—24.
12. *McDermid K. J., Stuercke B.* Nutritional composition of edible Hawaiian seaweeds // J. Appl. Phycol. 2003. Vol. 15. P. 513—524.
13. *Zijffers J.-W. F., Salim S., Janssen M., Tramper J., Wijffels R.H.* Capturing sunlight into a photobioreactor: Ray tracing simulations of the propagation of light from capture to distribution into the reactor // Chemical Engineering Journal. 2008. Vol. 145. P. 316—327.
14. *Becker, E.W.* Microalgae: Biotechnology and microbiology. — USA: Cambridge University Press, 1994.
15. A Look Back at the U.S. Department of Energy's Aquatic Species Program: Biodiesel from Algae // the National Renewable Energy Laboratory; Benemann, J., Sheehan, J., P. Roessler, T., Dunahay. — USA, CO, Golden, 1998.
16. *Metzger P., Largeau C.* Botryococcus braunii: a rich source for hydrocarbons and related ether lipids // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2005. Vol. 66. P. 486—496.
17. *Gouveia L., Marques A.E., da Silva T.L., Reis A.* Neochloris oleabundans UTEX #1185: a suitable renewable lipid source for biofuel production // J. Ind. Microbiol. Biotechnol. 2009. Vol. 36(6). P. 821—6.
18. *Matsunaga T., Matsumoto M., Maeda Y., Sugiyama H., Sato R., Tanaka T.* Characterization of marine microalga,

- Scenedesmus sp. strain JPCC GA0024 toward biofuel production // *Biotechnol Lett*. 2009. Vol. 31(9). P. 1367—1372.
19. *Manda, S., Mallick N.* Microalga Scenedesmus obliquus as a potential source for biodiesel production // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2009. V. 84(2). P. 281—291.
20. *Radakovits R., Jinkerson R.E., Darzins A., Posewitz M.C.* Genetic Engineering of Algae for Enhanced Biofuel Production *Eukaryot Cell*. 2010. Vol. 9(4). V. 486—501.
21. *Greenwell H.C., Laurens L.M., Shields R.J., Lovitt R.W., Flynn K.J.* Placing microalgae on the biofuels priority list: a review of the technological challenges // *J. R. Soc. Interface*. 2010. Vol. 7(46). P. 703—726.
22. *Service R.F.* Biofuels: ExxonMobil fuels Venter's efforts to run vehicles on algae-based oil // *Science*. Vol. 325. № 5939. P. 379.
23. *Hu Q., Sommerfeld M., Jarvis E., Ghirdian M., Posewitz M., Seilbert M., Darzins A.* Microalgal, Triacylglycerols as feedstocks for biofuel production: perspectives and advances // *The Plant Journal*. 2008. Vol. 54. P. 621—639.
24. *Richmond A.* Handbook of Microalgal Culture: Biotechnology and Applied Phycology. V.: Blackwell Science. 2003.
25. *Rosenberg J.N., Oyler A.G., Wilkinson L., Betenbaugh M.J.* A green light for engineered algae: redirecting metabolism to fuel a biotechnology revolution // *Current Opinion in Biotechnology*. 2008. Vol. 19. P. 430—436.
26. *Douskova I., Doucha J., Livansky K., Machat J., Novak P., Umysova D., Zachleder V., Vitova M.* Simultaneous flue gas bioremediation and reduction of microalgal biomass production costs // *Appl. Microbiol. and Biotechnol.* 2009. Vol. 82(1). P. 179—185.
27. *Ono E., Cuello J.L.* Feasibility Assessment of Microalgal Carbon Dioxide Sequestration. Technology with Photobioreactor and Solar Collector.// *Journal of Biosystems Engineering*. 2006. Vol. 95(4). P. 597—606.
28. *Hsueh H.T., Chu H., Yu S.T.* A batch study on the bio-fixation of carbon dioxide in the absorbed solution from a chemical wet scrubber by hot spring and marine algae // *Chemosphere*. 2007. Vol. 66. P. 878—886.
29. *Ota M., Kato Y., Watanabe H., Watanabe M., Sato Y., Smith R.L., Inomata J.H.* Fatty acid production from a highly CO<sub>2</sub> tolerant alga, *Chlorocuccum littorale*, in the presence of inorganic carbon and nitrate // *Bioresour Technol*. 2009. Vol. 100(21). P. 5237—42
30. *Lee J.-S., Kim D.-K., Lee J.-P., Park S.-C., Koh J.-H., Cho H.-S., Kim S.-W.* Effects of SO<sub>2</sub> and NO on growth of *Chlorella* sp. KR-1 // *Bioresource Technology*. 2002. Vol. 82. P. 1—4.
31. *Lee J.-Y., Yoo C., Jun S.-Y., Ahn C.-Y., Oh H.-M.* Comparison of several methods for effective lipid extraction from microalgae // *Bioresource Technology*. 2010. V. 101. I. 1. P. S75—S77.
32. *Mata T.M., Martins A.A., Caetano N.S.* Mechanistic Assessment of Microalgal Lipid Extraction // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2010. Vol. 49 I. 6. P. 2979—2985.
33. *Mendes F.N.P., Silveira E.R.* Fatty acids, sesqui- and diterpenoids from seeds of *Dipteryx lacunifera* *Phytochemistry*. 1994. Vol. 35. I. 6. P. 1499—1503.
34. *Samorm C., Torri C., Samorm G., Fabbri D., Galletti P., Guerrini F., Pistocchi R., Tagliavini E.* Extraction of hydrocarbons from microalga *Botryococcus braunii* with switchable solvents // *Bioresource Technology*. 2010. Vol. 101(9). P. 3274—3279.
35. *Stucki S., Vogel F., Ludwig C., Haidu A. G., Brandenberger M.* Catalytic gasification of algae in supercritical water for biofuel production and carbon capture // *Energy Environ. Sci.* 2009. Vol. 2. P.535—541.
36. Hallgren A. Theoretical and Engineering Aspects of the Gasification of Biomass. Ph.D. Thesis, / A. Hallgren. Lund University. — Lund, Sweden, 1996.
37. *Konigen J., Sjustrum K.* Sulfur-Deactivated Steam Reforming of Gasified Biomass // *Ind. Eng. Chem. Res*. 1998. Vol. 37(2). P. 341—346.
38. *Tran N.H., Bartlett J.R., Kannangara G.S.K., Milev A.S., Volk H., Wilson M.A.* Catalytic upgrading of biorefinery oil from micro-algae // *Fuel*. 2009. Vol. 89. I. 2. P. 265—274.
39. *Maher K.D., Bressler D.C.* Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals // *Bioresource Technology*. 2007. Vol. 98. 2351—2368.
40. *Qi Z., Jie C., Tiejun W., Ying X.* Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research // *Energy Conversion and Management*. 2007. Vol. 48. P. 87—92.
41. *Marcilla A., Gymez-Siurana A., Gomis C., Chópul E., Catalá M., Valdés F.J.* Characterization of microalgal species through TGA/FTIR analysis: Application to nanochloropsis sp. // *Thermochimica Acta*. 2009. Vol. 484. P. 41—47.
42. *Lotero E., Liu Y., Lopez D.E., Suwannakaran K., Bruce D.A., Goodwin J.G.* Synthesis of biodiesel via acid catalysis // *Jr. Ind. Eng. Chem. Res*. 2005. Vol. 44. P. 5353—5363.
43. *Pinto A. C., Guarieiro L.L.N., Rezende M.J.C., Ribeiro N.M., Torres E.A., Lopes W.A., de P. Pereira P. A., de Andrade J.B.* Biodiesel: an overview // *J. Braz. Chem. Soc.* 2005. Vol. 16. P. 1313—1330.
44. *Baroutian S., Aroua M.K., Raman A.A.A., Sulaiman N.M.N.J.* Density of Palm Oil-Based Methyl Ester // *Chem. Eng. Data*. 2008 Vol. 53. P. 877—880.
45. *Serio M., Tesser R.L., Pengmei Santacesaria E.* Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production // *Energy & Fuels*. 2008. Vol. 22. P. 207—217.

46. *Ma F., Clements L.D., Hanna M.A.* Biodiesel Fuel from Animal Fat // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998. Vol. 37. P. 3768—3771.
47. *Yan S., Kim M., Mohan S., Salley S., Simon Ng, K.* Oil transesterification over calcium oxides modified with lanthanum // *Applied Catalysis A: General.* 2010. Vol. 373. P. 104—111.
48. *Miao X.* Biodiesel production from heterotrophic microalgal oil // *Bioresource Technology.* 2006. Vol. 97 P. 841—846.
49. *Demirbas A.* Production of biofuels from microalgae and microalgae // *Energy Educat Sci Technol.* 2007. Vol. 18. P. 59—65.
50. *Vicente G.* Biodiesel production from biomass of an oleaginous fungus // *Biochemical Engineering Journal.* 2009. Vol. 48. P. 22—27.
51. *Gryglewicz S.* Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts // *Bioresour. Technol.* 1999. Vol. 70. P. 249—253.
52. *Vicente G., Martinez M., Aracil J.* Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems // *Bioresour Technol.* 2004. Vol. 92. P. 297—305.
53. *Jaeger K.-E., Eggert T.* Lipases for biotechnology // *Current Opinion in Biotechnology.* 2002. Vol. 13. I. 4. P. 390—397.
54. *Ranganathan S.V., Narasimhan S.L., Muthukumar K.* An overview of enzymatic production of biodiesel // *Bioresource Technology.* 2008. Vol. 99. I. 10. P. 3975—3981
55. *Hillen L.W., Pollard G., Wake L., White N.* Hydrocracking of the oils of *Botryococcus braunii* to transport fuels // *Bio-technol. Bioeng.* 1982. Vol. 24. P. 193—205.
56. *Duan P., Savage P.E.* Hydrothermal Liquefaction of a Microalga with Heterogeneous Catalysts // *Industrial and Engineering Chemistry Research.* 2011. Vol. 50 I. 1. P. 2109—2136.
57. *Быкова М.В., Булавченко О.А., Ермаков Д.Ю., Лебедев М.Ю., Яковлев В.А., Пармон В.Н.* Гидродеоксигенация гвяжола в присутствии Ni-содержащих катализаторов // Катализ в промышленности. 2010. № 5. С. 45—52.
58. *Дундич В.О., Хромова С.А., Ермаков Д.Ю., Лебедев М.Ю., Новопашина В.М., Систер В.Г., Ямчук А.И., Яковлев В.А.* Исследование никелевых катализаторов реакции гидродеоксигенации биодизеля // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 5. С. 728—734.
59. *Заварухин С.Г., Яковлев В.А., Пармон В.Н., Систер В.Г., Иванникова Е.М., Елисеева О.А.* Разработка процесса переработки рапсового масла в биодизель и высокочетановые компоненты дизельного топлива // Химия и технология топлив и масел. 2010. Т. 1. С. 3—7.
60. *Дундич В.О., Яковлев В.А.* Гидродеоксигенация биодизеля в присутствие катализаторов на основе благородных металлов // Химия в интересах устойчивого развития. 17. (2009). 527—532.
61. *Yakovlev V.A., Khromova S.A., Sherstyuk O.V., Durdich V.O., Ermakov D.Yu., Novopashina V.M., Lebedev M.Yu., Bulavchenko O., Parmon V.N.* Development of new catalytic systems for upgraded bio-fuels production from bio-crude-oil and biodiesel // *Catalysis Today.* 144. (2009). 362—366.
62. *Яковлев В.А., Лебедев М.Ю., Ермаков Д.Ю., Хромова С.А., Новопашина В.М., Кириллов В.А., Пармон В.Н., Систер В.Г.* Катализатор, способ его приготовления (варианты) и способ гидродеоксигенации жирных кислот, их эфиров и триглицеридов. Патент РФ 2 356 629 от 27.05.2009, пр. 22.08.2007.
63. *Иванова А.С., Бухтиярова М.В., Карасюк Н.В., Добрынкин Н.М., Батыгина М.В., Яковлев В.А.* Катализатор, способ его приготовления (варианты) и способ получения биотоплива. Патент РФ 2 366 503 от 10.09.2009, пр. 14.04.2008.