

КАТАЛИЗ И БИОКАТАЛИЗ В РАБОТЕ СОВМЕЩЕННЫХ МЕРОПРИЯТИЙ: VIII ЕВРОПЕЙСКОГО КОНГРЕССА ПО ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ И I ЕВРОПЕЙСКОГО КОНГРЕССА ПО ПРИКЛАДНОЙ БИОТЕХНОЛОГИИ

Совместное проведение VIII Европейского конгресса по химической технологии и I Европейского конгресса по прикладной биотехнологии, проходивших с 25 по 29 сентября 2011 г. в Берлине, предоставило участникам мероприятий уникальную возможность детально ознакомиться с последними достижениями в смежных областях химической и биотехнологической науки. Программа конференций охватывала наиболее интересные и быстроразвивающиеся сферы научных разработок: каталитические технологии для производства продуктов и полупродуктов ценных химических соединений, катализ для переработки возобновляемого сырья; биокатализ. В работе сдвоенного конгресса приняли участие более полутора тысяч ученых, представляющих ведущие европейские научно-исследовательские организации, университеты и промышленные исследовательские подразделения; более ста работ были посвящены исследованиям в области катализа и биокатализа. В приветственном слове к участникам конгресса проф. Annette Schavan — федеральный министр образования Германии — выразил уверенность в плодотворном развитии химической технологии и биотехнологии, в том числе катализа и биокатализа, для улучшения существующих и создания новых прогрессивных технологий.

С большим вниманием участники конференции слушали доклады, посвященные синтезу новых катализаторов для проведения процесса Фишера—Тропша. Так, в докладе J. Thiessen (University of Bayreuth, Германия) и D. Curulla-Ferré (фирма «Total», Франция) был представлен синтез катализаторов на основе кобальта, нанесенного на наноструктурированные формы углерода — нанотрубки и наноленты. В докладе отмечено, что наночастицы углерода обладают более высокой термической проводимостью по сравнению с металлооксидными носителями, что в свою очередь увеличивает теплосъем с поверхности катализатора, приводя к возрастанию термической стабильности катализатора.

Кроме того, избыточная электронная плотность на поверхности наноуглерода способствует перезарядке активного металла, благодаря чему улучшается активность катализатора и селективность процесса Фишера—Тропша. Синтезированные катализаторы были протестированы в условиях, приближенных к промышленным, и сравнены с традиционными образцами кобальта, нанесенного на оксид алюминия, в результате чего установлена их повышенная активность в процессе Фишера—Тропша.

Исследования оксида железа, допированного палладием, синтезированного методом плазмохимического пиролиза в вышеупомянутом процессе, представлено в работе S. Pokhrel (University of Bremen, Германия). Проведенные физико-химические исследования позволили выявить зависимость между размером наночастиц, дисперсностью и их каталитической активностью. Установлено, что увеличение содержания палладия вызывает образование монодисперсных наночастиц на поверхности оксида железа. Также было показано, что добавление палладия активизирует образование длинноцепочечных углеводородов и уменьшает селективность процесса по отношению к олефинам.

Диметиловый эфир в настоящее время является одним из наиболее перспективных синтетических топлив, обладающих многими преимуществами, среди которых необходимо отметить отсутствие серы и азота, что улучшает эксплуатационные характеристики. Однако широкому применению промышленного процесса получения диметилового эфира препятствует достаточно быстрая дезактивация существующих катализаторов. Данной проблеме посвящалось большое количество работ, в том числе исследование Irene Sierra (Universidad Complutense Madrid, Испания), в котором детально изучены различные аспекты дезактивации и регенерации катализатора — $\text{CuO—ZnO—Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в следующих условиях проведения процесса синтеза диметилового эфира: температура реакции — от 275 до 375 °С; давление

30 атм; соотношение водорода и монооксида углерода 3 : 1; для регенерации катализатора использовались кислород, закись азота и углекислый газ, а также их смеси. Было установлено, что в процессе регенерации катализатора при температуре ниже 325 °С с предварительной продувкой азота и последующим увеличением концентрации окислителя активность катализатора практически полностью восстанавливается.

На конференции детально освещалась проблема изомеризации длинноцепочечных углеводородов. Наиболее интересный доклад по этой тематике, содержащий детальное исследование бифункциональных металлосодержащих катализаторов на основе алюмосиликатов, был представлен В. Астроумовой (Московский государственный университет, Россия). Процесс изомеризации проводился в проточном реакторе с закрепленным слоем катализатора под давлением водорода от 30 до 50 атм, в качестве модельного вещества был использован *n*-гексадекан. Для большинства образцов катализаторов самая высокая активность наблюдалась при температуре 300 °С, при этом селективность процесса по основному продукту *изо*-гексадекану составила более 80 %.

Селективное гидрирование углекислого газа для получения важных химических соединений, таких, как монооксид углерода, метан, метиловый спирт и т.п. является основной задачей современного катализа, поскольку позволит перерабатывать большое количество парникового газа, производимого промышленностью. Ученый R. Unde (University of Bayreuth, Германия) исследовал процесс гидрирования диоксида углерода с использованием промышленного катализатора Ni/CaAl₁₁O₁₉ (G-90 B, Süd-Chemie Catalysts, Inc.) для получения монооксида углерода и метана. Эксперименты проводились в проточном кварцевом реакторе с закрепленным слоем катализатора, снабженным датчиками для определения содержания диоксида углерода, монооксида углерода и метана. Показано линейное увеличение выхода монооксида углерода при повышении температуры процесса до 800 °С, в то время как для метана наблюдается максимум при 500 °С.

В настоящее время энантиоселективное гидрирование важных органических соединений начинает переходить из области фундаментальных проблем катализа в область возможного промышленного использования, что связано со значительными успехами в синтезе современных каталитических систем. Так, в работе J. Dimroth (Technical University of Berlin,

Германия) представлено исследование процесса энантиоселективного гидрирования арилкетонс с использованием гетерогенизированных комплексов родий(III)-*n*-толуолсульфонил-1,2-дифенилэтилендиамина. Синтезированные катализаторы показали сравнимую со своими гомогенными аналогами энантиоселективность, при этом гетерогенизация позволила использовать их повторно без ощутимой потери в селективности процесса.

Процессы каталитического дегидрирования представляют значительный интерес для всестороннего научного исследования и промышленного применения. Дегидрирование циклогексанола для получения циклогексанона является одним из важных процессов каталитического дегидрирования; кроме этого, вышеуказанный процесс входит в состав технологической цепочки синтеза капролактама. В работе E. Simyn (Universidad Complutense Madrid, Испания) представлено исследование газофазного дегидрирования циклогексанола в проточном реакторе с закрепленным слоем катализатора Cu—ZnO при температуре от 220 до 290 °С. Снижение активности катализатора в процессе дегидрирования объясняется образованием углеродной пленки на поверхности катализатора.

Проблемы селективного каталитического окисления также были затронуты участниками конференции. Одним из наиболее интересных докладов, привлечших внимание большого числа собравшихся, стала работа A. Pasteur (University of Kaiserslautern, Германия). В ней приводятся детальные исследования магнитоактивных частиц, использованных в качестве катализаторов для окисления глюкозы до глюконовой кислоты. Проведение реакции в переменном магнитном поле позволило уменьшить диффузионные торможения и, как следствие, увеличить скорость проведения химических превращений. В работе представлен синтез магнитоактивных частиц железа импрегнированных золотом, включая присоединение золота к поверхности железа с помощью тиольных линкеров, а также образование на поверхности железа слоя оксида алюминия и осаждение на нем золота. Образованные таким образом системы анализировались современными физико-химическими методами, включая сканирующую электронную микроскопию, рентгенофотоэлектронную спектроскопию, рентгеновскую дифракцию и т.п., что позволило определить состояние и структуру золотых кластеров и магнитоактивных частиц железа. Однако автор работы отмечает не-

обходимость дальнейшего исследования и оптимизации работы магнитоактивных катализаторов по причине их нестабильности.

Интересная работа, выполненная научным коллективом под руководством В. Beck (Technical University of Berlin, Германия), посвящена изучению процесса парциального окисления этанола с использованием монослойного оксида ванадия, нанесенного на различные металлооксидные подложки. Реакция окисления этанола исследовалась в интервале от 140 до 275 °С с различным соотношением реагентов и катализаторов в установке периодического действия с закрепленным слоем катализатора. Установлено увеличение скорости реакции в следующем ряду: $VO_x/TiO_2 > VO_x/CeO_2 > VO_x/ZrO_2 > V_2O_5 > VO_x/Al_2O_3 > VO_x/SiO_2$, при этом катализаторы, синтезированные на основе оксида титана, показали большую на 1–2 порядка активность по сравнению с металлооксидами и более высокую селективность в отношении формирования целевого продукта реакции.

Низкотемпературное каталитическое окисление угарного газа постоянно находится в фокусе научных исследований, в связи с чем не удивителен интерес большого числа участников конференции, проявленный к работе Gurkan Karakas (Middle East Technical University, Турция), посвященной этой теме. Исследованные катализаторы были синтезированы на основе оксида кремния и оксида титана и допированы наночастицами палладия. Изучение каталитической активности проводилось в рециркуляционном реакторе, содержащем 0,5 г катализатора, при непрерывной продувке воздуха, содержащего 1000 ppm монооксида углерода, при этом конверсия последнего составляла до 85 %.

Проблема селективного окисления ароматических соединений была затронута в работе, выполненной под руководством Э. Сульман (Тверской государственный технический университет, Россия), в которой представлено детальное исследование окисления 2-метилнафталина для получения менадиона — важного компонента в синтезе витамина К. Показана недостаточная эффективность существующих каталитических систем, выход целевого продукта у которых составляет не более 40–50 %. Установлена возможность повысить выход целевого продукта до 70–75 %, применив наноструктурированные катализаторы на основе алюмосиликатов, модифицированных Fe, Pt, Pd.

Глубокое каталитическое окисление токсичных органических соединений до безопасных компонен-

тов — диоксида углерода и воды представляет одно из наиболее успешно развивающихся направлений окислительного катализа. Хлорорганические токсичные соединения являются наиболее опасными в спектре поллютантов, что связано с возможностью образования на их основе целого спектра диоксинов. Решению данной проблемы был посвящен доклад I. Deveci (Mugla University, Турция), отражающий современные тенденции в этой сфере. Было показано, что наиболее эффективные катализаторы совмещают адсорбционную активность и наличие высокорекционных центров. Особым образом автор выделил природные глины в качестве катализаторов процесса глубокого каталитического окисления хлорсодержащих органических соединений в связи с низкой стоимостью исходных материалов и значительной активностью получаемых на их основе катализаторов (степень деструкции токсикантов достигала 90 %), что в свою очередь делает эти системы выгодными в промышленном использовании.

Биокатализ и биокаталитические технологии на сегодняшний день имеют большой научный и промышленный потенциал, данную тенденцию озвучили многие участники биокаталитической секции сдвоенного конгресса. Большое количество докладов данной секции посвящалось вопросам энантиоселективного синтеза важных химических соединений, что обусловлено высокой специфичностью ферментов в отличие от обычных катализаторов. Так, в докладе Özlem Aydogan (Ankara University, Турция) представлены результаты исследования асимметрического восстановления прохиральных органических соединений, в качестве которых выступали ацетофенон и этиллактат. В качестве ферментного комплекса были выбраны алкогольдегидрогеназа и лактатдегидрогеназа (в присутствии НАДФН в качестве кофактора). При этом биокаталитический цикл включает алкогольдегидрогеназу, которая отщепляет водород у кофактора НАДФН и присоединяет его к ацетофенону; при этом лактатдегидрогеназа отщепляет атом водорода у этиллактата и отдает его кофактору. Таким образом, сформированный биокаталитический цикл позволяет эффективно получать оптически активные соединения. При этом в случае создания упомянутого ферментативного каталитического цикла скорость превращения ацетофенона увеличивается с 19 до 55 ммоль(ацетофенона)/с.

Энантиоселективная биокаталитическая трансэтерификация рацемата 2-хлоро-3,3,3-трифлюоро-

пропионата для получения чистого оптически активного R-изомера — важного полупродукта в синтезе гербицидов — представлена в работе R. Yuryev (Technische Universität Hamburg, Германия). Реакция проводилась в среде 10 % этанола, в качестве катализатора была выбрана липаза, выделенная из клеток *C. rugosa*. Применение данного фермента позволило получить 40 %-ный энантиомерный избыток по сравнению с рацематной смесью.

Важным вопросом биокатализа является получение ферментов, селективных к определенному субстрату, и ускоряющих только определенный тип реакции. Один из возможных вариантов решения данной проблемы содержит работа Timo Davids (Greifswald University, Германия). Автор предлагает использовать основные факторы мутогенеза и метод быстрой флюорисцентной сортировки клеток, содержащих необходимый фермент. Таким образом, были отобраны штаммы, продуцирующие широкий спектр эстераз, селективно реагирующих с искомым субстратом.

Большое количество балластного глицерина, образующегося в процессе получения биотоплива, сделало актуальным вопрос разработки технологии его переработки в ценные продукты химического синтеза. Одним из возможных решений проблемы является биокаталитическая этерификация глицерина и бензойной кислоты для получения α -монобензоатглицерина J. Tamayo (Universidad Complutense Madrid, Испания), используемого в качестве пластификатора и промежуточного продукта в синтезе фармацевтических средств. Процесс этерификации проводился в реакторе периодического действия при температуре от 50 до 70 °С и концентрации бензойной кислоты от 20 до 60 г/л в чистом глицерине с использованием липазы, выделенной из клеток *C. antarctica*, при этом конверсия бензойной кислоты достигала 80 %. В отличие от реакций, проводимых в органическом растворителе, не наблюдалось ингибирование продуктом реакции, однако было отмечено значительное субстратное и температурное ингибирование процесса реакции.

Поиск эффективных путей иммобилизации ферментов и их многократного использования были отражены в нескольких работах участников конференции, наиболее интересная из которых представлена J. Bryjak (Wroclaw University of Technology, Польша). Основной целью работы стало изучение процессов иммобилизации лакказы на органичес-

ких и неорганических носителях, включая различные алюмосиликаты, акриловые гели и целлюлозу. Было изучено адсорбционное нанесение лакказы, при котором степень иммобилизации не превышала 5 %, и методы ковалентной сшивки фермента с поверхностью носителя с использованием глутарового альдегида, карбодиимида и дивинилсульфаната в качестве линкеров. Показано, что ковалентная пришивка лакказы может достигать 80 % от исходного фермента в растворе, при этом ее активность практически не снижается в течение месяца хранения. Также установлено, что наличие крупных макропор в носителе с размерами от 40 до 80 нм способствует дополнительной пространственной стабилизации фермента, и это приводит к увеличению стабильности фермента при повышенной температуре.

Переработка лигнина до сих пор остается важной нерешенной научно-технической задачей, которая требует безотлагательного решения в связи с большими количествами этого материала, образующегося в результате производства бумаги. Основным направлением решения данной проблемы является применение мультиферментных лигнолитических комплексов, выделенных из различных грибов. В работе Merve Akpınar (Dokuz Eylül University, Турция) представлено исследование лигнолитических ферментов, в том числе лигнопероксидазы, арилпероксидазы и лакказы, выделенных из *P. eryngii* в твердофазной ферментации лигнина. Была показана высокая эффективность используемых ферментов при деструкции лигнина, а также возможность их коммерческого производства с использованием вышеуказанного гриба.

Выступления представителей промышленных компаний «BASF», «Total», «Bayer», «Evonik» — партнеров сдвоенного конгресса — позволили познакомиться участникам с основными направлениями развития промышленного катализа. Особенно хочется отметить доклад представителя компании «BASF» Т. Mäurer, где компания обосновала необходимость унификации процедур тестирования катализаторов для облегчения поиска наиболее эффективных их образцов. Участникам конференции была предоставлена возможность детально ознакомиться с новинками научно-технической литературы, программного и аппаратного обеспечения на стендах ведущих издательств «Elsevier», «Springer» и производителей научного оборудования.

Э.М. Сульман, Е.И. Шиманская, В.Ю. Долуда, М.Г. Сульман, А.А. Степачева