



CATALYSIS
IN INDUSTRY

КАТАЛИЗ[©] В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

5 / 2010

Основан в 2001 г.

Выходит 6 раз в год

Учредитель-издатель ЗАО «Калвис»

Соиздатели ООО «НИАП-Катализатор», ООО «Зюд-Хеми Алвиго Каталисту», ИК СО РАН, ОАО «ГИАП»

Редакционный совет

Председатель В.Д. Кальнер

Главный редактор В.Н. Пармон

Представители соиздателей В.С. Быстрова, В.Ф. Довганюк, С.А. Маковоз, А.И. Правдин, В.А. Шустов

Зам. председателя, шеф-редактор Р.В. Чеснокова

Региональный представитель А.А. Ламберов

Редакционная коллегия

В.Е. Агабеков (Беларусь), А.В. Артемов, Р.А. Буянов, С.Д. Варфоломеев (зам. гл. редактора), Е.З. Голосман, А.И. Горбунов, Л.Г. Данилова, Л.М. Кустов, А.Л. Лapidус, В.В. Лунин, Д. Мурзин (Финляндия), Б.К. Нефедов (зам. гл. редактора), А.С. Носков (зам. гл. редактора), Л. Петров (Болгария), С.К. Раковски (Болгария), С.П. Сергеев, Э.М. Сульман (зам. гл. редактора), В.Ф. Третьяков, С.П. Черных (зам. гл. редактора), В.И. Чернышев, Б.Б. Чесноков (зам. гл. редактора)

Главный редактор выпуска С.Д. Варфоломеев

Редактор А.В. Савенков

Выпускающий редактор А.С. Самарина

Дизайн и верстка Е.А. Лёгкая

Вопросы подписки и рекламы Тел.: (495) 955-00-29, 913-80-94. E-mail: red@kalvis.ru

Адрес редакции

119049, г. Москва, В-49, Ленинский пр-т, д. 4, МИСиС, для ЗАО «Калвис». Тел./факс: (495) 913-80-94, 955-00-29.

E-mail: ctls@kalvis.ru; info@kalvis.ru. Адрес в интернете: <http://www.kalvis.ru>

Журнал включен в Перечень ВАК периодических научно-технических изданий, рекомендуемых для публикации материалов диссертаций на соискание ученой степени доктора наук. Журнал реферируется в РЖХ. Журнал включен в систему РИНЦ. Журнал переводится на английский язык и распространяется за рубежом. Перепечатка материалов журнала допускается только с письменного разрешения редакции.

Сдано в набор 15.08.2010. Подписано в печать 16.09.2010. Формат 60×88 1/8. Печ. листов 13,25. Уч.-изд. л. 12,25
Отпечатано в типографии ИД ООО «Роликс»

©  ЗАО «Калвис», 2001 г.

© «Катализ в промышленности/Catalysis in industry», ЗАО «Калвис», 2001 г.

© «Катализ в промышленности», ЗАО «Калвис», 2010 г.

Биотопливо

Варфоломеев С.Д. **Биотоплива – энергоносители из возобновляемого сырья**..... 8

Третьяков В.Ф., Макаrfи Ю.И., Третьяков К.В., Французова Н.А., Талышинский Р.М. **Каталитическая конверсия биоэтанола в углеводородные топлива** 11

Рассмотрены аспекты получения углеводородов из биоэтанола на основе новых цеолитсодержащих катализаторов. Разработана гибкая технология конверсии биоэтанола в моторные топлива, олефины и ароматические углеводороды – важные продукты для нефтехимии. Проанализированы экономические и экологические перспективы замены нефтяных топлив альтернативными. Предложена схема механизма, позволяющая целенаправленно управлять процессом конверсии биоэтанола. Исследована возможность гидрирования жидкой фракции, полученной из биоэтанола и содержащей ароматические углеводороды, с целью производства углеводородных топлив разного назначения. Получен образец реактивного синтетического топлива, отвечающего Техническим требованиям к синтетическому углеводородному авиационному топливу для газотурбинных двигателей.

Ключевые слова: биоэтанол, ароматические углеводороды, этилен, топливо, бензин, экология, цеолит HZSM-5.

Цодиков М.В., Чистяков А.В., Яндиева Ф.А., Жмакин В.В., Гехман А.Е., Моисеев И.И. **Переработка продуктов биомассы в энергоносители в присутствии наноразмерных катализаторов и мембранно-каталитических систем** 32

В целях рационального использования сырьевых источников особая роль отводится органическим источникам топлив, базирующимся на возобновляемой биомассе. К наиболее перспективным сырьевым источникам основных энергоносителей, таких как водород и органические компоненты моторных топлив, относятся этанол и другие биоспирты – первичные продукты ее переработки. В статье представлены результаты по новым реакциям превращения этанола, смеси этанола и глицерина – основных продуктов биомассы, в алкан-олефиновую фракцию C_3-C_{10+} в присутствии наноразмерных моно- и биметаллсодержащих активных компонентов, нанесенных на $\gamma-Al_2O_3$ ($\langle d \rangle = 5 \div 8$ нм) и на внутреннюю поверхность микроканалов керамических мембран ($\langle d \rangle = 15 \div 20$ нм). Как предшественники использовались моно- и биметаллические алкоксидные и ацетатные комплексы. Найдено, что селективность в превращении этанола в алифатические углеводороды, а также содержание разветвленных структур существенно зависит от ядерности и состава металлокомплексных предшественников, наносимых на $\gamma-Al_2O_3$. Впервые установлено, что в реакции кросс-конденсации углеродного остова спиртов разной природы высокую реакционную способность проявляет глицерин. В присутствии Ta-Re-содержащей системы смесь этанола и глицерина превращается в 60% олефинов состава C_4-C_{10} , содержащих до 50 % разветвленных структур. Изменяя состав Pd-Zn-содержащих активных компонентов, показана возможность направленного превращения этанола в олефиновую, алкановую или алкан-олефиновую фракцию. Для получения водорода и син-

Biofuels

Varfolomeev S.D. **Biofuels – energy from renewable raw** 8

Tret'yakov V.F., Makarfi Yu.I., Tretyakov K.V., Frantsuzova N.A., Talishinskiy R.M. **Catalytic conversion of bioethanol to hydrocarbon fuels** 11

Hydrocarbon production from bioethanol by newly developed zeolite catalysts is considered. Flexible technology of bioethanol conversion to motor fuel, olefins and aromatics – important products for the petrochemical industry, is developed. Economic and environmental perspectives of petroleum fuels replacement with an alternative fuels is analyzed. Scheme of the mechanism that allows to purposefully control the process of bioethanol conversion is offered. Hydrogenation of the ethanol liquid fraction, containing aromatic hydrocarbons, for the different hydrocarbon fuels production is studied. The sample of reactive synthetic fuel for aircraft gas turbine engines is received.

Keywords: bioethanol, aromatic hydrocarbons, ethylene, fuel, gasoline, ecology, zeolite HZSM-5.

Tsodikov M.V., Chistyakov A.V., Yandieva F.A., Zhmaikin V.V., Gekhman A.E., Moiseev I.I. **Processing of biomass to energy in the presence of nanoscale catalysts and membrane-catalyst systems** 32

Organic sources of fuels from renewable biomass are relevant and promising for the harmonious exploitation of raw material sources. Ethanol and other bio alcohols are the most promising sources as basic energy raw materials, like hydrogen and organic components of motor fuels. The paper presents a new results of ethanol, a mixture of ethanol and glycerin (the major product of biomass) conversion to the alkane-olefin fraction C_3-C_{10+} in the presence of nanoscale single- and bimetal-containing active components deposited on $\gamma-Al_2O_3$ ($\langle d \rangle = 5 \div 8$ nm), and on the inner surface of the microchannels of ceramic membranes ($\langle d \rangle = 15 \div 20$ nm). The predecessors were a mono- and bimetallic alkoxide and acetate complexes. The selectivity in the conversion of ethanol to aliphatic hydrocarbons, as well as the content of branched structures depends strongly on the nuclearity and composition of the catalytic metal components. For the first time it is found that glycerol exhibits a high reactivity in the cross-condensation reaction of the carbon skeleton of different nature alcohols. A mixture of ethanol and glycerine is converted into a 60 % olefins C_4-C_{10} composition, containing up to 50 % branched structures in the presence of tantalum-rhenium-containing systems. The controlled conversion of ethanol to the olefin, alkane or alkane-olefin fraction is possible by changing the composition of Pd-Zn-containing active ingredients. The developed porous membrane catalyst systems show a high activity in carbon dioxide and steam reforming of ethanol, a mixture of ethanol and glycerol, and acetic acid. The productional scheme for a wide range of valuable organic products based on bio alcohols containing no toxic impurities and

тез-газа из продуктов биомассы разработаны пористые мембранно-каталитические системы, проявляющие высокую активность в углекислотном и паровом риформинге этанола, смеси этанола и глицерина, а также уксусной кислоты. Представлена схема получения широкого спектра органических ценных продуктов на основе биоспиртов, не содержащих токсичных примесей, независимая от нефтяного сырья. Согласно представленной схеме, получаемые из этанола и других биоспиртов алканы являются основными компонентами моторных топлив; из олефинов, водорода и монооксида углерода может быть получен широкий ряд продуктов органического синтеза в процессах карбонилирования/гидрокарбонилирования.

Ключевые слова: этанол, глицерин, уксусная кислота, углеводородные компоненты топлив, алифатические углеводороды, алканы, олефины, мембранно-каталитические системы, водород, синтез-газ.

Варфоломеев С.Д., Вольева В.Б., Усачев С.В., Белостоцкая И.С., Комиссарова Н.Л., Малкова А.В., Нехаев А.И., Максимов А.Л., Макаров Г.Г. **Каталитическая система синтеза циклических кеталей на основе глицерина и низших карбонильных соединений – высокооктановых биодобавок к моторному топливу** 39

Циклические кетали, образующиеся в результате кислотного катализируемой конденсации полиолов из возобновляемого сырья (глицерина, моносахаридов) с карбонильными соединениями, могут использоваться как октаноповышающие и стабилизирующие добавки к спиртосодержащим моторным топливам. На примере конденсации глицерина и ацетона с образованием золькетала проведено исследование гомогенных и гетерогенных катализаторов кислотного характера, в том числе специально приготовленного сульфокатионита на основе сшитого полистирола с магниточувствительными частицами. Высокий (до 90 %) выход кетала достигается в каталитических системах, способных к донированию протона и связыванию выделяющейся при конденсации воды. Разработана технологическая схема кетализации, на основе которой создана пилотная установка.

Ключевые слова: золькеталь, глицерин, моносахариды, циклические кетали, каталитические системы, пилотная установка.

Быкова М.В., Булавченко О.А., Ермаков Д.Ю., Лебедев М.Ю., Яковлев В.А., Пармон В.Н. **Гидродеоксигенация гваякола в присутствии Ni-содержащих катализаторов** 45

Проведено тестирование серии Ni-содержащих катализаторов на разных носителях в реакции гидродеоксигенации (ГДО) модельного соединения продуктов быстрого пиролиза биомассы – гваякола. Реакция проводилась в автоклаве при 320 °С и давлении водорода 17 МПа. Основными продуктами ГДО гваякола являлись циклогексан, 1-метилциклогександиол-1,2 и циклогексанон (продукты восстановления ароматического кольца). Предложена схема превращений гваякола, объясняющая образование основных продуктов. Наибольшую активность проявили Ni-содержащие катализаторы на SiO₂ и SiO₂-ZrO₂, приготовленные золь-гель методом. По данным РФА и ЭМ, высокая активность данных катализаторов обусловлена большим содержанием активного компонента (никеля) в дисперсном состоянии в виде восстановленных пленок

independent from crude oil is presented. Under the scheme, alkanes from ethanol and other bio alcohols are major components of motor fuels; a wide range of products of organic synthesis processes carbonylation/hydrocarbonylation can be obtained from olefins, CO and H₂.

Keywords: ethanol, glycerol, acetic acid, hydrocarbon components of fuels, aliphatic hydrocarbons, alkanes, olefins, membrane-catalyst systems, hydrogen, synthesis gas.

Varfolomeev S.D., Vol'eva V.B., Usachev S.V., Belostockaya I.S., Komissarov N.L., Malkova A.V., Nekhaev A.I., Maksimov A.L., Makarov G.G. **The catalytic system for the cyclic ketals synthesis based on glycerol and lower carbonyl compounds - high-biological additives to motor fuel**..... 39

Cyclic ketals formed as a result of condensation of polyols from renewable sources (glycerol, monosaccharides, etc.) with carbonyl compounds can be used as high-octane and stabilizing additives to ethanol-containing motor fuels. By the example of glycerol-acetone condensation with solketal formation, the screening of homogeneous and heterogeneous acid catalysts is carried out including sulphocationite obtained from cross-linked polystyrene with magnetosensitive particles. A high ketal yield (up to 90 %) is reached in catalytic systems capable of proton donation and water fixation. A ketal production scheme is developed, and a pilot facility is built based on the scheme.

Key words: solketal, glycerol, monosaccharides, cyclic ketals, catalytic systems, pilot facility.

Bykova M.V., Bulavchenko O.A., Ermakov D.Yu., Lebedev M.Yu., Yakovlev V.A., Parmon V.N. **Guaiacol hydrodeoxygenation in the presence of Ni-containing catalysts**..... 45

The testing of series of Ni-containing catalysts were investigated in the reaction of guaiacol hydrodeoxygenation. Guaiacol is a model compound products of fast biomass pyrolysis. The reaction was carried out in an autoclave at temperature 320 °C and hydrogen pressure 17 MPa. The main products of guaiacol hydrodeoxygenation were cyclohexane, 1-methylcyclohexanediol-1,2 and cyclohexanone (products of aromatic ring reduction). Scheme of transformations of guaiacol, which explains the formation of the main products, is offered. The most active are Ni-containing catalysts on SiO₂ and SiO₂-ZrO₂, prepared by the sol-gel method. According to XRD and EM, high activity of these catalysts is due to high content of active component (nickel) in the dispersed form of restored films on the surface of silicate structures. There is assumption about the prospects of the

на поверхности силикатных структур. Предположена перспективность применения предлагаемых катализаторов в облагораживании продуктов быстрого пиролиза биомассы – бионефти – для получения углеводородов топливного назначения.

Ключевые слова: гваякол, гидродеоксигенация, Ni-содержащие катализаторы, золь-гель метод, биомасса, пиролиз.

proposed catalysts in the upgrading of biomass fast pyrolysis products for fuel hydrocarbon production.

Keywords: guaiacol, hydrodeoxygenation, Ni-containing catalysts, sol-gel method, biomass, pyrolysis

Разумовский С.Д., Подмастерьев В.В., Зеленецкий А.Н. Механохимические методы активации процессов предобработки биомассы53

Обсуждаются фундаментальные проблемы поиска и реализации синергетических эффектов, возникающих при механо-химической предобработке растительного сырья. Установлены закономерности, связывающие интенсивные физико-механические воздействия на сырье в процессе его подготовки с глубинными гидролитическими реакциями гемицеллюлоз в массе структурных единиц растительной биомассы. Ранее на моделях было показано, что механические воздействия способны значительно влиять на реакционную способность макромолекул, изменяя гибридизацию связей. Для раскрытия похожих закономерностей на растительных структурах были проведены опыты по размолу биоматериалов. Наилучшие результаты были получены в экструдере в присутствии катализаторов гидролитического расщепления полисахаридов (кислот, щелочей, ферментов). Показано, что гидролитические процессы в силовых полях экструдера при использовании березовой древесины ускорялись на порядки; рабочая температура значительно снижалась по сравнению с термогидролизом, образование фурфурола и иных вредных побочных продуктов не отмечено. Опыты показали использование механо-химических методов, что позволяет сократить время обработки на порядок и уменьшить образование побочных продуктов, что свидетельствует о целесообразности практического применения данной технологии.

Ключевые слова: предобработка биомассы, механохимические методы, лигнин, целлюлоза.

Razumovsky S.D., Podmaster'iev V.V., Zelenetski A.N. Mechanochemical methods for biomass pretreatment activation53

Discussed the fundamental problems of search and realization of synergies arising from the mechanochemical pre-processing of vegetable raw materials. Mechanism, relating intense physical and mechanical effects on materials in the process of preliminary preparation of the root hemi-hydrolytic reactions in the mass of structural units of the plant biomass is established. Earlier models have shown that the mechanical effects can influence significantly on the reactivity of macromolecules, alter the hybridization bonds. The biomaterials grinding experiments were conducted to reveal similar patterns in plant structures. The best results were obtained in the extruder in the presence of catalysts of the hydrolytic cleavage of polysaccharides (acids, alkalis, enzymes). It is shown that hydrolytic processes are considerably accelerated in the fields of force extruder using birch wood; operating temperature significantly decreased as compared with thermal hydrolysis; formation of furfural and other harmful by-products were not occur. Experiments have shown that the use of mechanochemical methods can reduce processing time and reduce the formation of by-products, it shows the usefulness of the practical application of this technology.

Keywords: pretreatment of biomass, mechanochemical methods, lignine, cellulose.

Сулман Э.М., Сулман М.Г., Прутенская Е.А. Исследование влияния ультразвуковой предобработки на состав лигноцеллюлозного материала в биотехнологических процессах 58

В работе изучено ультразвуковое воздействие и возможности использования его разрушающего влияния на лигноцеллюлозный материал для увеличения реакционной способности растительной биомассы. Основная задача предварительной обработки заключается в разрушении кристаллической, высокоупорядоченной структуры целлюлозы и (или удалении) лигнина. Для обработки сырья использовали ультразвук частотой 30 кГц. При выбранных оптимальных параметрах ультразвуковой предобработки деструкция целлюлозы достигает 16% от а.с.в., лигнина 11.4% от а.с.в. Предварительная обработка субстрата ультразвуком изменяет скорость и глубину разложения сырья в процессе культивирования и может быть применена для ускорения биооконверсии лигноцеллюлозных субстратов в производстве биодизеля.

Ключевые слова: ультразвук, биодеструкция, лигноцеллюлозный материал, *Bacillus subtilis*.

Sulman E.M., Sulman M.G., Prutenskaya E.A. The influence of ultrasonic pretreatment on the composition of lignocellulose material in biotechnological processes58

Ultrasonic influence and the possibility of using its destructive impact on lignocellulose material to increase the reactivity of the plant biomass was studied in the work. The main objective of pretreatment is the destruction of crystalline, highly ordered structure of cellulose and (or remove) lignin. Ultrasonic frequency of 30 kHz used for processing of the raw materials. Destruction of cellulose is about 16 %, lignine – 11,4 % at selected optimum parameters of ultrasonic pretreatment. Ultrasonic pretreatment of the substrate alters the speed and depth of the biomass feed decomposition in the process of cultivation, and can be used to accelerate the bioconversion of lignocellulose substrates in the production of biodiesel.

Keywords: ultrasound, biodegradation, lignocellulose material, *Bacillus subtilis*.

Осипов Д.О., Рожкова А.М., Матыс В.Ю., Кошелев А.В., Окунев О.Н., Рубцова Е.А., Правильников А.Г., Зоров И.Н., Синицына О.А., Овешников И.Н., Давидов Е.Р., Синицын А.П. **Получение биокатализаторов на основе рекомбинантных штаммов-продуцентов гетерологичной ксиланазы в грибе *Penicillium verruculosum*. Применение их в гидролизе отходов лесной и деревообрабатывающей промышленности** 64

Цели работы – создание биокатализаторов с использованием рекомбинантных штаммов *P. verruculosum* с увеличенной гетерологичной экспрессией эндо- β -1,4-ксилианазы *P. canescens*, анализ свойств новых ферментных препаратов, а также изучение осахаривающей способности этих препаратов при гидролизе растительного сырья – измельченной осиновой и обесмоленной сосновой древесины – отходов лесной и деревообрабатывающей промышленности. У имеющихся ферментных препаратов недостаточно высок для гидролиза богатой ксиланами биомассы уровень ксиланазной активности. Поэтому получение повышено ксиланолитически активных рекомбинантных штаммов на основе штамма *P. verruculosum*, содержащих гомологичные или гетерологичные гены ксиланазы и маннаназы – актуальная задача. Методами генетической инженерии были получены ферментные препараты – биокатализаторы для гидролиза отходов растительного сырья лесопильной и деревообрабатывающей промышленности следующего состава по данным хроматографического разделения: 45–60 % целлюлазы, 20–50 % ксиланазы, оптимального для осахаривания багассы, а также осиновой и сосновой древесины. Уникальность разрабатываемой продукции состоит в получении биокатализаторов с заранее заданными свойствами, что значительно удешевляет стоимость ферментного препарата, исключая стадию смешивания компонентов карбогидразного комплекса для гидролиза растительного сырья – осиновой и сосновой древесины.

Ключевые слова: *Penicillium verruculosum*, гетерологичная экспрессия, ксиланаза, целлюлозосодержащие материалы, биоконверсия.

Ефременко Е.Н., Степанов Н.А., Никольская А.Н., Сенько О.В., Спричева О.В., Варфоломеев С.Д. **Биокатализаторы на основе иммобилизованных клеток микроорганизмов в процессах получения биоэтанола и биобутанола** 71

В статье рассматриваются процессы получения биоэтанола и биобутанола, как перспективных видов альтернативного топлива, с использованием биокатализаторов на основе клеток различных микроорганизмов, иммобилизованных в криогель поливинилового спирта. Биокатализаторы на основе иммобилизованных клеток стабильно обеспечивают получение биоэтанола из разнообразных отходов промышленности и сельского хозяйства (пшеничной соломы, свекловичного и тростникового жома, пергамента, кукурузной кочерыжки, отходов переработки сои) с высокой степенью конверсии потреблённых субстратов в целевой продукт. Концентрации этанола в средах с биокатализаторами существенно выше тех, что получены для свободных клеток тех же микроорганизмов. Установлено, что иммобилизованные клетки мицелиальных грибов способны конвертировать в этанол более широкий спектр сахаров, присутствующих в обрабатываемых средах, чем традиционно используемые дрожжи. Показано, что иммобилизация клеток рода *Clostridium*, продуцирующих бутанол, позволяет

Osipov D.O., Rozhkov A.M., Matys V.Yu., Koshelev A.V., Okunev O.N., Rubtsov E.A., Pravitnikov A.G., Zorov I.N., Sinitsyna O.A., Oveshnikov I.N., Davidov E.R., Sinityn A.P. **Production of the biocatalysts on the base of heterologous xylanases recombinant producing strains in fungi *Penicillium verruculosum*. Their application in the hydrolysis of timber and woodworking industry waste** 64

Objectives are to create biocatalysts using recombinant strains of *P. verruculosum* with increased heterologous expression of endo- β -1,4-xylanase *P. canescens*, to analyze the properties of new enzyme preparations, to explore of saccharifying ability of these drugs in the hydrolysis of various types of plant material, shredded aspen and dersed pine wood that is waste of timber and woodworking industry. Enzyme drugs of the present day have not xylanase activity high enough for hydrolysis of xylan rich biomass. Therefore, to obtain the recombinant strains based on the strain of *P. verruculosum*, containing homologous or heterologous genes of xylanase and mannanase with high activity of xylan conversion is relevant and practical. As a result, enzymes-biocatalysts has been obtained by genetic engineering methods for the hydrolysis of real herbal waste of sawmilling and wood industry. According to the chromatographic separation the obtained products have the following composition: 45–60 % cellulase, 20–50 % xylanase, this composition is optimal for the saccharification of bagasse, aspen and pine wood. The unique of the products is to obtain the biocatalysts with predetermined properties, which significantly reduces the cost of the enzyme, excluding the stage of mixing the individual components carbohydraze complex for hydrolysis of specific plant material – aspen and pine.

Key words: *Penicillium verruculosum*, heterologous expression, xylanase, cellulose materials, bioconversion.

Efremenko E.N., Stepanov N.A., Nikolskaya A.N., Senko O.V., Spricheva O.V., Varfolomeev S.D. **Biocatalysts based on immobilized cells of microorganisms in the production processes of bioethanol and biobutanol** 71

The characteristics of production processes of bioethanol and biobutanol, being perspective types of alternative fuels, organized by the use of biocatalysts based on cells of various microorganisms immobilized into polyvinyl alcohol cryogel, are discussed. Biocatalysts on the base of immobilized cells stably provide the ethanol production from different wastes of industry and agriculture (wheat straw, beet and sugar cane bagasse, parchment, corn cob, waste processing of soybean) with high conversion degree of consumed substrates to target product. Ethanol concentrations accumulated in the media with the biocatalysts are much higher as compared to the same characteristics established for the free cells of investigated microorganisms. It was revealed, that immobilized cells of filamentous fungi are capable of conversion of a wider spectrum of sugars present in the treated media to ethanol than traditionally used yeast cells. Immobilization of genus *Clostridium* cells producing butanol was shown to stably change the relation between solvents accumulated in the medium during «acetone–butanol–ethanol»-fermentation towards

устойчиво изменить соотношение между накапливающимися в среде растворителями в процессе «ацетон–бутанол–этанольного» брожения в сторону увеличения доли бутанола, улучшив тем самым характеристики процесса по сравнению с существующими технологиями на основе свободных клеток бактерий.

Ключевые слова: биокатализатор, иммобилизованные клетки, дрожжи, мицелиальные грибы, биоэтанол, биобутанол.

Нетрусов А.И., Карякин А.А., Тепляков В.В., Шалыгин М.Г., Воронин О.Г., Абрамов С.М., Садраддинова Э.Р., Митрофанова Т.И., Глазунова Е.В., Шестаков А.И. **Основы технологии микробиологической конверсии органических целлюлозосодержащих отходов в электроэнергию через промежуточное образование биоводорода** 78

Проведен скрининг микроорганизмов, способных к разложению целлюлозосодержащих отходов и выделению водорода. Созданы основы технологии для извлечения и использования водорода. Для скрининга были применены классические микробиологические методики. Для извлечения водорода из культуральной жидкости использовали технологию полимерных непористых мембран. Полученный водород непрерывно окисляли с образованием электричества, при помощи инновационной технологии ферментного электрода на основе гидрогеназы. В ходе работы было отобрано несколько высокопродуктивных сообществ микроорганизмов, показана возможность интенсификации процесса микробиологической конверсии целлюлозосодержащих отходов в электроэнергию через образование водорода с 20 мМ(Н₂)/(л·ч) до 68 мМ(Н₂)/(л·ч) с применением мембранной технологии, а также возможность использования ферментного топливного электрода для окисления водорода. При этом максимальная мощность составила до 250 мкВт/см². Показано, что обе технологии можно использовать для получения электроэнергии и экологически чистого водорода.

Ключевые слова: скрининг, сообщество микроорганизмов, культуральная жидкость, полимерные непористые мембраны, ферментный электрод, гидрогеназа.

Сергеева Я.Э., Галанина Л.А., Лунин В.В., Феофилова Е.П. **Биотехнология получения нового биодизельного топлива** 84

Создана биотехнология получения биодизельного топлива на основе липидов мицелиальных грибов. В качестве продуцента используется олеогенный муконовый гриб, образующий до 47–50 % липидов, близких по составу маслу рапса. Длительность ферментационного процесса при 27–28 °С составляет 4–5 сут. По основным характеристикам биодизельное топливо на основе грибных липидов удовлетворяет требованиям основных стандартов (в частности EN14214). Показана возможность: создания безотходной замкнутой технологии на основе получения в одной ферментации биодизеля и хитина; применения стимуляторов прорастания конидий гриба, что позволяет сократить длительность ферментаций; использования глицерина, образующегося при получении метиловых эфиров, в качестве источника углерода в ферментационной среде, а также отходов ряда пищевых производств и гидролизатов древесины в ферментационном процессе.

Ключевые слова: биотехнология, биодизельное топливо, липиды, триацилглицерины, мицелиальные грибы, ферментации, безотходное производство.

increase in butanol part and make characteristics of the process better as compared to known technologies based on application of free bacterial cells.

Keywords: biocatalyst, immobilized cells, yeasts, filamentous fungi, bioethanol, biobutanol.

Netrusov A.I., Karyakin A.A., Teplyakov V.V., Shalygin M.G., Voronin O.G., Abramov S.M., Sadraddinova E.R., Mitrofanova T.I., Glazunova E.V., Shestakov A.I. **Technology of microbiological conversion of organic cellulose waste into electricity through the intermediate formation of bio-hydrogen** 78

Screening of microorganisms capable of degradation of cellulose waste to hydrogen was held, also a basis technology for the extraction and use of hydrogen was created. Classical microbiological methods were used to screen. Technology is non-porous polymer membranes were used to extract hydrogen from the culture fluid. Hydrogen is continuously oxidized to form electricity, using innovative technology of enzyme electrode based on hydrogenase. Several high-yield microbiocenosis were selected in the work, the possibility of intensifying the process of microbial hydrogen formation from 20 mM (H₂)-l⁻¹·h⁻¹ to 68 mM (H₂)-l⁻¹·h⁻¹ due to application of membrane technology shows as well as the possibility of using enzyme fuel electrode for hydrogen oxidation. Maximum output amounted up to 250 mкVt/sm². It is shown that it is possible to use both technologies for generating electricity and clean hydrogen.

Keywords: screening, microbiocenosis, culture medium, non-porous polymer membrane, enzyme electrode, hydrogenase.

Sergeeva Ya.E., Galanina, L.A., Lunin V.V., Feofilova E.P. **Biotechnology for a new biodiesel** 84

A new biotechnology for biodiesel production based on filamentous fungi lipid was created. *Oleogen Mucorales* is used as a producer, forming up to 47–50 % lipid composition close to canola oil. The duration of fermentation process is 4–5 days at 27–28 °C. Biodiesel based on fungal lipid satisfies the requirements of European quality EN14214. The possibility is shown to increase the economic effects of biotechnology: 1) to create a waste-free technology by obtaining a single fermentation of biodiesel and chitin, 2) the use a stimulants of germination of fungus conidia, which could reduce the duration of fermentation, and 3) the use of glycerol formed during the production of methyl esters, as a carbon source in the fermentation medium, as well as a number of food industry wastes and wood hydrolysates in the fermentation process.

Keywords: biotechnology, biodiesel, lipids, triasilglitseriny, filamentous fungi, fermentation, waste-free production.

Галынкин В.А., Гарабаджиу А.В., Еникеев А.Х., Карасев М.М., Козлов Г.В. **Морские биоресурсы – перспективная сырьевая база биотоплива**.....89

В обзоре обсуждаются проблемы нетрадиционного сырья для биотоплива, анализируются результаты исследований по синтезу биодизельного топлива на разных липидах, обсуждаются объемы производства липидного сырья и вклад источников в общий сырьевой баланс. Детально обсуждаются вопросы липазного катализа, источники и номенклатура коммерческих препаратов липаз и ключевые проблемы биокатализа в технологии биодизеля. Рекомендовано использование водорослевого сырья для производства топливного этанола.

Ключевые слова: биокатализ, ферменты, липазы, биотопливо, биоэтанол, биодизельное топливо, морские биоресурсы, возобновляемые источники энергии.

Тепляков В.В., Хотимский В.С., Яковлев А.В., Шалыгин М.Г., Гасанова Л.Г., Зенькевич В.Б., Нетрусов А.И. **Мембранные системы для выделения энергоносителей из продуктов переработки органических отходов**95

Одной из перспективных технологий получения энергоносителей из возобновляемого сырья является биологическая переработка органических отходов с получением газовых (биогаз, биоводород) или жидких смесей, содержащих, соответственно, метан и водород или низшие спирты. В качестве перспективных систем для выделения энергоносителей из газовых смесей рассмотрены традиционные мембранные системы и предложены оригинальные газо-жидкостные мембранные контакторы (МК), которые отличаются тем, что не требуют проведения предварительного компримирования исходной газовой смеси. После стадии разделения, например, биогаза, может быть получен метан технической чистоты (> 95 %). Основой МК являются непористые высокопроницаемые асимметричные мембраны на основе поливинилтриметилсилана (ПВТМС) с проницаемостью по CO₂ более 1500 л/(м²·ч·атм), что полностью удовлетворяет требованиям высокопроницаемого и, в то же время, стерильного барьера. В качестве перспективных мембран для МК рассматриваются композиционные мембраны на основе стеклообразного полимера с высоким внутренним свободным объемом – политриметилсилилпропина (ПТМСП), уже получаемые в лабораторных масштабах. Для выделения жидких энергоносителей (биоспиртов) из разбавленных водно-органических растворов (диапазон концентраций органических веществ составляет 1–7 %), получающихся в результате биоферментации, также перспективно применение мембранных методов – первапорации и мембранного выделения органического компонента из паровой фазы. Показано, что органофильные мембраны на основе ПТМСП могут быть с успехом применены для процессов непрерывного извлечения жидких энергоносителей из продуктов переработки биомассы.

Ключевые слова: энергоносители, биогаз, биоспирт, биологическая предобработка, мембранные системы, метан.

Galynkin V.A., Garabadzhiu A.V., Enikeev A.Kh., Karasev M.M., Kozlov G.V. **Marine bioresources – a perspective biofuel raw material base**89

This is review about the problems of non-traditional raw materials for biofuels, the results of studies on the synthesis of biodiesel at various lipids, production of lipid materials and the contribution of different sources into a common raw material balance. Questions of the lipase catalysis, the sources and range of commercial preparations of lipase and key issues in biocatalysis technology biodiesel are discussed in details. The use of algal feedstock for the production of fuel ethanol is recommended.

Key words: biocatalysis, enzymes, lipase, biofuel, ethanol, biodiesel, marine resources, renewable energy.

Tepliakov V.V., Khotimskiy V.S., Yakovlev A.V., Shalygin M.G., Gasanova L.G., Zenkevich V.B., Netrusov A.I. **Membrane systems for recovery of gaseous energy utilities from biomass treatment products**95

One of the prospective technologies of the production of energy carriers from renewable raw material is biological conversion of organic wastes. The products of this conversion are gaseous (biogas, biohydrogen) or liquid mixtures containing methane and hydrogen or lower alcohols respectively. Traditional membrane systems are considered and original gas-liquid membrane contactors (MCs) are proposed as prospective systems for energy carriers recovery (methane, hydrogen) from gas mixtures. MCs do not demand preliminary compression of initial gas mixture. Technical degree methane (> 95 %) can be obtained after the separation stage of biogas. Low energy consumable membrane system is created on the basis of developments of TIPS RAS in cooperation with experts-microbiologists and specialists in mechanical engineering. Developed MCs are based on non-porous high permeable asymmetric polyvinyltrimethylsilane (PVTMS) membrane which shows the permeance level of CO₂ more than 1500 L/(m²·h·atm) that completely satisfy requirements of high permeable and sterile barrier. Composite membranes based on glassy polymer with high free volume – polytrimethylsililpropyne (PTMSP) which are already produced in laboratory scale are considered as prospective membranes for MCs. Application of such membrane methods as pervaporation and membrane recovery of organic component from vapour phase is also perspective for recovery of liquid energy carriers (bioalcohols) from diluted water-organic solutions (range of organic substances concentrations is 1–7 %) obtained by biofermentation. It is shown that organophilic PTMSP membranes can be successfully applied for processes of continuous recovery of liquid energy carriers from products of biomass treatment.

Keywords: energy, biogas, bioethanol, biological pretreatment, membrane systems, methane.

Информационные сообщения

Конференция «Катализ в промышленности: задачи, пути решения» (Ангарск, август 2010 г.) 103

Information

The Conference «Catalysis in Industry: Problems, Solutions» (Angarsk, Russia, August 2010) 103

БИОТОПЛИВА – ЭНЕРГОНОСИТЕЛИ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ

© 2010 г. **С.Д. Варфоломеев**Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН,
химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

Возобновляемая энергия, запасы которой восполняются естественным путем за счет потока солнечного излучения, поступающего на поверхность Земли, во все времена развития цивилизации удовлетворяла основные потребности человека в тепле, пище, топливе. В течение очень короткого периода развития человечества (XIX–XX вв.) в этот естественный процесс стали вносить заметный вклад дополнительные источники солнечной энергии, «законсервированной» за прошедшие миллионы лет в виде угля, нефти, газа. В последние десятилетия к ним присоединилась ядерная энергия, освоение которой началось во второй половине XX в.

Мировая история эксплуатации углеводородов в глобальном историческом масштабе столь же коротка, сколь и драматична: уже ко второй половине XX в. стали очевидны ограничения традиционной топливной углеводородной энергетики, и мир обратил пристальное внимание на возобновляемые источники энергии. Основные причины — истощение ископаемых ресурсов и значительный экологический ущерб от традиционной энергетики. Одним из первых на это указал Нобелевский лауреат академик Н.Н. Семенов (1974 г.) [1].

Относительно невысокие плотности энергетических потоков представляют технологические трудности для использования возобновляемой энергии. Тем не менее, получение электроэнергии на современных ГЭС — достаточно традиционный метод. Технологическая процедура, обеспечивающая человечество продуктами питания — сельское хозяйство, практически целиком базируется на энергии Солнца. До настоящего времени сельское хозяйство остается безальтернативной отраслью

энергетики в широком ее понимании, где в технологическом режиме осуществляется синтез энергоемких соединений, которые обеспечивают энергетику и животных и человека.

Указанные методы утилизации солнечной энергии получили распространение в силу того, что были разработаны удобные и практически достижимые методы ее использования, — созданы соответствующие современные гидроэнергетические и сельскохозяйственные технологии. В последние десятилетия значительное развитие получили новые технологически значимые направления использования солнечной энергии — прямая трансформация энергии света в электрическую (с использованием преобразователей, солнечных панелей), конверсия ветровой энергии, получение электроэнергии в концентрированных потоках света через тепловые машины, получение биотоплив. Уже сегодня эти методы использования возобновляемой энергии коммерциализируются в больших масштабах и становятся реальными конкурентами традиционной топливной энергетике [2, 3].

Объемы введенных в 2009 г. в Европе электрических мощностей на возобновляемой энергии (ветер, солнечные панели, ГЭС, биотопливо, «концентрированное» солнце) в 1,35 раза превышают введенные мощности, основанные на традиционных энергоносителях (газ, нефть, уголь, ядерная энергия). Наше время — переломный момент, когда суммарный ввод новых мощностей, основанных на использовании возобновляемой энергии, превысил суммарный ввод мощностей, связанных с традиционной энергетикой, основанной на ископаемом топливе.

Большая часть нефти в мире идет на получение жидкого топлива для автомобилей. Потребности в этом виде энергоносителей постоянно растут в связи с «автомобилизацией» Китая, Индии, Южной Америки. Продолжают экспоненциально развиваться технологии производства автомобильного топлива

Варфоломеев С.Д. – директор Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, зав. кафедрой химической энзимологии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, член-корр. РАН, докт. хим. наук, профессор (119334, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4).
Тел.: (499) 137-64-20, 939-35-89. E-mail: sdvarf@sky.chph.ras.ru.

из биоресурсов. Источники сырья становятся все более разнообразными: некондиционное зерно, отходы сельскохозяйственного производства, лигноцеллюлозные материалы, микроскопическое водоросли и др.

Биотоплива — энергоемкие соединения, получаемые из возобновляемого сырья химическими и биотехнологическими методами [4, 5]. Этот широкий круг веществ включает водород, метан, этанол, биодизельное топливо, бутанол, биокетали, био-нефть (продукты пиролиза биомассы), бионитрилы и др.

Общее мировое производство биотоплив для автомобилей удваивается каждые 2,5—3,5 года. На рисунке приведены данные по динамике мирового производства нефти, биодизельного топлива и биоэтанола. Общее, суммарное производство биоэтанола и биодизельного топлива в ближайшие 15—25 лет может сравниться с объемом общего мирового производства нефти.

Следует постоянно помнить, что объемы ископаемых топлив ограничены. Кроме того, добыча ископаемого углеводородного сырья становится все дороже. Потребности в углеводородном сырье в мире стабилизируются и пойдут на убыль уже в ближайшие 10—15 лет.

В России исследования по возобновляемой энергетике и биотопливам в настоящее время сосредоточены, в основном, в институтах РАН и в МГУ им. М.В. Ломоносова. Стратегия этих работ была заложена академиком Н.Н. Семеновым, в 1978 г. в



Данные по динамике мирового производства нефти (А) биэтанола и биодизельного топлива (Б). Пунктиры — экстраполяции двух возможных сценариев роста производства

структуре АН СССР им был создан Научный совет по изысканию новых путей использования солнечной энергии. В структуре совета работали секции: по фотоэлектричеству, руководимая чл.-корр. АН СССР Ж.И. Алферовым, впоследствии академиком и Нобелевским лауреатом, по биотопливу, ветровой энергии, по исследованию возможностей преобразования солнечной энергии тепловыми машинами.

В те годы в СССР была создана уникальная промышленность по получению биоэтанола трансформацией лигноцеллюлозного сырья [6], сконструированы производственные установки по получению биогаза из отходов сельскохозяйственного производства.

Россия с относительно благоприятным климатом для сельскохозяйственного производства и культивированием лесов имеет уникальные возможности для производства биоэнергосносителей. Только отходы современного сельского хозяйства способны по энергосодержанию обеспечить в стране многократное увеличение производства автомобильного топлива. Россия ежегодно производит около 100 млн т зерна, при этом образуется 120—200 млн т отходов в виде растительной биомассы. По энергоемкости этот источник соответствует 55—95 млн т бензина. Общий ежегодный объем сельскохозяйственных отходов и отходов лесной промышленности в стране оценивается в 300—350 млн т. Для сравнения: в России ежегодно потребляется 30—33 млн т бензина.

Возобновляемая энергия — ключ к освоению гигантских территорий Сибири и Дальнего Востока. По этому пути идет Китай, ориентируя свои северо-западные области на использование именно возобновляемых источников энергии.

Рост производства возобновляемой энергии определяется в первую очередь ее экономической востребованностью. Биотоплива уже сейчас сопоставимы по цене с традиционными автомобильными топливами: цена 1 л топливного этанола в США и Европе 0,5—0,7 долл., биодизельного топлива 0,5—0,8 долл. Показано, что при цене нефти выше 60 долл. за баррель, производство биотоплив становится экономически выгодным.

Возобновляемая энергия и биоэнергосносители имеют ряд неоспоримых преимуществ:

- практически бесконечный ресурсный объем и доступность в любом регионе мира;
- экологическая чистота, принципиальное ре-

шение вопросов, связанных с глобальным перегревом планеты и выбросом парниковых газов;

— независимость от нефте- и газодобывающих стран;

— распределенный характер энергетических устройств, отсутствие необходимости использовать системы с экстремально высокими плотностями энергии;

— отсутствие материалоемких и уязвимых систем транспорта энергии (линий энергопередач, трубопроводов и др.).

Преимущества делают возобновляемую энергию единственно необходимой и безальтернативной, при этом переход на новые, полномасштабные источники энергии происходит уже сегодня.

В мире создаются технологии получения биоэнергосистем. Базовых проблем получения топлив нового поколения три:

1. Предобработка биомассы. Растительная биомасса — композиция сложного химического состава, в которой биополимеры типа целлюлозы, гемицеллюлозы, лигнина составляют основную часть. Необходим качественно новый уровень процессов деполимеризации и структурной унификации возобновляемого сырья;

2. Как в большинстве химических процессов, катализ — ключевая проблема перехода процесса на реальный технологический уровень. Большое разнообразие химических структур, комплексный состав возобновляемого сырья делают проблему создания катализаторов весьма сложной. Реальные решения в этой области — использование микробиологических, биотехнологических процессов или комбинирование химико-биотехнологических стадий;

3. Современные технологии, включающие высокоэффективные стадии разделения продуктов реакции. Наиболее востребованными представляются мембранные процессы разделения веществ.

Рассмотрению указанных проблем получения биотоплив посвящается этот специализированный выпуск журнала.

Получение топлив из биомассы базируется на современных достижениях в катализе, микробиологии и биотехнологии, химической энзимологии, физике и химии современных разделительных процессов. Междисциплинарный характер проблемы отражают и представленные статьи.

Лимитирующей, наиболее энерго- и трудозатратной стадией конверсии биомассы в топливо является деполимеризация природных биополимеров

(целлюлозы, гемицеллюлозы, лигнина, белков). В настоящее время развиваются механо-химические процессы, ферментативные методы гидролиза, ультразвуковая предобработка.

Получение биоспиртов и биодизельного топлива — генеральное направление современных научно-исследовательских и инженерных работ. Непрерывно совершенствуются процессы получения этанола, бутанола, эфиров жирных кислот. В этом номере журнала речь идет о создании гетерогенных биокатализаторов, источников липидов и способах их трансформации в биодизельное топливо.

Непрерывно расширяется спектр биотоплив. Побочные продукты получения биоспиртов и биодизельного топлива, такие как глицерин и пентозаны, могут быть химически модифицированы в биоке-тали — высокооктановые добавки к традиционным топливам для двигателей внутреннего сгорания.

Водородная энергетика — один из весьма привлекательных проектов современности. Водород — наиболее энергоемкое и экологически безопасное, но слабо доступное и дорогое топливо. Современные методы получения водорода основаны на использовании природного газа. Микробиологический синтез водорода из биомассы или создание энергетического цикла биофотолитического разложения воды с раздельным получением водорода и кислорода — весьма привлекательная научно-техническая задача. Энергию получаемого водорода можно напрямую конвертировать в электроэнергию, используя современные, ферментные топливные элементы.

Любая научно-техническая задача в области крупномасштабной топливной технологии связана с разделением веществ. Современное решение таких задач основано на процессах мембранного разделения, которым посвящена одна из статей спецвыпуска.

Литература

1. Семенов Н.Н. Избранные труды. Т. 4. М.: Наука, 2006, С. 231.
2. Моисеев И.И., Платэ Н.А., Варфоломеев С.Д. Альтернативные источники органических топлив // Вестник Российской академии наук. 2006. Т. 76. № 5. С. 427.
3. Варфоломеев С.Д., Моисеев И.И., Мясоедов Б.Ф. Энергосистемы из возобновляемого сырья. Химические

- аспекты // Вестник Российской Академии наука. 2009. Т. 79. № 7. С. 595.
4. Варфоломеев С.Д., Калужный С.В., Медман Д.Я. Химические основы биотехнологии получения топлив // Успехи химии. 1988. Т. 57. Вып. 7. С. 1201.
5. Варфоломеев С.Д., Ефременко Е.Н., Крылова Л.П. Биотоплива // Успехи химии. 2010. Т. 79. Вып. 6.
6. Холькин Ю.И. Технология гидролизных производств. М.: Лесная промышленность, 1989.

УДК 662.754

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ БИОЭТАНОЛА В УГЛЕВОДОРОДНЫЕ ТОПЛИВА

© 2010 г. **В.Ф. Третьяков**¹,
Ю.И. Макаرفи²,
К.В. Третьяков¹,
Н.А. Французова²,
Р.М. Талышинский¹

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

² Московская академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова

Введение

Увеличение цен на нефть, в связи с истощением ее мировых природных ресурсов, а также ужесточение экологических требований к топливам диктует необходимость поиска альтернативных источников сырья для их производства. Использование угля и природного газа в качестве возможных невозобновляемых источников получения синтетического моторного топлива приводит к выбросам диоксида углерода и токсичных газов в атмосферу. Применение наиболее перспективного источника, отвечающего современным экологическим требованиям к топливному и химическому сырью, которым является

биоэтанол из биомассы, затруднено в связи с необходимостью изменения конструкции двигателей и ограниченностью использования его в холодных регионах. Поэтому стратегическим направлением исследования является создание технологических основ каталитической конверсии биоэтанола для получения олефинов, углеводородов ароматических и бензинового ряда.

Промышленным источником получения современного биотоплива служит биомасса разного происхождения. К химическому составу и виду топлив предъявляется ряд технико-экономических требований. Факторы, влияющие на внедрение биотоплива в повседневный быт и промышленность, условно подразделяются на четыре группы: 1 — технические, связанные с выбором исходного сырья, оптимизацией его переработки, конструкцией двигателей и преобразователей топлива, а также инфраструктурой производства и потребления; 2 — экономические, определяемые ценой биотоплива по сравнению с традиционным топливом; 3 — законодательные, к которым относится ужесточение экологических законов в регионах; 4 — факторы, связанные с государственными субсидиями, а также зависимостью страны от внешних энергоресурсов. В производстве альтернативного топлива для транспортных целей

Третьяков В.Ф. — докт. хим. наук, профессор, зав. отделом Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (119991, Москва, Ленинский пр-т, 29). Тел.: (495) 955-42-71. E-mail: tretjakov@ips.ac.ru.

Макарфи Ю.И. — аспирант Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова (119571, Москва, пр-т Вернадского, 86).

Третьяков К.В. — канд. хим. наук, науч. сотрудник Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (119991, Москва, Ленинский пр-т, 29). Тел.: (495) 955-42-23.

Французова Н.А. — канд. хим. наук, доцент Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова (119571, Москва, пр-т Вернадского, 86).

Талышинский Р.М. — докт. хим. наук, вед. науч. сотрудник Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (119991, Москва, Ленинский пр-т, 29). Тел.: (495) 955-42-71.

главным, кроме технических характеристик, является исключение значительной реконструкции двигателей внутреннего сгорания, а также автозаправочных станций, поскольку масштабная замена двигателей и инфраструктуры с экономической точки зрения практически не реальна.

Основные виды существующего транспортного биотоплива, — биоэтанол, биобутанол и биодизельное топливо, получаемые прямой конверсией биомассы. В перспективе планируется использования обгазированных фракций ожижения древесины и продуктов вторичной переработки газификации биомассы. Несмотря на неизбежное удорожание продуктов вторичной переработки биоспиртов или биодизельного топлива, по сравнению с биосырьем, данные процессы могут быть выгодны, поскольку возможно производство бензина более дорогих марок или авиационного керосина.

Сопоставление [1] возможностей использования биодизельного топлива, биоэтанола, биобутанола указывает на необходимость решения технологических проблем, связанных с их применением.

В случае биоэтанола, прежде всего, следует отметить необходимость предварительной очистки этанола от воды. Кроме того, необходимо модифицировать двигатель для работы на чистом этаноле или обязательно смешивать с бензином для использования в двигателях без модификации. Важно также учитывать высокое давление паров, и как следствие, высокую испаряемость, высокую коррозионную активность из-за неминуемого присутствия воды, а также возможность ее вымерзания в условиях низких температур.

Кроме этого, следует отметить низкую энергоемкость этанола 21,2 МДж/л (бензина 32,5 МДж/л), требующую увеличения объема бензобака для сохранения среднего пробега автомобиля.

Биобутанол также не лишен недостатков, главным образом связанных с организацией производства, его высокой себестоимостью и ограничениями в выборе подходящего сырья для синтеза. При производстве биобутанола образуется большое количество отходов, главным образом ацетона, утилизация которого в очень больших объемах, сопоставимых с 0,1 количества потребляемого топлива, также нуждается в проработке [2].

Недостатки биодизельного топлива — высокая гигроскопичность и способность медленно растворять материалы трубопроводов и отдельных деталей из резины или пластика [3].

Перспективные природные источники биотоплива — древесина, морские водоросли, злаковые и другие крахмалсодержащие растения, а также различные культуры. Весьма важна переработка отходов сельского хозяйства, лесной и пищевой промышленности, торговых сетей. Большинство стадий первичной переработки лигнинсодержащей биомассы (древесины, высушенных водорослей, жмыха, шелухи злаковых культур) включают ее газификацию с получением синтез-газа или метана, которые используются как топливо или перерабатываются по известным реакциям.

Другое направление переработки биомассы — выделение полупродуктов — растительных масел, сахаров, терпенов и природных каучуков, содержащихся в растениях в готовом виде, и их дальнейшее превращение в топливо или продукты нефтехимии.

Третье направление — биотехнологическая переработка, к которой можно отнести сбраживание биомассы в спирты, получение метана при помощи специальных бактерий, производство уксусной кислоты и некоторые другие процессы на основе процессов жизнедеятельности простейших организмов.

Все вышеупомянутые способы имеют плюсы и минусы, обусловленные выбором исходного сырья или технологической схемы процесса. Например, выделение ряда ценных продуктов тонкого органического синтеза резко снижает себестоимость основного процесса, но имеет специфические недостатки, связанные с нежелательными побочными продуктами, относительными скоростями процессов и со сложностью выращивания той или иной биологической культуры.

Составляющие древесины можно использовать как твердое топливо, но эффективность сжигания их (как и древесины) невелика, а количество выделяющихся при этом вредных веществ во много раз больше, чем при сжигании нефтяных фракций. Перспективными путями переработки целлюлозы считаются газификация, пиролиз, ожижение и гидролиз. К процессам газификации относятся пиролиз и ожижение древесины при ее нагревании в инертной среде или в водороде. В ходе такой обработки разрываются многочисленные связи, удерживающие мономеры в составе полимера, что приводит к образованию широкой гаммы химических продуктов.

Расчет показывает, что при крупнотоннажном производстве, использующем древесную щепу в качестве основного сырья, рентабельность данно-

го процесса достигалась при цене на нефть 80 долл. США за баррель. При ужесточении экологических требований с учетом удорожания аппаратурного оформления и капитальных затрат создание крупнотоннажного производства на базе данной технологии в ближайшие 20 лет маловероятно. Детально перспективы развития рассмотренной технологической проблемы изложены в нескольких больших обзорах, посвященных перспективам производств топлив и продуктов тонкой химии из древесины [5, 6] и другого целлюлозолигнинсодержащего биосырья [7,8].

Мировое производство этанола базируется на нефтехимическом и биотехнологическом (с использованием ферментов или бактерий) методах. Нефтехимический метод — гидратация этилена в присутствии неорганических кислот. Простота технологического оформления и высокая производительность делает его чрезвычайно привлекательным в условиях низкой стоимости используемого сырья. Однако из-за негативного баланса цен между этанолом и этиленом данный метод практически полностью вытеснен процессами на основе переработки биомассы [9—25]. Ферментация глюкозы — старейший метод производства этанола, применяющийся для изготовления алкогольных напитков. В качестве сырья используется продукция сельского хозяйства, содержащая сахара, крахмал или целлюлозу, а также отходы древесной промышленности и бытовые отходы.

Дрожжевую ферментацию глюкозы проводят при комнатной, или слегка повышенной температуре в отсутствие кислорода, поскольку наличие последнего приводит к окислению спирта в уксусную кислоту. Согласно общему уравнению процесса:



на каждую молекулу получаемого этанола приходится молекула CO_2 .

При повышении концентрации этанола в смеси до 14 % происходит массовая гибель дрожжей. Процесс останавливают на уровне концентрации спирта 9—10 % [26], поскольку дрожжи используются и на последующих циклах конверсии. Выход спирта в пересчете на глюкозу и подобные соединения 88—92 %, побочных продуктов — глицерина 3—5 %, твердых, состоящих из триглицеридов и жиров, 3—8 %. Полученную смесь перегоняют для повышения концентрации этанола и доведения продукта до требуемого товарного. Ведутся многочисленные

работы по повышению жизнестойкости бактерий и оптимизации производства.

Организацию современных процессов производства биоэтанола удобно проследить на примере одного из заводов. Одним из самых современных является проект «Inbicon A/S» (Дания), базирующийся на переработке пшеничной соломы, поддерживаемый рядом ведущих европейских фирм [27]. Процесс состоит из нескольких стадий переработки, включающих первичное измельчение сырья и выделение растительных волокон, их ожигание и сбраживание, разделение фракций и дистилляцию получаемого этанола.

Твердые отходы производства, содержащие, в основном, лигнин, используются как топливо для поддержания тепла, а черная патока после первичной обработки — как питание для домашнего скота. Выход этанола на 1 т соломы 143 кг, в процессе также получается 353 кг твердого биотоплива и 420 кг патоки: твердое биотопливо служит для выработки электричества и обогрева дистилляторов, патока и биоэтанол — конечные продукты; патока, содержащая большое количество сахаров, используется как корм для домашнего скота, ее применение одобрено датским союзом потребителей.

На заводе, работающем по схеме «Inbicon A/S» в США при ежедневной переработке 1000 т соломы, стоимость этанола на конец 2007 г. составляла 0,43 евро за литр при стоимости его на рынках США и Европы 0,35 и 0,55 евро/л соответственно. Данный процесс чрезвычайно перспективен в странах с умеренным климатом и развитым сельским хозяйством, поскольку он практически не зависит от колебаний цен на внешние энергоносители, обеспечивая себя необходимой энергией за счет сжигания побочных продуктов.

В соответствии с расчетом стоимости производства этанола из сырья разных видов в 2008 г. [28], себестоимость производства этанола из крахмалосодержащих продуктов — зерна и сахарной свеклы в Европе до стадии его конечной переработки в топливо составляет 0,53 и 0,45 евро/л соответственно. При использовании лигнинсодержащего сырья (древесина, солома) себестоимость этанола колеблется от 0,56 до 0,46 евро/л. При переработке пентоз стоимость этанола из лигнинсодержащего сырья снижается на 5—20 % [29]. Себестоимость биоэтанола в развивающихся странах с меньшим уровнем жизни и более подходящим климатом для выращивания сахарного тростника естественно

ниже. Себестоимость этанола в Бразилии в 2006 г. составляла 0,22 долл./л, а в США — 0,35 долл./л. К настоящему времени соотношение цен на этанол в США и Бразилии несколько уменьшилось за счет государственного стимулирования данной отрасли и последующего подъема производства.

По данным Market Research Analyst, мировое производство биоэтанола в 2008 г. составило 49 млн т [30]. Увеличение объемов производства до 2012 г., по прогнозу того же агентства, — до 65 млн т/год. Для сравнения только экспорт нефти странами ОПЕК в конце 2008 г. составлял около 30 млн баррелей в сутки или 1500 млн т/год. Согласно этим данным, производство этанола покрывает лишь незначительную долю мировых потребностей в нефти, однако в будущем его доля может возрасти при благоприятной ценовой конъюнктуре и государственных субсидиях.

В [31] рассмотрены возможные перспективы развития технологий в ближайшие пятнадцать лет по отношению к основным полупродуктам нефтехимического синтеза: бутанолу, уксусной, адипиновой и янтарной кислот, этилену, этилацетату и др.

Биотопливо менее нефти подвержено ценовым колебаниям. По сравнению с разбросом цен на нефть в 2008 г. на рынке биотоплива наблюдались колебания цен в пределах 30—50 % относительно январских. В ноябре 2008 г. тонна биодизельного топлива — метилового эфира из рапсового масла стоила 1150 долл., а тонна биоэтанола — около 600 долл, т.е. почти вдвое дешевле. Прогнозы аналитиков по непрерывному росту цен на биотопливо в течение 2008 г. по сравнению с ростом цен на продукты питания не оправдались: падение цен на биотопливо в конце года оказалось значительнее, чем на пшеницу или на растительное масло.

Использование биоэтанола в топливных целях во многом ограничено холодным климатом, главным образом, из-за высокой гигроскопичности и возможного вымерзания растворенной воды при понижении температуры. В северных странах этанол смешивают с горючим и используют как присадку (5—15 %) к бензинам. Перспективным считается дальнейшая переработка этанола в органические вещества и их смеси с лучшими топливными характеристиками, такими как большая удельная энергоемкость, низкая коррозионная активность, малое давление насыщенных паров и т.д.: повышается степень соответствия биотоплива нефтяному, и, как следствие, его конкурентоспособность на мировом рынке. Большинство проектов по переработке эта-

нола еще не реализованы промышленностью, однако ведутся исследования с целью получения полупродуктов нефтяного синтеза и для производства чистого топлива. В стратегии разработок в мировом масштабе доминируют три направления: синтез этилена, синтез ароматических углеводородов, производство биотоплива.

Синтез этилена

Этилен является продуктом дегидратации этанола и используется в нефтехимической промышленности для производства полиэтилена, оксида этилена и дихлорэтана. Реакция получения этилена из этанола:



давно известна и катализируется твердыми и жидкими неорганическими кислотами.

Перспективные катализаторы этого процесса — устойчивые в воде оксиды алюминия и титана, алюмосиликаты, цеолиты, сульфатированные оксиды металлов и другие твердые пористые неорганические материалы, обладающие кислотными свойствами. Долгое время в промышленности использовался обратный процесс — получение этанола из этилена, однако уже в начале 1980-х гг. конъюнктура цен на этанол и этилен на мировых рынках привела к его нерентабельности и вытеснению «нефтяного» этанола биоэтанолом.

Согласно исследованиям 2007 г. [33], получение этилена из этанола рентабельно даже при закупке этанола из внешних источников. Доходность процесса можно резко повысить при организации работы завода по двухстадийной схеме: биомасса → биоэтанол → этилен. Достаточно высокая рентабельность процесса уже привлекла мировых промышленных гигантов: в 2008 г. в Бразилии фирмы «DOW Chemical» и «Braskem» [34] начали строить заводы с плановой мощностью 350 и 200 тыс. т полиэтилена в год соответственно, базирующиеся на производстве этилена из биоэтанола. Важная особенность — чистота получаемого этилена, являющегося единственным непредельным продуктом дегидратации, поскольку нефтяной этилен часто содержит примеси других непредельных углеводородов, мешающие получению высокочистого и повышенной плотности полиэтилена.

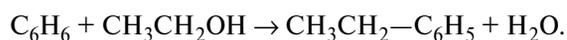
Современные процессы делают возможной реакцию дегидратации этанола при 200—400 °С в

проточных реакторах непрерывного действия с выходом 99 % при использовании 95 % этанола в качестве сырья. Поиск новых схем организации процесса ведется в направлении снижения температуры конверсии, уменьшения количества этанола в водноэтанольных смесях и снижения требований к их чистоте (последнее актуально для удешевления процесса, так как дистилляция этанола самая энергос затратная).

Синтез ароматических соединений и их гидрирование в продукты биотоплива

Этилбензол — продукт алкилирования бензола, используемый в основном для производства стирола по реакции дегидрирования. Мировое производство этилбензола составляло в 2002 г. 28 млн т. Основным методом получения этилбензола в промышленности — прямое алкилирование бензола этиленом как в газофазном на твердых неорганических кислотах, так и в жидкофазном по Фриделю-Крафтсу на кислотах Льюиса [49] состояниях.

Известна возможность алкилирования бензола и других ароматических соединений в газовой фазе этанолом также на твердых не растворимых в воде неорганических кислотах или цеолитах:



Данную реакцию трудно остановить на стадии образования этилбензола. Алкилирование может идти и дальше, приводя к образованию ди- и триэтилбензолов.

Например, на катализаторе MnAPO-5 при 400 °C выход их при 47 %-ной конверсии смеси бензол-этанол составляет 17 %, а этилбензола — только 14 % [50]. Варьируя соотношение реагентов в сторону увеличения концентрации бензола, можно существенно повысить выход целевого этилбензола; парадиэтилбензол — также важный полупродукт синтеза стирол-дивинилбензольных полимеров, применяющихся в качестве ионообменных смол. Поэтому возможно и непосредственное дегидрирование продуктов этилирования бензола без их предварительного разделения.

Алкилирование толуола этанолом на цеолитах ZSM-5 приводит к образованию метилэтилбензолов, наиболее важный из которых — параметилэтилбензол, использующийся в производстве параметилстирола. Структура цеолита HZSM-5 обеспечивает высокую селективность образова-

ния параизомеров и препятствует их дальнейшему алкилированию.

Взаимодействие эквимольных количеств толуола с этанолом на цеолите Ga-MFI (аналог ZSM) при 350 °C приводит к образованию метилэтилбензолов с селективностью 96 %, содержание пара- и метаизомеров составляет соответственно 73,9 и 26 % [51].

Промышленных реализаций процессов алкилирования ароматических соединений этанолом нет, но известна пилотная установка, на которой реализован синтез парадиэтилбензола из этанола и этилбензола на цеолитных катализаторах. При относительно невысокой конверсии реагентов (15—20 %) селективность по парадиэтилбензолу составляет 97 % [52]; данный процесс рассматривается как перспективный для дальнейшего масштабирования.

При пропускании этанола через цеолиты со структурой HZSM-5 образуется ряд ароматических и алифатических углеводородов разного строения. Это процесс ETG (по аналогии с процессом конверсии метанола MTG — methanol-to-gasoline). Промышленной реализации процесса, как и пилотных установок, пока нет, несмотря на экономическую целесообразность, поэтому рассмотрим результаты экспериментов в разных лабораториях мира.

Сразу после открытия цеолита ZSM-5 в 1970-х гг. и обнаружения его активности в реакции конверсии метанола в жидкое топливо в ряде лабораторий были проверены возможности данной системы в конверсии других спиртов. В 1978 г. было показано [53], что в интервале 300—400 °C цеолит HZSM-5 способен превращать этанол в смесь, содержащую 50—60 % пропанобутановой фракции и 30—40 % фракции жидких углеводородов (около 80 % из которых алифатические C₅—C₆ углеводороды), а также ксилолы и толуол.

Были исследованы [54] влияние воды и возможность перевода водноэтанольных смесей в ароматические углеводороды. При содержании воды около 30 % и скоростях подачи этанола 0,07 ч⁻¹ вода практически не влияет на выход ароматической фракции, доля которой при $t > 320$ °C составляет до 45 % общего выхода углеводородов. Состав ароматической фракции практически не меняется с повышением температуры, доля фракции БТК составляет около 80 % от общего количества ароматических углеводородов. Скорость потока реагентов в проведенных экспериментах далека от промышленной, составля-

ющей в подобных реакциях $1-10 \text{ ч}^{-1}$, при ее увеличении до 2 ч^{-1} конверсия этанола начинает падать через сутки после начала эксперимента, количество ароматических углеводородов также снижается.

При исследовании влияния температуры и условий перевода $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ в кислотную форму на процессы конверсии метанола, этанола и крекинга углеводородов показано [55], что ароматические соединения в ходе конверсии этанола образуются на сильных кислотных центрах. Оптимальные температуры деаммонирования $500-600 \text{ }^\circ\text{C}$, скорость нагрева в ходе процесса и используемый газ на реакцию практически не влияют. При более высоких температурах структура цеолита разрушается, и конверсия этанола снижается.

Реакцией при $400 \text{ }^\circ\text{C}$ в импульсном режиме обеспечивались выходы ароматических соединений $25-30 \%$, при этом доля толуола среди них достигала 40% , а ксилолов — 30% .

Отравление сильных кислотных центров в ходе необратимой адсорбции пиридина при $400-450 \text{ }^\circ\text{C}$ [56] приводило к резкому (с 28 до $1-5 \%$) уменьшению выхода ароматических соединений в ходе конверсии этанола при $370 \text{ }^\circ\text{C}$ на цеолите HZSM-5.

Было показано, что за процесс образования ароматических углеводородов ответственны сильные кислотные центры, а основным интермедиатом реакции, вероятно, является этилен. Авторы [57] исследовали влияние ответственного за кислотность отношения Si:Al в цеолите HZSM-5 на его селективность по ароматическим углеводородам в реакции конверсии этанола. На чистом силикалите, не содержащем алюминия, образования ароматических соединений в ходе конверсии этанола не наблюдается. На цеолите HZSM-5 с Si:Al = 40 выход ароматических углеводородов в ходе импульсных экспериментов по конверсии этанола (при $400 \text{ }^\circ\text{C}$) составляет 20% . Дальнейшее увеличение содержания алюминия до Si:Al = 13 увеличивает выход ароматических углеводородов до 30% . Композиционный состав ароматической фракции в интервале Si:Al = $40 \div 10$ практически не меняется: содержание бензола $10-11 \%$, толуола $40-45 \%$, ксилолов 30% , этилбензола 5% , высших ароматических углеводородов $5-7 \%$. Исследование механизма превращения этанола в импульсном микрореакторе показало, что наиболее вероятно образование ароматических соединений посредством олигомеризации и ароматизации этилена и его олигомеров на кислотных центрах цеолита [58]. Конечный состав ароматичес-

кой фракции зависит от большого числа параметров реакции, влияющих на стадию изомеризации и деалкилирования продуктов, получающихся при ароматизации этиленовых олигомеров. С ростом температуры скорость этих стадий увеличивается, приводя к снижению средней молекулярной массы ароматической фракции.

Динамика зависимости выделения разных продуктов реакции на катализаторе HZSM-5 с Si:Al = 18 приведена в [59]. Отметим, что концентрация пропанобутановой фракции практически не меняется в интервале от 300 до $440 \text{ }^\circ\text{C}$ и составляет 60% , концентрация C_3 -углеводородов возрастает с 20 до 40% , а концентрация бутановых — падает. При дальнейшем повышении температуры основным продуктом реакции становится этилен, наблюдается выделение метана. Среди жидких продуктов реакции большую долю составляют ароматические углеводороды, максимум их выделения — в пределах от 340 до $360 \text{ }^\circ\text{C}$. Зависимость выхода жидких углеводородов от числа атомов алюминия в ячейке цеолита указывает на необходимость присутствия нескольких атомов для обеспечения конверсии этанола. При плотности атомов алюминия на ячейку менее $1,5$ наблюдается селективное образование этилена в ущерб жидким продуктам конверсии. Интересным результатом является практически линейная зависимость образования углеродных отложений от селективности по ароматическим продуктам конверсии. Чем больше образуется ароматических углеводородов, тем больше накапливается отложений, количество которых может достигать 7% от массы катализатора.

Изучение влияния скорости потока этанола, температуры и давления [60] показало, что в проточном реакторе при скорости потока $2,4 \text{ ч}^{-1}$ наибольшие выходы жидкой фракции углеводородов (70%) достигаются при $350 \text{ }^\circ\text{C}$. Доля ароматических продуктов составляет $45-50 \%$. Варьирование скорости потока от 1 до 12 ч^{-1} приводит к быстрому снижению доли жидких продуктов конверсии до 5% . Повышение давления до 150 кПа практически никак не сказывается на распределении продуктов конверсии абсолютного этанола, тогда как в случае 95% спирта выход жидких соединений повышается от 33 до 50% по алифатическим углеводородам и от 20 до 25% по ароматическим. К сожалению, авторы не приводят сведений о составе использованного цеолита и продолжительности эксперимента, что не позволяет сопоставить их результаты с результатами других групп, однако указанные выходы жидких

углеводородов, скорее всего, соответствуют непродолжительным экспериментам. В этой работе впервые сопоставлены составы смеси углеводородов и бензина, получаемого каталитическим крекингом нефти, показано сходство их химического состава. Итог данной работы — анализ баланса показателей энергетической и экономической эффективности процесса получения топлива из ферментационного этанола [61]. Энергетический баланс всего процесса, включающего дистилляцию спирта до 60 % и перевод его в жидкое топливо, показал, что требуемые энергозатраты (0,5 мДж/л) гораздо ниже энергозатрат на применение этанола в качестве добавки к топливу (5,9 мДж/л). В данном расчете выход жидких углеводородов в процессе конверсии принимался за 100 % и не учитывалась необходимость реактивации цеолитного катализатора.

Присутствие воды в смеси реагентов по мнению авторов [61] даже желательно, поскольку снижается степень дезактивации катализатора из-за отложения кокса и повышается выход ароматических соединений. Тем не менее, практически во всех случаях наблюдалось резкое снижение активности цеолита через 3—5 ч реакции. Наибольший выход ароматических соединений — 90 %, был отмечен в случае конверсии смеси *n*-бутанол/ацетон/этанол (6:3:1), соответствующей анаэробному сбраживанию биомассы. Высокие выходы ароматических углеводородов (75—80 %) были отмечены при конверсии сивушного масла в 89 %-ный раствора спиртов C_2-C_5 в воде. В экспериментах по конверсии этанола при 400 °С и скорости потока 1 ч^{-1} выход жидких углеводородов составил около 70 %, при содержании в них ароматических соединений 90 %.

Было проведено комплексное изучение влияния режимных параметров реакции конверсии биоэтанола и состава цеолита типа HZSM-5 [62]. При конверсии водно-этанольных смесей на катализаторе HZSM-5 (400 °С, скорость потока 1 ч^{-1}) увеличение содержания воды с 4 % до 15—30 % приводит к увеличению содержания этилена в продуктах реакции с 1—10 до 40 %. Исследование цеолита после конверсии 70 % этанола показало наличие необратимых изменений в его структуре. При конверсии 96 % этанола оптимальный выход жидких продуктов достигался на цеолитах с Si:Al = 30÷50, при 350—400 °С. Содержание отдельных ароматических углеводородов меняется с изменением температуры реакции от 300 до 500 °С. С увеличением температуры конверсии возрастает содержание фракции

БТК с 47 до 85 %. Повышение давления в реакторе до 0,2—0,3 МПа практически не сказывается на распределении продуктов конверсии, тогда как его снижение до 50—5 кПа ведет к резкому увеличению выхода газообразных олефинов и уменьшению конверсии этанола. Авторами [62] были также проведены эксперименты по рециркуляции газообразных продуктов в ходе конверсии этанола при 360 °С и скорости потока $0,5 \text{ ч}^{-1}$. В результате рециркуляции потока со скоростью 0,25 г/г, содержание газообразных олефинов в продуктах реакции падает с 16 до 8 %, обеспечивая увеличение содержания ароматических углеводородов в продуктах реакции с 18 до 30 %.

Исследование термодинамики процесса показало, что реакция дегидратации этанола при 400 °С сопровождается поглощением тепла (370 Дж), а при образовании ароматических и алифатических соединений из олефинов выделяется до 1,7 кДж свободной энергии. Таким образом, в ходе реакции необходимо обеспечивать теплоотвод, например, рециркуляцией газообразных продуктов. Исследование кинетики процесса показало, что с достаточной степенью точности выход жидких продуктов конверсии, газообразных олефинов и парафинов может быть описан посредством трех основных параметров: двух констант образования жидких и газообразных парафинов из олефинов и продолжительности образования этилена из этанола, зависящей от числа эффективных активных центров на катализаторе. Выход углеводородов при повышенном давлении исследовался и в [63]. Выход ароматических продуктов конверсии этанола на катализаторе при 1,1 МПа, 350 °С составил 30 %. При меньшем давлении достичь такой конверсии не удалось.

Модификация цеолита ZSM-5 марганцем или цинком приводит к получению селективного катализатора дегидратации этанола в этилен [64]. Отличительная особенность данных систем — возможность конверсии сильно разбавленных водно-этанольных смесей; содержание этилена на выходе из реактора составляло 98—99 %, а ароматических углеводородов 0,5—1,5 %. Введение данных элементов в состав цеолита обеспечивает продление срока работы катализатора и увеличение селективности всего процесса. В [64] проведены эксперименты по конверсии этанола на чистом цеолите HZSM-5. При 400 °С содержание жидких ароматических и алифатических продуктов конверсии чистого этанола составляло 20 и 29 % соответственно, этилена — 10 %, газообразных парафинов и олефинов — 19 и 20 %.

При степени превращения этанола 75 %, выход ароматических водородов снижается до 4 %, а других жидких углеводородов — до 17,5 %. Повышение содержания воды до 75 % приводит к тому, что основным продуктом конверсии становится этилен — 98 %.

Следующим этапом данной работы [65] стала модификация катализатора HZSM-5 трифторметансульфоновой кислотой для увеличения кислотности цеолита, что привело к увеличению выхода этилена до 99 % и росту конверсии разбавленных водноэтанольных смесей. Кроме того, удалось снизить температуру процесса от 400 до 185 °С.

Этими же авторами было предложено несколько вариантов катализаторов на основе модифицированных цеолитов типа HZSM-5, пригодных для конверсии сильно разбавленных водно-этанольных смесей с получением этилена, и показано, что процесс образования этилена может идти как с промежуточным образованием диэтилового эфира, так и без него [66, 67]. Блокировка сильных кислотных центров триметилфосфитом также приводит к образованию селективных катализаторов дегидратации этанола в этилен [68], однако при конверсии бутанолов и пропанолов наблюдается образование, кроме пропилена и бутиленов, 5—10 % высших олефинов.

Аналогичные данные были получены и другой группой исследователей, изучавших конверсию 20 %-ного этанола при 400 °С на катализаторах HZSM-5 с Si:Al = 35÷15000 [69]. Полная конверсия биоэтанола при скорости потока $3,4 \text{ ч}^{-1}$ была достигнута на цеолитах с Si:Al > 1000, содержание этилена в продуктах синтеза составляло 98—99,6 %.

Методами инфракрасного диффузного отражения [70] было показано, что в случае низкого содержания алюминия биоэтанол дегидрируется на активных центрах, содержащих силанольные группы $\text{Si}(\text{OH})_2(\text{SiO})_2$, которые не могут далее адсорбировать этилен, обеспечивая высокую селективность его образования. При увеличении содержания алюминия появляются сильные кислотные центры AlOH , ответственные как за обратную реакцию гидратации этанола, так и за образование других углеводородов. Природа активных центров адсорбции и дегидратации спиртов на цеолите HZSM-5 исследовалась методами ИК спектроскопии, термической десорбции и дейтерообмена [71, 72]; было показано, что уже при комнатной температуре при адсорбции простых спиртов на HZSM-5 происходит частичный перенос кислорода к атому алюминия в решетке цеолита с

образованием оксониевого и карбениевого ионов. Образовавшиеся интермедиаты могут десорбироваться в виде как исходного спирта, так и соответствующего продукта дегидратации в зависимости от степени кислотности Al-содержащего центра. Подтверждение существования этокси-интермедиата на брэнстедовых центрах — морденитах было получено в исследовании [73]. Этокси-интермедиаты, образующиеся при 150 °С, связаны с атомами Al и Si ковалентно, что было показано на основании ИК спектров. Вывод об их стабильности был сделан на основании того, что реакция дейтерообмена, идущая на чистом цеолите, в случае предварительной адсорбции на нем этанола полностью подавляется.

Среди продуктов взаимодействия этанола с цеолитом были обнаружены этилбензолы, однако главным продуктом является этилен. Связь C—C в этаноле, по-видимому, устойчива в ходе взаимодействия, и количество интермедиатов на поверхности цеолита гораздо ниже, чем при конверсии метанола.

Авторами [75] было найдено, что потеря селективности катализатора HZSM-5 (Si:Al = 25) по жидким продуктам реакции вследствие накопления углеродных отложений не связана с потерей активности по дегидрированию этанола в этилен. Катализатор, практически полностью потерявший селективность, способен длительно обеспечивать дегидратацию этанола, на основании чего сделано предположение о разной природе центров дегидратации этанола и ароматизации этилена. В ходе нескольких циклов «реакция—регенерация» было установлено, что в присутствии значительных количеств воды происходит деалюминирование цеолита, приводящее к выходу из строя катализатора. Тем не менее, при работе с 96 %-ным этанолом данный эффект не наблюдался. Конверсия этанола в смеси с уксусной кислотой и ацетальдегидом приводит к быстрой потере каталитической активности, а наличие данных веществ в подаваемом этаноле нежелательно. Скорость дезактивации катализатора зависит от скорости подачи сырья: при скорости подачи этанола 5 ч^{-1} потеря 80 % селективности по жидким продуктам наступает через 5 ч после начала реакции, а при 30 ч^{-1} уже через час.

Введение в катализатор Na-ZSM-5 меди или кобальта [76] приводит к получению диэтилового эфира, ацетальдегида, этилена и оксидов углерода. Данные катализаторы, полученные методом ионного обмена, даже в частичной H-форме, не пригодны

для получения жидкой углеводородной фракции из этанола во всем диапазоне температур. Необходимое условие конверсии этанола в углеводороды — наличие сильных кислотных центров. Однако, если вместо Na-формы цеолита на этапе ионного обмена взять аммониевую модификацию: $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ (Si:Al = 25), то селективности в образовании оксигенатов во многих случаях не наблюдается, однако выход этилена при этом повышается. Добавки некоторых металлов способны менять соотношение ароматических и алифатических углеводородов. Например, добавка Cr или Ni приводит к увеличению выхода ароматических углеводородов, введение же щелочных или щелочноземельных металлов повышает выход этилена. Анализ влияния ионов металлов на активность цеолитного катализатора показан в [77] (табл. 1).

Появление больших количеств (30—40 %) пропана и пропилена в газообразных продуктах реакции конверсии этилового спирта на катализаторе HZSM-5 (Si:Al = 22) при 350—450 °C изучалось в [78]. По результатам длительных экспериментов удалось установить, что уменьшение концентрации пропилена связано со снижением селективности по жидким продуктам реакции. Тем самым было показано, что C_3 -углеводороды являются продуктами крекинга более высоких углеводородов, а не промежуточными продуктом образования бутилена из этилена. Отношение пропан:пропилен уменьшается от 2 до 0,5 за первые 10 ч реакции, указывая, что водород,

выделяющийся в результате образования ароматических соединений, может гидрировать пропилен в ходе реакции.

Оптимальные, по данным [79], скорости потока 96 %-ного этанола при 450 °C для катализатора H-ZSM-5 (Si:Al = 25) 1—2 ч⁻¹. В ходе 60-ч эксперимента нарастает концентрация этилена практически линейно от 1 до 80 %. Вначале в продуктах реакции преобладают жидкие углеводороды, выход которых падает с 50 % в первый час реакции до 20 % через 40 ч. Концентрация пропанобутановой фракции проходит через максимум, соответствующий 20 ч с начала процесса. При использовании водно-этанольных смесей или увеличении скорости потока катализатор полностью теряет селективность через 5—10 ч реакции. В кинетической модели, предложенной для этого процесса, учитывается дезактивация катализатора из-за образования углеродных отложений и влияние избыточных концентраций воды [80]. На том же катализаторе при превращении растворимого в воде продукта, получаемого при ожигении древесины и содержащего значительные количества спиртов, наблюдался сходный состав продуктов конверсии, показывающий, что выход отдельных продуктов во многом определяется вторичными реакциями олигомеризации и крекинга [81].

Условия регенерации катализатора, потерявшего селективность по жидким углеводородам, приводятся в [82]. Выделяют обратимую и необратимую

Таблица 1

Выход углеводородов, мас.%, при конверсии этанола на катализаторах Me^{+n} -ZSM-5, полученных методом ионного обмена [77]

Ион Me	C_2	$\text{C}_3\text{--C}_4$ олефины	Парафины	C_{5+}	Ароматические углеводороды
Cu^{2+}	52,40	21,19	6,11	7,60	12,70
Fe^{3+}	36,30	27,35	10,85	10,60	14,90
Zn^{2+}	35,30	25,54	11,06	9,00	19,10
Pd^{2+}	34,90	26,28	12,42	10,50	15,90
Al^{3+}	32,40	21,21	19,89	8,40	18,10
Co^{2+}	28,30	29,24	12,46	11,10	18,90
Mn^{2+}	25,30	30,45	14,55	13,00	16,70
La^{3+}	22,10	24,91	19,99	10,40	22,60
Ce^{4+}	20,50	25,80	19,50	12,30	21,90
Ni^{2+}	14,70	16,48	19,22	7,10	42,50
Cr^{3+}	13,00	18,48	28,02	6,40	34,10

(старение) дезактивации катализатора: первая обусловлена образованием углеродсодержащих продуктов уплотнения, вторая — dealюминированием цеолита. Процедура выжигания углеродных отложений при продувке катализатора воздухом, нагретым до 550 °С, практически не сказывается на его активности в последующих циклах.

Модификация цеолита HZSM-5 небольшими количествами железа приводит к резкому увеличению устойчивости катализатора к углеродным отложениям [83]. Выход жидких углеводородов составляет от 12 до 18 % в зависимости от количества введенного железа и стабильно сохраняется в течение первых 8 ч реакции; в газовых продуктах наблюдается преобладание бутановой фракции, составляющей до 40 %. Выход этилена в первые 8 ч реакции не превышает 10 %. Оптимальная концентрация железа в цеолите 0,4–0,6 % [84].

Из двух методов введения железа (во время синтеза цеолита и ионного обмена) предпочтительнее ионный обмен, так как полученные с его помощью катализаторы сохраняют активность гораздо дольше [85].

Другой способ модификации цеолита — введение в его состав добавок карбида молибдена, увеличивающих выход ароматических углеводородов при 600 °С с 14 до 25 % [86]. Основной компонент жидкого продукта — толуол (30–40 %). Однако данный результат наблюдается только при малых скоростях потока (0,25 ч⁻¹) и десятикратном разбавлении аргоном. Увеличение скорости потока приводит к быстрому уменьшению селективности до 2–3 % по ароматическим соединениям и этилену, как главному продукту реакции. Согласно результатам испытания активности содержащих по 2 % оксидов рения, галлия, цинка и карбида молибдена катализаторов HZSM-5 [87] в тех же условиях, наибольший эффект в селективности по ароматическим соединениям дают добавки оксидов цинка и галлия, повышая их выход до 40–50 %.

Точный состав ароматических продуктов конверсии этанола при 450 °С и скорости потока 9 ч⁻¹ на катализаторе HZSM-5 (Si:Al = 11), остающихся в его порах, определен в [88]. Оказалось, что кроме основных продуктов фракции БТК, среди продуктов уплотнения присутствуют моно-, ди-, триметилэтиленбензолы, диэтилдиметилбензолы, ди-, три- и тетраэтилбензолы. Данные продукты, наиболее вероятно, получают по реакции этилирования бензола или его замещенных аналогов.

В [89] показана возможность конверсии этанола в углеводороды бензинового ряда и пропанобутановую фракцию. Показано, что на немодифицированном HZSM-5 наибольший выход бензиновой фракции (27 %) достигается при 400 °С, 0,3 МПа и скорости потока 5 ч⁻¹. В [90] предложено использовать катализаторы на основе цеолита ЦКЕ-Г, для синтеза которого применялся гексаметилендиамин, вместо традиционной структурообразующей добавки синтеза HZSM-5 — бромид тетрапропиламмония в реакции конверсии этанола. Оказалось, что зависимость селективности по жидким углеводородам от соотношения Si с Al не линейна: был обнаружен минимум селективности (25 %), соответствующий Si:Al = 50. На катализаторах с Si:Al = 90 и 30 значения селективности по жидким углеводородам составили 31 и 30 % соответственно. По сопоставлению концентраций газообразных продуктов C₂–C₄ на разных цеолитах было сделано предположение о зависимости скорости реакции крекинга и, следовательно, селективности по жидким продуктам реакции от числа атомов алюминия в ячейке цеолита.

В первом патенте фирмы «Mobil Oil» [91] посвященном превращению большой группы органических веществ на примере конверсии простых спиртов на H-формах цеолитов семейства ZSM была показана возможность конверсии этанола во фракцию жидких углеводородов. В контакте этанола с HZSM-5 при 310 °С образуется фракция C₅₊-углеводородов, а с повышением температуры до 370 °С — более тяжелая фракция, состоящая в основном из ароматических углеводородов.

В патенте, полученном той же фирмой [92], указывается, что при $t < 577$ °С на алюмосиликатных катализаторах с Si:Al > 30 и > 0,5-нм порами простые спирты, диметилловый эфир, и их смеси превращаются в жидкую углеводородную фракцию, богатую ароматическими соединениями и не содержащую диурола. Однако экспериментальных данных по конверсии этанола патент не содержит, ограничиваясь конверсией метанола, как и другие патенты «Mobil Oil», предлагающие конструкцию реактора, обогреваемого парами реагентов, для конверсии низших спиртов на HZSM-5 [93] и контроль распределения частиц цеолита HZSM-5 по размерам [94].

Патент [95] содержит описание выделения этанола из сбраживаемой массы посредством его адсорбции на цеолите HZSM-5 (Si:Al = 70). В ходе нагревания цеолита с адсорбированным этанолом до 370 °С при атмосферном давлении (0,1 МПа) из этанола

образуются жидкие и газообразные углеводороды в соотношении 1:1. Жидкая фракция содержит до 60 % ароматических углеводородов. В формуле изобретения диапазоны температур и давлений в данном процессе расширены до 454 °С и 0,5 МПа соответственно. В следующем патенте, защищенном фирмой «Mobil Oil» [96], рассматривается совместная конверсия спиртов и олефинов на цеолите HZSM-5 как утилизация непрореагировавших реагентов синтеза простых эфиров.

В патенте «Purdue Research Foundation» [97] приводятся данные по конверсии этанола и водно-этанольных смесей на катализаторе HZSM-5 при 400 °С. Соотношение жидких продуктов и газообразных продуктов синтеза меняется от 0,5 при конверсии 96 %-ного этанола до 6 при переходе к 30 %-ной водно-этанольной смеси. Авторы указывают близость состава получающейся смеси жидких углеводородов к товарному бензину. В формуле изобретения патентуется процесс конверсии этанола в углеводороды на катализаторе HZSM-5 при 400—450 °С, 2—2,5 МПа и скорости потока 1—15 ч⁻¹, а также возможность контроля распределения углеводородов с изменением концентрации водно-этанольной смеси. Патент [98] демонстрирует способы модификации цеолита HZSM-5 для повышения выхода этилена из этанола и водно-этанольных смесей. Модификация цеолита марганцем и/или цинком приводит к почти 100 %-ной конверсии этанола в этилен при 300—450 °С, побочными продуктами реакции являются газообразные олефины.

В патенте «Kabushiki Kaisha Sangi» [99] рассматривается возможность конверсии этанола на модифицированных в ходе синтеза цеолитах. Показано, что ввод добавок 5 % Ti и 3,5 % Sn в виде сульфата и хлорида соответственно приводит к получению образца катализатора, активного в ходе конверсии этанола. При 420 °С и скорости потока этанола 2 ч⁻¹ его конверсия в жидкие углеводороды C₅₊ 74 %. Подобные результаты были получены при уменьшении вдвое содержания титана и олова. На Ag- и Cu-содержащем катализаторах основными продуктами конверсии этанола были этилен и диэтиловый эфир. В формуле изобретения авторы указывают более 20 переходных металлов, однако исследованы в конверсии этанола были только вышеупомянутые. Той же фирмой был запатентован довольно интересный процесс синтеза бутанола, бутадиена или высокооктанового топлива на металлнанесенных катализаторах, носителем

которых является фосфат кальция с развитой поверхностью [100]. В составе полученного на фосфате кальция высокооктанового топлива, кроме оксигенатов — спиртов и эфиров, содержалось до 50—70 % углеводородов. Вводя добавки разных оксидов металлов, селективность процесса можно менять в сторону увеличения выхода бутадиена или бутанола.

Среди патентов других стран, не являющихся аналогами вышеприведенных, необходимо упомянуть патент [101], в котором изложены возможности получения этилена или жидких углеводородов на катализаторах HZSM-5, а также активации цеолита кислотами, азотной и соляной или дихлорэтаном, при этом выход жидких углеводородов практически не меняется, а катализатор становится более устойчивым к дезактивации.

Объектом изобретения в патенте IFP [102] является процесс конверсии этанола в жидкую бензиноподобную фракцию на мезопористых катализаторах с сильными кислотными центрами. Выход жидкого продукта увеличивается в несколько раз при введении в систему рециркуляции газовых продуктов синтеза. Снижения содержания ароматических соединений до 20 % от жидкой фракции достигается опциональным гидрированием жидких продуктов в отдельном реакторе, содержащем Pd- или Ni-катализатор гидрирования и работающий при 2—5 МПа, 100—250 °С. Получаемый на выходе продукт близок по составу к дизельным топливам.

Способ получения 25—65 % парафиновых продуктов синтеза из этанола и диоксида углерода описан в патенте РФ [103]. В качестве катализатора авторы используют смесь оксида алюминия и гидрида интерметаллида при 350 °С. Спирт подают со скоростью 0,5 ч⁻¹ при $p_{\text{CO}_2} = 1$ МПа. Кроме парафинов, в продуктах реакции содержится 40 % или более диэтилового эфира. Данных по дезактивации катализатора в ходе синтеза в патенте не приводится.

В патенте РФ [104, 105] описывается способ получения многокомпонентного катализатора, активного в конверсии метанола или этанола в углеводороды бензинового ряда. Основной компонент катализатора — цеолит типа HZSM-5, промотированный в ходе синтеза оксидом железа. Получившийся железосодержащий цеолит смешивают механически с солями цинка, меди, олова и борной кислотой, а затем формуют со связующим оксидом алюминия. Степень превращения спирта в жидкие углеводоро-

ды при 375–400 °С и скорости потока этанола 2 ч⁻¹ достигает 77–85 % при рециркуляции газовых продуктов. Октановое число полученной жидкой фракции от 88 до 95 пунктов.

В подавляющем большинстве работ конверсия этилового спирта в жидкие углеводороды, по аналогии с конверсией метанола, проводилась на катализаторе HZSM-5 или на его аналогах. Механизм реакции включает дегидратацию этанола, олигомеризацию образующегося этилена с последующим крекингом и ароматизацией получающихся олефинов или олефиновых фрагментов. Первая стадия дегидратации этанола идет с высокой скоростью и практически не зависит от селективности катализатора по жидким продуктам реакции. По-видимому, центры, ответственные за нее, находятся на внешней поверхности гранул цеолита или на связующем фрагменте многокомпонентного катализатора. Дополнительным доказательством этого служит низкая чувствительность дегидратации к введению добавок в пористую структуру цеолита (обычно затрагивается лишь селективность по тому или иному продукту, но не степень конверсии этанола).

Отметим, что на dealюминированном цеолите, не обладающем центрами Льюиса, также идет реакция дегидратации. Этилен или другие олефины активируются в ячейках цеолита, и в данном случае ключевым показателем становится величина Si:Al, определяющая его кислотность. В разных работах в качестве селективных по жидким углеводородам указываются цеолиты с Si:Al = 13÷100. По-видимому, главный показатель, от которого зависит селективность по жидким продуктам, — распределение кислотных центров (атомов алюминия) по ячейкам цеолита [106–110]. При их числе от одной до трех достигается оптимальная конверсия и высокий выход ароматических соединений. Способов значительного смещения равновесия к образованию жидких парафинов и олефинов практически нет, так как структура элементарной ячейки цеолита HZSM-5 предполагает высокую селективность по ароматическим углеводородам, как при конверсии этанола, так и при крекинге углеводородов или конверсии других спиртов. Переход к другим цеолитам с большей или меньшей элементарной ячейкой, как правило, ведет к резкому повышению выхода этилена.

Оптимальные параметры реакции: 350–420 °С, давление от 0,1 до 1,0 МПа, скорость потока 1–2 ч⁻¹.

Повышение температуры приводит к увеличению выхода газообразных парафинов, в первую очередь, метана и этана за счет реакций крекинга. Снижение температуры ведет к понижению выхода целевых продуктов и повышению выхода диэтилового эфира и этилена. С ростом давления селективность по жидким продуктам увеличивается, но одновременно увеличивается и скорость потери селективности. При повышении скорости потока наблюдается снижение выхода углеводородов, а использование меньших скоростей не приводит к значительному повышению селективности.

В исследованиях конверсии водно-этанольных смесей существует двойственность, поскольку некоторые авторы указывают на неизменность основных показателей конверсии, а по мнению других даже незначительное разбавление приводит к смещению селективности катализатора в сторону образования пропанобутановой фракции. По-видимому, данный эффект связан со временем проведения и схемой эксперимента: в коротких или импульсных экспериментах с разбавлением потока реагентов инертными газами эффект дезактивации сильных центров из-за присутствия воды менее заметен, нежели чем в продолжительных многочасовых экспериментах с подачей жидких реагентов. Вода, несомненно, негативно воздействует на селективность катализатора, понижение ее концентрации в системе за счет рециркуляции газообразных продуктов конверсии приводит к значительному повышению селективности и выхода жидкой фракции. Тем не менее, рециркуляцией газообразных продуктов реакции можно уменьшить количество воды в реакторе и в случае использования разбавленных водно-этанольных смесей, однако таких исследований пока не проводилось.

Введение добавок других элементов в состав цеолита обычно крайне отрицательно сказывается на его селективности по жидким углеводородам. Среди нейтральных добавок, увеличивающих срок работы катализаторов, отметим железо, вводимое в ходе или после синтеза цеолита, а также цинк, галлий или медь. Для понижения концентрации углеводородов в продукте реакции необходимо использовать процессы гидрирования, поскольку выход ароматических соединений определяется структурой цеолита, а регулированием параметров процесса можно достичь лишь уменьшения их содержания до 50–60 %. Дезактивация катализатора происходит, как правило, через 8–20 ч реакции

и выражается в потере селективности по жидкой фракции. Лучший метод регенерации — отдувка катализатора воздухом при 500–550 °С, при такой регенерации практически не происходит заметного снижения начальной активности, а углеродные отложения выжигаются уже через 4–7 ч пропускания воздуха. Регенерация водяным паром приводит к dealюминированию цеолита, а при регенерации в токе инертного газа часть отложений остается в цеолите.

Экономическая эффективность процесса зависит от многих факторов, а в первую очередь определяется ценой и степенью очистки этанола. Энергозатраты на производство топливного этанола сопоставимы с энергозатратами на переработку его в смесь жидких углеводородов при условии высоких степеней конверсии. Жидкий продукт синтеза характеризуется высокими октановыми числами и может быть использован как присадка к топливам более низких марок. Для его использования в качестве бензинового топлива необходимо гидрирование ароматических соединений, поскольку современные требования предполагают снижение их концентрации в бензине до 30 %.

Экспериментальная часть

Высококремнеземные цеолиты (ВКЦ) синтезированы из щелочных алюмокремнегелей с использованием органических структурообразующих добавок: гексаметилендиамина (ЦКЕ-Г), спиртовой фракции (ЦКЕ-СФ) и «Х-масла» (ЦКЕ-ХМ) — побочных продуктов производства капролактама (с целью утилизации последних). Для получения модифицированных высококремнеземных цеолитов ВКЦ обрабатывали растворами нитратов цинка, железа, галлия и циркония.

Физико-химические свойства катализаторов выявляли ИК спектроскопией (спектрофотометр «Perkin-Elmer» в области 4000–400 см⁻¹), рентгенографическим анализом («Дрон-3» с Cu-анодом и Ni-фильтром), электронной сканирующей микроскопией (ЭСМ), адсорбционными методами (термопрограммированной десорбцией аммиака, с использованием адсорбционной вакуумной установки для изучения адсорбции газов и паров), определяя кислотность поверхности образцов. Удельные поверхности полученных ВКЦ и цеолитсодержащих катализаторов (ЦСК) определяли прибором «Sorbtometer M» производства

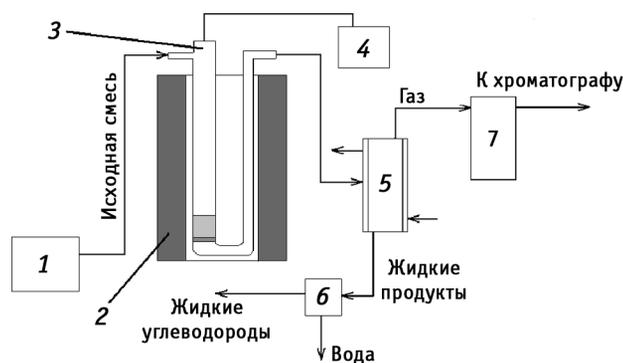


Рис. 1. Схема лабораторной установки для изучения процесса конверсии биоэтанола: 1 – насос-дозатор, 2 – печь, 3 – кварцевый реактор, 4 – термометр, 5 – обратный холодильник, 6 – сепаратор, 7 – расходомер

«Катакон» (ИК СО РАН) по тепловой десорбции азота.

Превращение этилового спирта исследовали на установке с проточным реактором (рис. 1). Газовая фаза после реактора направлялась на хроматографический анализ. Жидкие и газообразные продукты конверсии этанола анализировались на хроматографе «Кристаллюкс 4000М», хроматомасс-спектрометрией.

Продукты конверсии биоэтанола гидрировали в реакторе автоклавного типа объемом 250 см³ при 250–300 °С, 10 МПа.

В ИК спектрах всех образцов синтезированных катализаторов наблюдаются полосы поглощения, соответствующие литературным данным для цеолитов семейства MFI (HZSM-5).

Механохимическая активация цеолитных катализаторов и введение модифицирующей добавки на стадии синтеза приводила к существенным изменениям их пористой структуры, что сказывалось на каталитических свойствах цеолитов. В связи с этим нами определялись структурные характеристики катализаторов до и после модификации.

Оценка микропористой структуры цеолитсодержащих катализаторов показала, что образец ЦКЕ-Г характеризуется минимальной адсорбционной емкостью по бензолу среди исследованных образцов — 0,11 см³/г, причем наибольший вклад в эту величину вносит объем микропор 0,08 см³/г.

Механохимическая активация образцов в течение 24 ч приводила к значительному увеличению адсорбционной емкости. Для ЦКЕ-Г* (приготовленного механохимической активацией исходного цеолита) эта величина составляла 0,19 см³/г. Почти вдвое увеличивался объем микропор цеолита

(0,14 см³/г), а объем переходных пор увеличивался незначительно (0,05 см³/г):

Катализатор	ЦКЕ-Г	ЦКЕ-Г*	Ga ₂ O ₃ + + ЦКЕ-Г*
Предельная адсорбционная емкость, см ³ /г	0,11	0,19	0,15
Объем переходных пор, см ³ /г	0,03	0,05	0,06
Объем микропор, см ³ /г	0,08	0,14	0,09

Кислотные свойства поверхности катализатора определялись методом температурно-программированной десорбции (ТПД) аммиака. Результаты исследования кислотных свойств цеолитов представлены на рис. 2. Наличие двух пиков свидетельствует о присутствии двух разных кислотных центров — Льюиса и Бренстеда.

Как видно из данных, приведенных на рис. 2, механохимическая обработка в течение 24 ч незначительно сказывается на кислотности образца. Модифицирование каталитической системы оксидом галлия, не снижая количества центров Льюиса, существенно уменьшает число бренстедовых центров катализатора, что можно легко объяснить блокированием атомами галлия решетки цеолита, в результате которого возрастала селективность по жидким углеводородам. По-видимому, центры Бренстеда участвуют в большинстве элементарных актов, за исключением актов олигомеризации, для осуществления которых достаточно льюисовых центров.

На всех синтезированных катализаторах достигалась практически полная конверсия этанола, однако, судя по выходу жидких углеводородов (УВж), их селективности существенно различались. Как видно из табл. 2, наибольший выход жидких углеводородов достигается на катализаторе ЦКЕ-Г. При этом отмечено, что содержание этилена в газообраз-

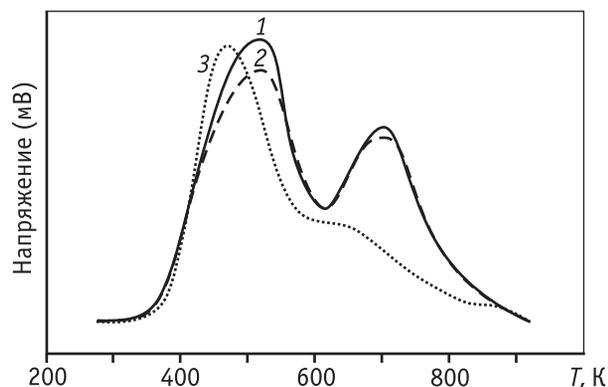


Рис. 2. Термодесорбционные спектры аммиака, адсорбированного при 100 °С на модифицированных цеолитных катализаторах ЦКЕ-Г (1), ЦКЕ-Г*(2), ЦКЕГ(3) + Ga₂O₃. Образцы (2) и (3) активированы механохимическим методом 24 ч

ных продуктах реакции со временем увеличивалось с 0,1 % через 20 мин реакции, до 10 % после 2 ч работы, и затем оставалось на том же уровне. Катализатор ЦКЕ-ХМ практически с первых минут работы обеспечивал 90 %-ную селективность в реакции дегидратации этанола в этилен при низкой олигомеризующей активности.

Катализатор ЦКЕ-ХМ высоко активен в реакции дегидратации этанола в этилен, обеспечивает выход этилена до 99 мас.%, что позволяет использовать его для направленного получения этилена из этанола. При использовании добавки спиртовой фракции (ЦКЕ-СФ), увеличивается выход жидких углеводородов по сравнению с ЦКЕ-ХМ, однако катализатор при этом быстро теряет активность в олигомеризации. Это видно по резкому увеличению этилена (см. табл. 2) в течение 2 ч. Добавка гексаметилендиамина в ходе синтеза цеолита ZSM обеспечивает высокую олигомеризующую активность его декатионированной формы в реакции конверсии этанола. Это позволяет осуществить последовательные реакции вслед за олигомеризацией этилена. Цеолиты, син-

Таблица 2

Соотношение продуктов реакции конверсии этанола на цеолитах группы HZSM-5 (Si:Al = 50), приготовленных с разными структурообразующими добавками (400 °С, WHSV = 10 ч⁻¹)

Катализатор	Суммарный состав продуктов, мас. %, за 2 ч реакции						Этилен в газовой фракции через 2 ч, об. %
	УВ _ж	метан	этилен	этан	C ₃	C ₄	
ЦКЕ-Г	21	0,7	1,3	3	41	33	2
ЦКЕ-ХМ	3	2	90	1	2	2	99,8
ЦКЕ-СФ	12	5	10	13	40	20	40

тезированные с добавкой гексаметилендиамина, не уступают по активности традиционным цеолитам HZSM-5, синтезированным с добавкой солей тетрапропиламмония.

На основании полученных результатов исследования можно построить ряд активности катализаторов ЦКЕ (Si:Al = 50) в реакции олигомеризации:



Результаты конверсии этанола на катализаторе ЦКЕ-Г с разным силикатным модулем (структурообразующая добавка — гексаметилендиамин):

Si:Al	30	50	90
Углеводороды C ₅ —C ₇	18,24	18,55	18,21
Бензол	0,95	0,91	1,03
C ₈₊ — фракция	1,86	1,58	1,84
Толуол	5,47	5,07	6,02
Этилбензол	1,36	1,03	1,35
м, п-Ксилолы	5,31	4,84	5,72
о-Ксилол	1,53	1,14	1,64
Метилэтилбензол	2,90	2,61	3,07
Другие АгН	2,12	0,67	1,33
Нафталин	1,23	0,27	1,17

Как видно из приведенных данных, изменение силикатного модуля в исходном образце ЦКЕ-Г не влияет существенно на распределение ключевых продуктов в жидкой углеводородной фазе. Введение галлия, а также других структурирующих добавок, как показано специальными опытами, независимо от введения железа в систему, также незначительно влияет на выход ароматических углеводородов. Однако введение оксида цинка в образец, структурированный гексаметилендиамином, повышает чувствительность катализатора к силикатному модулю. Нами установлена наивысшая эффективность Zn—Al—Fe—ЦКЕ-Г при модуле 50. Из табл. 3 видно, что предпочтительность цинксоодержащего катализатора подтверждается опытами, в которых сопоставлены (при модуле 50) образцы, структурированные гексаметилендиамином. На образце, промотированном цинком, при этом достигается наибольший выход ароматических углеводородов.

Суммарное содержание в жидких продуктах толуола, этилбензола и ксилолов при силикатном модуле 50 на образце Zn—Al—Fe, Г50 достигает 61,7 %, тогда как этот показатель для ЦКЕ-Г, SiO₂/Al₂O₃ Г50

Таблица 3
Распределение жидких углеводородов на ЦКЕ-Г 50 с разными добавками металлов, мас.%

Состав	ЦКЕ-Г, SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , Г50	Zn—Al—Fe, Г50	Ga—Al— ВКЦ-Г50
C ₅₋₇	18,55	4,17	17,52
C ₈₊	1,18	2,21	15,38
Бензол	0,91	3,9	1,7
Толуол	5,07	25,43	5,31
Этилбензол	1,03	5,19	2,26
Мета-, параксилол	4,84	24,67	8,18
о-Ксилол	1,14	6,41	1,76
Метилэтилбензол	2,61	12,52	16,95
Другие бензолы	0,67	6,28	13,9
Нафталин	0,27	0,75	8,02

составляет 12,1 %, а для образца, промотированного галлием, 17,5 %.

Сопоставляя выход жидких углеводородов на разных катализаторах со связующим ингредиентом, отметим, что каталитические системы, содержащие оксиды железа и цинка, обеспечивают более высокий выход жидких углеводородов в процессе конверсии этанола, чем дополненная оксидом галлия каталитическая система (рис. 3). Наибольший выход жидких углеводородов достигнут на катализаторе 3%Zn/27%Al₂O₃/Fe-ЦКЕ-Г50 (Si:Fe = 550) при 350 °С. Это позволяет рекомендовать указанный катализатор к промышленной реализации. Динамика изменения состава газообразных продуктов рассматривалась нами для всех образцов катализа-

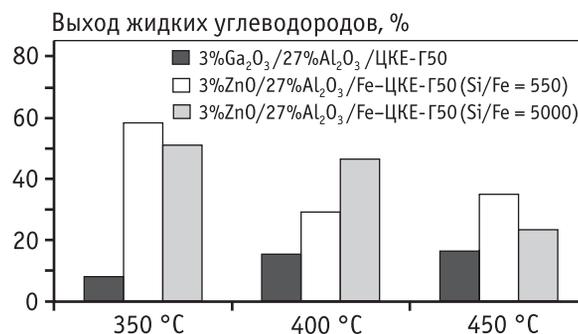


Рис. 3. Влияние температуры на выход жидких углеводородов на катализаторах со связующим ингредиентом в процессе конверсии этанола при атмосферном давлении (0,1 МПа); объемная скорость подачи биозтанола 1 ч⁻¹

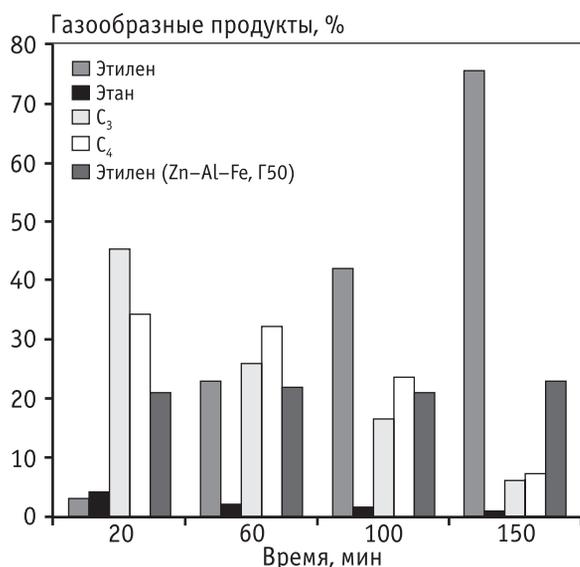


Рис. 4. Текущая концентрация газообразных продуктов в газовой фракции конверсии биоэтанола при 400 °С, объемная скорость подачи биоэтанола 10 ч⁻¹ на катализаторах ЦКЕ-Г50 + 2 % ZrO₂ и 3%Zn/27%Al₂O₃/Fe-ЦКЕ-Г50 (Si:Fe = 550)

торов, однако особых изменений в составе газообразных продуктов во времени в течение 2 ч отмечено не было.

Добавка 2 % ZrO₂ в каталитическую систему ЦКЕ-Г50 привела к значительному снижению доли жидкого продукта. Катализатор также практически полностью терял активность в реакциях олигомеризации этилена после 4-ч конверсии. Содержание этилена в газообразных продуктах реакции составило 75 % уже после 2 ч реакции (рис. 4).

Выход этилена в данном случае является критерием оценки стабильности работы синтезированных катализаторов. Для сравнения на рис. 5 показан выход этилена на наиболее стабильном образце

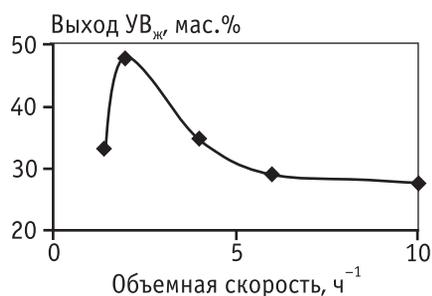


Рис. 5. Влияние объемной скорости подачи биоэтанола на выход жидких углеводородов в процессе конверсии на катализаторе 3%Zn/27%Al₂O₃/Fe-ЦКЕ-Г50 (Si/Fe = 550) при 350 °С

3%Zn/27%Al₂O₃/Fe-ЦКЕ-Г50. Из динамических характеристик образцов следует, что введение циркония в катализатор, структурированный гексаметилендиамином, позволяет получать в процессе конверсии биоэтанола этилен с большим выходом (75 %) в газовой углеводородной фазе.

На катализаторе 3%Zn/27%Al₂O₃/Fe-ЦКЕ-Г50 (Si:Fe = 550) наблюдался наибольший выход жидких углеводородов при 350 °С, поэтому для данного катализатора было исследовано влияние объемной скорости подачи этанола на выход и состав продуктов его конверсии в указанных температурных условиях.

Конверсия этанола во всех случаях идет практически полностью, при этом содержание этанола в водной фракции не превышает 0,2 % даже при высоких скоростях подачи. Видно, что объемная скорость 2 ч⁻¹ оптимальна для получения жидких углеводородов. При малых объемных скоростях подачи этанола и при ее повышении выход жидких продуктов уменьшается, указывая на то, что при очень низких объемных скоростях с увеличением времени контакта с каталитической поверхностью образование углеводородов тормозится другими реакциями. При очень высоких объемных скоростях потока не хватает времени контакта реакционной смеси с катализатором для полной олигомеризации этилена.

Результаты конверсии водноэтанольных смесей на катализаторе ZnO/FeO_x/HZSM-5 (объемная скорость 2 ч⁻¹) представлены в табл. 4.

Видно, что с повышением концентрации воды меняется соотношение между жидкими и газообразными продуктами реакции. Так при концентрации этанола 50–75 % основными продуктами конверсии являются углеводороды C₃–C₄, а при понижении концентрации этанола образуется до 70 % этилена от превращенного этанола. Таким образом, показано, что, варьируя соотношение этанола с водой на входе в реактор, можно, не меняя конструкции реактора и состав катализатора, получать разные углеводороды, что обеспечивает высокие технико-экономические показатели процесса.

Для изучения механизма образования толуола было изучено влияние добавок бензола к исходному сырью на состав жидких продуктов конверсии этанола. Чистый бензол не взаимодействует с цеолитным катализатором в условиях конверсии этанола при 350 °С. При добавлении 2–3 % этилового спирта к бензолу основным продуктом в данных условиях является этилбензол. При дальнейшем

Таблица 4

Влияние воды на состав, мас.%, продуктов конверсии биоэтанола на ZnO/FeO_x/HZSM-5 (350 °С, 0,1 МПа)

Этанол (96 %): Вода	УВ _ж	C ₂ ⁽¹⁾	C ₂ ⁽⁴⁾	C ₃ ⁽¹⁾	C ₃ ⁽⁴⁾	C ₄ ⁽¹⁾	C ₄ ⁽⁴⁾
1:0	49,5	6	5	15	12	28	32
2:1	10	25	27	19	17	51	49
1:1	2	27	44	21	16	50	35
1:2	~	44	47	15	15	35	33
1:3	~	45	60	10	8	18	12
1:5	0	50	70	22	10	22	10

Примечание. (1), (4) – время, ч, реакции.

увеличении содержания этанола в бензоле до 10 % в продуктах реакции присутствует этилбензол и следовые количества диэтилбензолов. По результатам данных экспериментов, можно сделать вывод, что этилбензол, так же как бензол, стабилен в данных условиях и не подвергается дальнейшему крекингу, с образованием толуола. Только при повышении соотношения бензол: этанол до 1:1 в продуктах реакции обнаруживаются толуол и ксилолы, однако их содержание значительно ниже, чем этил- и диэтилбензолов (рис. 6).

При добавлении в реакционную смесь бензола соотношение толуола к ксилолам остается неизменным. Однако при этом соотношение образующегося толуола с этилароматическими углеводородами уменьшается на порядок. Это дает возможность сделать вывод о том, что конверсия этанола и этилирование бензола — независимые реакции. Кроме того, данный состав продуктов позволяет исклю-

чить реакцию метилирования бензола продуктами, образующимися с разрывом С—С-связи в этаноле, так как в случае прохождения данной реакции при увеличении концентрации бензола выход толуола должен увеличиваться, что в эксперименте не проявляется.

Конверсия этилена, подаваемого после дегидратации биоэтанола на этих же катализаторах, достигает 98 %, указывая, что вода при адсорбции этилена блокирует активные центры катализатора, ответственные за олигомеризацию [111, 112]. При использовании оптимального катализатора наблюдается довольно низкое содержание бензола и этилбензола (4 и 6 % соответственно) в жидкой углеводородной фракции и высокое содержание толуола (24 %), а также ксилолов (30 %). В газовой фазе на начальных этапах заметно преобладание углеводородов C₃. Появление большого количества продуктов с нечетным числом атомов углерода в остове говорит о разрывах С—С-связей в ходе конверсии биоэтанола. Однако данный разрыв может происходить и при расщеплении этильных фрагментов на катализаторе, и при крекинге углеводородных остатков содержащих большее число атомов углерода, например C₁₀ или C₁₂. Очевидно, что при конверсии этанола толуол может образовываться по механизмам (рис. 7):

1. Алкилирование бензола метильными фрагментами распада биоэтанола;
2. Расщепление производных бензола, образующихся в результате циклизации алкильных фрагментов;
3. Дегидроциклизация C₇₊-углеводородов — продуктов крекинга более длинных цепей.

Для снижения содержания ароматических углеводородов жидкие продукты конверсии этанола подвергли гидрированию, что позволило умень-

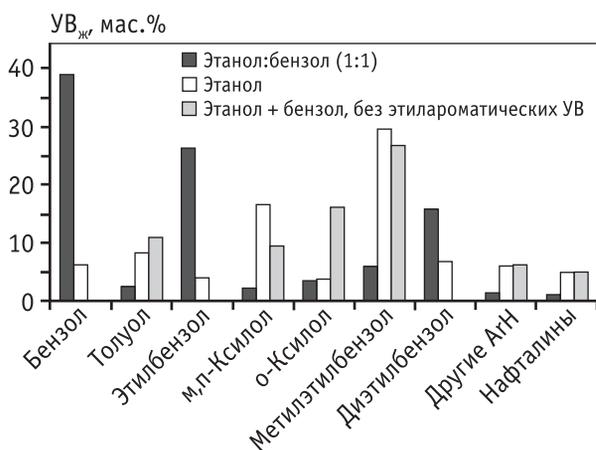


Рис. 6. Влияние присутствия бензола на состав жидкой фракции продуктов конверсии биоэтанола на катализаторе ЦКЕ Г30

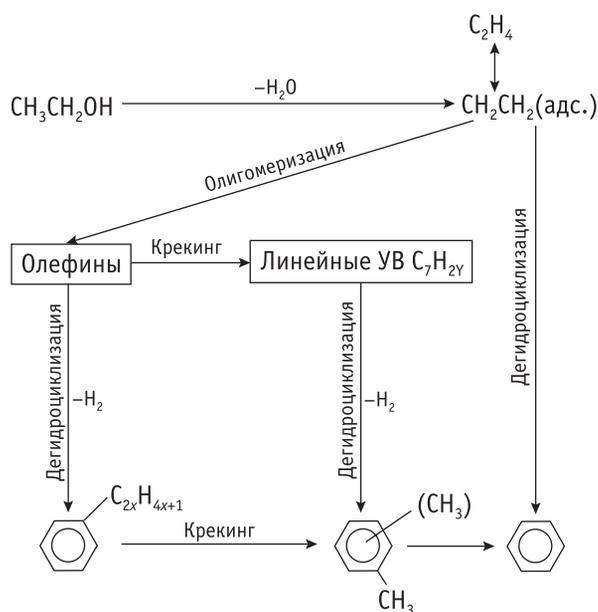


Рис. 7. Схема превращения биоэтанола на цеолитных катализаторах

шить относительное содержание ароматических углеводородов в жидкой фракции на 50 %, доведя при этом содержание бензола практически до нуля. Это дало возможность в двухстадийном технологическом процессе получать реальное моторное топливо из биоэтанола с содержанием ароматических углеводородов 12–35 мас.%. Те же эксперименты на укрупненной пилотной установке показали идентичные результаты.

Резюмируя результаты конверсии биоэтанола и гидрирования полученной углеводородной жидкой фракции, можно полагать, что для получения мо-

торного топлива из биоэтанола на цеолитных катализаторах необходимо использовать двухстадийный процесс (рис. 8).

Исследования конверсии биоэтанола на цеолитных катализаторах в широкой области условий реакции позволило идентифицировать основные группы:

1. Продукты диспропорционирования, к которым относится бензол и ксилолы, представленные орто-, мета- и пара- изомерами;
2. Продукты скелетной изомеризации;
3. Продукты фрагментации, включающие этилбензол, толуол и метилэтилбензол (МЭБ);
4. Продукты деалкилирования, последующей олигомеризации этилена, изомеризации и крекинга олигомеров, основной вклад в которые дают предельные и непредельные алифатические углеводороды с числом атомов углерода от двух до шести;
5. Продукты алкилирования бензола непредельными алифатическими углеводородами, состоящие из алкилароматических углеводородов с числом углеродных атомов в боковой цепи более трех.

Анализ экспериментальных результатов показал, что олигомеры этилена являются первичными продуктами его превращения, тогда как алифатические углеводороды и тяжелые алкилароматические продукты образуются в результате последующих превращений. Их появление, по-видимому, обусловлено последовательными реакциями деалкилирования алкилзамещенных ароматических соединений, а также олигомеризацией этилена, крекингом олигомеров и алкилированием бензола продуктами крекинга.

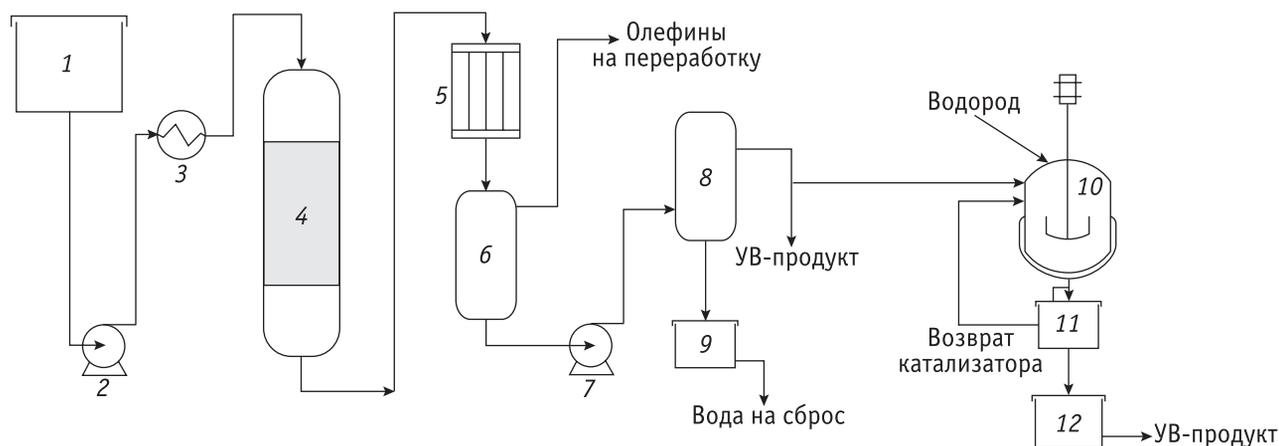


Рис. 8. Принципиальная технологическая схема конверсии биоэтанола в углеводороды: 1 – емкость с биоэтанолом, 2, 7 – насосы, 3 – теплообменник, 4 – реактор, 5 – конденсатор, 6, 8 – сепараторы, 9 – емкость с водой, 10 – реактор гидрирования, 11 – фильтр, 12 – сборник продуктов

При гидрировании углеводородной фракции, полученной на стадии конверсии биоэтанола на нанокатализаторе, содержащем платину и родий, в первую очередь задействуются легкие непредельные алифатические соединения и ароматические углеводороды с меньшей молекулярной массой. На это указывает резкое падение давления в начале реакции. Уже при 100 °С давление падает в первые минуты от 10 до 7 МПа. Непредельные соединения и ароматические углеводороды с большей молекулярной массой гидрируются при более высоких температурах (до 280—300 °С), что подтверждается хроматографическим и хроматомасс-спектрометрическим анализами.

Заключение

Разработаны цеолитные катализаторы для конверсии биоэтанола в олефины, углеводороды бензинового ряда, и ароматические углеводороды с применением структурообразующих добавок гексаметилендиамина, X-масла и спиртовой фракции (отходы производства капролактама) [113, 114].

Изучено влияние структурообразующих компонентов (X-масла, спиртовой фракции и гексаметилендиамина) цеолитного катализатора, на его физико-химические свойства (кислотность, пористость, стабильность работы) и на состав продуктов конверсии биоэтанола. Добавка гексаметилендиамина обеспечивает выход жидких углеводородов до 25 %, а при модификации оксидом цинка — до 49 %. Экспериментально установлено, что введение гексаметилендиамина в качестве структурообразующей добавки при силикатном модуле 50 улучшает стабильность образца и воспроизводимость его в ходе синтеза. Срок службы предложенного катализатора — 200 ч без заметного снижения активности.

Основной фактор, влияющий на технологические показатели процесса, — кислотность поверхности, обеспечиваемая выбором оптимального промотора [115].

Опытами по изучению влияния бензола и гептана в ходе конверсии биоэтанола на катализаторах серии ЦКЕ показано, что биоэтанол превращается в толуол через стадии циклизации и дегидроциклизации образующихся C₇₊-углеводородов. Установлено, что бензол не влияет на выход толуола, а при введении в систему гептана выход толуола заметно возрастает.

Изучено влияние объемной скорости подачи биоэтанола на степень его превращения в каталити-

ческом процессе. Установлено оптимальное время контакта реакционной смеси с катализатором, при котором выход жидких углеводородов достигает максимума [116].

Предложены возможные маршруты образования толуола при конверсии этанола [117—118].

Рекомендован метод повышения качества жидких продуктов конверсии биоэтанола, используемых для получения моторного топлива, заключающийся в снижении содержания ароматических углеводородов гидрированием продуктов конверсии биоэтанола на Re- Pt-содержащих катализаторах. Октановое число полученного моторного топлива составляет 96—98 пунктов, согласно [119].

В результате комплексного исследования предложены методы получения новых цеолитсодержащих катализаторов, на основе которых разработана гибкая технология конверсии биоэтанола в моторные топлива, олефины и ароматические углеводороды — важные продукты для нефтехимии. Предложенная схема механизма, логически объясняющая действие синтезированных каталитических систем, позволяет целенаправленно управлять процессом конверсии биоэтанола [120].

Литература

1. *Dürre P.* // J. Biotechnol. Vol. 2. № 12. 2007. P. 1525.
2. *Qureshi N., Ezeji T.C.* // Biofuels, Bioprod. Bioref. Vol. 2. № 4. 2008. P. 319.
3. *Festel G.W.* // Chem. Eng. Technol. 2008. Vol. 31. № 5. P. 715.
4. *Kruse A.*, Biofuels, Bioprod. Bioref. 2008. Vol. 2. P. 415.
5. *Maki-Arvela P., Holmbom B., Salmi T., Murzin D.Yu.* // Catal. Rev. 2007. Vol. 49. P. 197.
6. *Murzin D.Yu., Mäki-Arvela P., Salmi T., Holmbom B.* // Chem. Eng. Technol. 2007. Vol. 30. № 5. P. 569.
7. *Corma A., Iborra S., Velty A.* // Chem. Rev. 2007. Vol. 107. P. 2411.
8. *Huber G.W., Iborra S., Corma A.* // Chem. Rev. 2006. Vol. 106. № 9. P. 4044.
9. *Zhao Z.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2006. Vol. 45. № 20. P. 6874.
10. *Dias Q. J.M., Alvim-Ferraz M.C.M., Almeida M.F.* // Energy Fuels. 2008. Vol. 22. № 6. P. 3889.
11. *Allen C.A.W., Watts K.C., Ackman R.G.* // J. Amer. Oil Chem. Soc. 1999. Vol. 76. № 3. P. 317.
12. *Hossain A.B.M.S., Salleh A., Boyce A.N.* et al. // Amer. J. Biochem. Biotech. 2008. Vol. 4. № 3. P. 250.
13. *Hara M.* // ChemSusChem. 2009. Vol. 2. P. 129.

14. *Canakci M., Van Gerpen J.* // Trans ASAE. 2003. Vol. 46. P. 945.
15. *Cao F., Chen Y., Zhai F. et al.* // Biotech. Bioeng. 2008. Vol. 101. № 1. P. 93.
16. *Kulkarni M.G., Gopinath R., Meher L.C., Dalai A.K.* // Green Chem. 2006. Vol. 8. P. 1056.
17. *Aimaretti N., Manuale D.L., Mazzieri V.M. et al.* // Energy Fuels. 2009. Vol. 23. № 2. P. 1076.
18. *Pinnarat T., Savage P.E.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. Vol. 47. № 18. P. 6801.
19. *Fjerbaek L., Christensen K.V., Norddahl B.* // Biotech. Bioeng. 2009. Vol. 102. № 5. P. 1298.
20. *Haas M.J., McAloon A.J., Yee W.C., Foglia T.A.* // Bioresour. Technol. 2006. Vol. 97. № 4. P. 671.
21. *Behzadi S., Farid M.M.* // Asia-Pac. J. Chem. Eng. 2007. Vol. 2. P. 480.
22. *Snare M., Kubickova I., Maki-Arvela P. et al.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2006. Vol. 45. P. 5708.
23. *Maki-Arvela P., Kubickova I., Snare M. et al.* // Energy Fuels. 2007. Vol. 21. № 1. P. 30.
24. *Twaiq F.A., Zabidi N.A.M., Bhatia S.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1999. Vol. 38. № 9. P. 3230.
25. *Siswanto D.Y., Salim G.W., Wibisono N. et al.* // ARPN J. Eng. Appl. Sci. 2008. Vol. 3. № 6. P. 42.
26. *Basso L.C., de Amorim H.V., de Oliveira A.J., Lopes M.L.* // FEMS Yeast Research. 2008. Vol. 8. № 7. P. 1155.
27. *Larsen J., Østergaard Petersen M., Thirup L. et al.* // Chem. Engineer. Tech. 2008. Vol. 31. № 5. P. 765.
28. *Petrou E.C., Pappis C.P.* // Energy Fuels. 2009. Vol. 23. № 2. P. 1055.
29. *Sassner P., Galbe M., Zacchi G.* // Biomass Bioenergy. 2008. Vol. 32. № 5. P. 422.
30. <http://www.marketresearchanalyst.com/2008/01/26/world-ethanol-production-forecast-2008-2012/>
31. *Dornburg V., Hermann B.G., Patel M.K.* // Environ. Sci. Technol. 2008. Vol. 42. № 7. P. 2261.
32. Biofuels, Bioproduction // Bioref. 2009. Vol. 3. P. 7.
33. http://www.sriconsulting.com/PEP/Public/Reports/Phase_2007/RP235/
34. *Banholzer W.F., Watson K.J., Jones M.E.* // Chem. Eng. Prog. 2008. Vol. 104. № 3. P. 7.
35. *Ashley M.* // INGENIA. 2006. 29 Dec. P. 46.
36. *Inui K., Kurabayashi T., Sato S.* // Appl. Catal. A. 2002. Vol. 237. P. 53.
37. *Fawcett C.R., Tuck M.W.M., Rathmell C., Colley S.W.* // WO 0020375. 2000.
38. *Li X., Iglesia E.* // Chem. Eur. J. 2007. Vol. 13. P. 9324.
39. *Obana Y., Uchida H., Sano K.* // WO 2000061535. 2000.
40. *Sim J.H., Kamaruddin A.H., Long W.S., Najafpour G.* // Enzyme Microbial Tech. 2007. Vol. 40. № 5. P. 1234.
41. *Bailey B., Eberhardt J., Goguen S., Erwin J.* // Diethyl ether (DEE) as a renewable diesel fuel, SAE Transaction 972978. 1997.
42. *Sneesby M.G., Tadé M.O., Datta R., Smith T.N.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1997. Vol. 36. № 5. P. 1855.
43. *Mehlman M.A.* // Amer. J. Ind. Med. 2001. Vol. 39. № 5. P. 505.
44. *Plentz Meneghetti S.M., Meneghetti M.R., Wolf C.R. et al.* // J. Amer. Oil Chem. Soc. 2006. Vol. 83. № 9. P. 819.
45. *Kalscheuer R., Stölting T., Steinbüchel A.* // Microbiology. 2006. Vol. 152. № 9. P. 2529.
46. *Bernardes O.L., Bevilacqua J.V., Leal M.C.M.R. et al.* // Appl. Biochem. Biotech. 2007. Vol. 137. P. 105.
47. *Bhattacharyya S.K., Avasthi B.N.* // Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 1963, 2 (1), pp 45–51.
48. *Haveren J. van, Scott E.L., Sanders J.* // Biofuels, Bioproduction, Bioref. 2008. Vol. 2. P. 41.
49. *Weissermel K., Arpe H.-J.* Industrial Organic Chemistry: Important Raw Materials and Intermediates. Wiley-VCH. 2003.
50. *Vijayaraghavan V.R., Raj K.J.A.* // J. Molec. Catal. A. 2004. Vol. 207. № 1. P. 41.
51. *Parikh P.A., Subrahmanyam N., Bhat Y.S., Halgeri A.B.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1992. Vol. 31. № 4. P. 1012.
52. *Das J., Halgeri A.B.* // Catal. Surv. Asia. 2003. Vol. 7. № 1. P. 3.
53. *Derouane E.G., Nagy J.B., Dejajve P. et al.* // J. Catal. 1978. Vol. 53. P. 40.
54. *Oudejans J.C., Oosterkamp P.F. van den, Bekkum H. van.* // Appl. Catal. 1982. Vol. 3. P. 109.
55. *Nayak V.S., Choudhary V.R.* // J. Catal. 1983. Vol. 81. P. 26.
56. *Nayak V.S., Choudhary V.R.* // Appl. Catal. 1984. Vol. 9. P. 251.
57. *Choudhary V.R., Nayak V.S.* // Zeolites. 1985. Vol. 5. P. 325.
58. *Choudhary S.D. Sansare* // Appl. Catal. 1984. Vol. 10. P. 147.
59. *Chaudhuri S.N., Halik C., Lercher J.A.* // 1990. J. Molec. Catal. Vol. 62. P. 289.
60. *Whitcraft D., Verykios X.E., Mutharasan R.* // Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1983. Vol. 22. P. 452.
61. *Aldridge G.A., Verykios X.E., Mutharasan R.* // Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 1984. Vol. 23. P. 733.
62. *Costa E., Ugulna A., Aguado J., Hernandez P.J.* // Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1985. Vol. 24. P. 239.
63. *Vestberg T., Landberg L-E.* // Acta Acad. Aboensis B. 1985. Vol. 45. № 2. P. 1.
64. *Mao R. le van, Levesque P., McLaughlin G., Dao L.H.* // Appl. Catal. 1987. Vol. 34. P. 163.
65. *Mao R. le van, Nguyen T.M., McLaughlin G.P.* // Appl. Catal. 1989. Vol. 48. P. 265.
66. *Mao R. le van, Nguyen T.M., Yao J.* // Appl. Catal. 1990. Vol. 61. P. 161.

67. *Nguyen T.M., Mao R. le van* // Appl. Catal. 1990. Vol. 58. P. 119.
68. *Tynjala P., Pakkanen, T.T. Mustamaki S.* // J. Phys. Chem. B 102. 1998. P. 5280.
69. *Moser W.R., Thompson R.W., Chiang C.-C., Tong H.* // J. Catal. 1989. Vol. 117. P. 19.
70. *Moser W.R., Chiang C.-C., Thompson R.W.* // J. Catal. 1989. Vol. 115. P. 532.
71. *Aronson M.T., Gorte R.J., Farneth W.E.* // J. Catal. 1986. Vol. 98. P. 434.
72. *Aronson M.T., Gorte R.J., Farneth W.E.* // J. Catal. 1987. Vol. 105. P. 455.
73. *Kondo J., Ito K., Yoda E. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2005. Vol. 109. P. 10969.
74. *Novakova J., Kubelkova L., Dolejsek Z.* // J. Molec. Catal. 1988. Vol. 45. P. 365.
75. *Schulz J., Bandermann F.* // Chem. Eng. Tech. 1994. Vol. 17. P. 179.
76. *Bun S., Nishiyama S., Tsuruya S., Masai M.* // Appl. Catal. 1990. Vol. 59. P. 13.
77. *Schulz J., Bandermann F.* // Chem. Eng. Technol. 1993. Vol. 16. P. 332.
78. *Ingram C.W., Lancashire R.J.* // Catal. Lett. 1995. Vol. 31. P. 395.
79. *Aguayo A.T., Gayubo A.G., Tarrío A.M. et al.* // J. Chem. Tech. Biotech. 2002. Vol. 77. P. 211.
80. *Gayubo A.G., Tarrío A.M., Aguayo A.T. et al.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2001. Vol. 40. P. 3467.
81. *Gayubo A.G., Aguayo A.T., Atutxa A. et al.* // Energy & Fuels. 2004. Vol. 18. P. 1640.
82. *Aguayo A.T., Gayubo A.G., Atutxa A. et al.* // Catal. Today. 2005. Vol. 107–108. P. 410.
83. *Machado N.R.C.F., Calsavara V., Astrath N.G.C. et al.* // Fuel. 2005. Vol. 84. P. 2064.
84. *Machado N.R.C.F., Calsavara V., Astrath N.G.C. et al.* // Appl. Catal. A. 2006. Vol. 311. P. 193.
85. *Calsavara V., Baesso V.L., Camargo N.R.C.F.* // Fuel. 2008. Vol. 87. № 8–9. P. 1628.
86. *Széchényi A., Barthos R., Solymosi F.* // Catal. Lett. 2006. Vol. 110. № 1–2. P. 85.
87. *Barthos R., Széchényi A., Solymosi F.* // J. Phys. Chem. B. 2006. Vol. 110. № 43. P. 21816.
88. *Johansson R., Hruby S.L., Rass-Hansen J., Christensen C.H.* // Catal. Lett. 2009. Vol. 127. P. 1.
89. *Третьяков В.Ф., Мастюгина Т.Н., Лермонтов А.С., Бурдейная Т.Н.* // Катализ в промышленности. 2006. Т. 2. № 4. С. 12.
90. *Третьяков В.Ф., Лермонтов А.С., Макаrfи Ю.И. и др.* // Химия и технология топлив и масел. 2008. Т. 44. № 6. С. 30.
91. Pat. 3.894.107 (USA). S.A. Butter, A.T. Jurewicz, W.W. Kaeding. 1975.
92. Pat. 3.928.483 (USA). C.D. Chang, A.J. Silvestri, R.L. Smith. 1975.
93. Pat. 4.138.440 (USA). C.D. Chang, S.M. Jacob, A.J. Silvestri. 1979.
94. Pat. 4.550.217(USA). K.R. Graziani, A.V. Sapre. 1985.
95. Pat. 4.690.903 (USA). N.Y. Chen, J.N. Miale. 1987.
96. Pat. 5.001.292 (USA). M.N. Harandi, H. Owen. 1991.
97. Pat. 4.621.164 (USA). M.M. Chang, G.T. Tsao, A.W. Anderson. 1986.
98. Pat. 4.698.452 (USA). R. Le Van Mao, L.H. Dao. 1987.
99. Pat. 5.545.791 (USA). S. Sakuma, K. Atsumi, A. Inose, H. Koyama. 1996.
100. Pat. 6.323.383 (USA). T. Tsuchida, K. Atsumi, S. Sakuma, T. Inui. 2001.
101. Pat. 0022640 (EP). J.R. Anderson, R.A. Rajadhayaksha, D.E. Weiss, T. Mole, K.G. Wilshier, J.A. Whiteside. 1981.
102. Pat. 2901804 (FR). V. Coupard, S. Maury, F. Capuano, M. Bengrine. 2007.
103. Пат. 2220941 (РФ). М.В. Цодиков, В.Я. Кугель, Ф.А. Яндиева, Е.В. Сливинский, Н.А. Платэ, В.П. Мордовин, И.И. Моисеев, А.Е. Гехман. 2002.
104. Пат. 2.33.719 (РФ). В.И. Ерофеев, В.Ф. Третьяков, Л.М. Коваль, Н.В. Тихонова, А.С. Лермонтов, Т.Н. Бурдейная. 2007.
105. А.с. 1527154 (РФ). Способ получения высококремнеземного цеолита ZSM-5/ В.И. Ерофеев, Н.В. Антонова, Ю.В. Рябов, Л.Л. Коробицына. 1987.
106. *Брек Д.* Цеолитные молекулярные сита. М.: Мир, 1976.
107. *Кислюк М.У., Розанов В.В.* Термопрограммированная десорбция и термопрограммированная реакция — методы изучения кинетики и механизма гетерогенных каталитических процессов // Кинетика и катализ. 1995. Т. 36. № 1. С. 89.
108. *Ющенко В.В., Захаров А.Н., Романовский П.В.* О применении метода ТПД к исследованию кислотных свойств ВКЦ // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. №. 2. С. 474.
109. *Ющенко В.В.* Расчет спектров кислотности катализаторов по данным термопрограммированной десорбции аммиака // ЖФХ. 1997. Т. 71. № 4. С. 628.
110. *Lucke B., Martin A., Gunschel H., Nowak S.* // Microporous and Mesoporous Materials. 1999. Vol. 29. P. 145.
111. *Коваль Л.М., Гайворонская Ю.И.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1999. Т. 42. Вып. 6. С. 121.
112. *Ерофеев В.И., Трофимова А.С., Коваль Л.М., Рябов Ю.В.* // ЖПХ. 2000. Т. 73. Вып. 12. С. 1969.
113. *Makarfi Y.I.* The potentials of Bio-Energy in the Nigerian

- Energy Sector // Proceedings of the 1st National Engineering Technology Conference (NETeC2008), Zaria, 1st–4th april 2008. Book of proceedings. P. 21.
114. *Makarfi Y.I.* Bioethanol conversion on zeolite catalyst: effect of water to ethanol ratio // XVIII International Conference on Chemical Reactors CHEMREACTOR-18., Malta, 29th september–3-d october 2008.: abstracts. P. 477.
115. *Makarfi Y.I.* Ethanol Conversion to toluene over HZSM-5 // 21st NAM, San Francisco California. June 7–12, 2009: abstracts. P. 34.
116. *Tretyakov V. Ph.* Formation of alkyl benzenes during ethanol conversion over HZSM-5 Zeolites // VIII international Conference, Mechanisms of catalytic reactions. Novosibirsk Russia, June 29–july 2, 2009: book of abstracts. Vol. 2. P. 74.
117. *Makarfi Y.I.* Effects of temperature and speed velocity on product distribution of ethanol conversion over HZSM-5 zeolites // 42nd IUPAC world chemistry congress, Glasgow 2–7th August, 2009: abstracts. P. 432.
118. *Макарфи Ю.И., Трушин А.А., Третьяков В.Ф.* Распределение газовых продуктов при конверсии этанола на цеолитных катализаторах // I Международная конференция Российского химического общества им. Д.И. Менделеева. Ресурс- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности, Москва, 2009. С. 48.
119. *Макарфи И.Ю.* Конверсия этанола и водноэтанольных смесей на промышленном катализаторе HZSM-5 // Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4. № 5. С. 52.
120. *Makarfi Y.I.* Conversion of Bioethanol over zeolites // Chemical Engineering Journal. 2009. Vol. 154. P 396.

УДК 541.128 + 542.943.7 +
+ 662.754

ПЕРЕРАБОТКА ПРОДУКТОВ БИОМАССЫ В ЭНЕРГОНОСИТЕЛИ В ПРИСУТСТВИИ НАНОРАЗМЕРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И МЕМБРАННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

© 2010 г. **М.В. Цодиков**¹,
А.В. Чистяков¹, **Ф.А. Яндиева**¹,
В.В. Жмакин¹, **А.Е. Гехман**²,
И.И. Моисеев²

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

² Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

Введение

На недавно прошедшем конгрессе Eurocat-09, посвященном проблемам устойчивого развития общества, было отмечено, что в ближайшем столетии

автомобильный парк будет потреблять, главным образом, органические виды топлив, базирующиеся на углеводородных продуктах [1].

Цодиков М.В. – докт. хим. наук, профессор, зав. лабораторией каталитических нанотехнологий Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (119991, Москва, Ленинский проспект, 29). Тел.: (495) 955-43-04. E-mail: tsodikov@ips.ac.ru.

Чистяков А.В. – мл. науч. сотрудник того же института. Тел.: (495) 955-42-22. E-mail: chistyakov@ips.ac.ru.

Яндиева Ф.А. – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник того же института. Тел.: (495) 955-43-47. E-mail: yand@ips.ac.ru.

Жмакин В.В. – аспирант того же института. Тел.: (495) 955-42-22.

Гехман А.Е. – докт. хим. наук, чл-корр РАН, зав. лабораторией металло-комплексного катализа Учреждения Российской Академии Наук Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (119991, г. Москва, Ленинский проспект, 31). Тел.: (495) 955-48-65. E-mail: gekhman@igic.ras.ru.

Моисеев И.И. – докт. хим. наук, академик РАН, гл. науч. сотрудник того же института. Тел.: (495) 955-43-04. E-mail: imois@mail.ru.

Поэтому разработка стратегии рационального использования сырья является одной из важнейших задач в энергетике сегодняшнего дня и ближайшего будущего. В рамках этой концепции для получения важнейших энергоносителей, таких как водород и компоненты органических топлив, особое внимание уделяется разработке эффективных процессов, ориентированных на использование органических сырьевых источников, альтернативных углеродсодержащим природным депозитам. Особая роль отводится органическим источникам энергоносителей, получаемым из возобновляемой биомассы [1–5]. Анализ показывает, что органи-

ческая сухая компонента биомассы, получаемая из бытовых отходов и основных продуктов биоферментации, таких как биоспирты, может не только составить весомую долю в производстве основных энергоносителей, но и существенно оздоровить окружающую среду [3]. Этанол, производство которого достигает 70 млрд. л/год и продолжает увеличиваться, сегодня рассматривается как наиболее перспективный и экологически чистый сырьевой источник для решения этих задач [2–5]. Столь быстро развивающаяся отрасль получения этанола вызвана тем, что более 85 % от его общего производства уже используется на технические нужды и, в том числе, в качестве добавки к моторным топливам [3].

В связи с развитием процессов получения биодизеля 1-го поколения из растительных масел, ожидается большое количество выделяемого глицерина, что позволяет рассматривать этот ценный продукт как перспективный сырьевой источник [3, 5].

По ряду причин этанол и, тем более, глицерин, не могут быть использованы в качестве моторного топлива в двигателях внутреннего сгорания [3].

Поэтому актуальна проблема разработки эффективных процессов переработки этих видов сырьевых источников в алифатические углеводороды и водород, традиционно являющиеся наиболее ценными энергоносителями.

В настоящей работе представлены результаты каталитического синтеза алифатических углеводородов и водородсодержащего газа из этанола, глицерина и уксусной кислоты, являющихся первичными продуктами переработки биомассы.

В последнее десятилетие были открыты реакции, в которых этанол может превращаться в алифатические углеводороды по трем маршрутам [5, 6]. Первый маршрут превращения — реакция восстановительной дегидратации с образованием алканов, углеродный скелет которых более, чем вдвое превышает углеродный остов этанола:

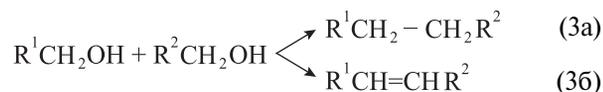


Согласно другой реакции, этанол превращается в олефины, углеродный скелет которых также более чем в два раза превосходит углеродный остов исходного спирта :



И, наконец, третий маршрут, в котором идут реакции кросс-конденсации углеродного остова

разных спиртов с образованием алканов и олефинов [6];



Главная особенность этих реакций — прохождение в инертной среде; водород, потребляемый на образование алканов, выделяется в реакционную зону в результате параллельных реакций, идущих с выделением водорода из части этанола [6]. Селективность в образовании алканов, олефинов, а также углеводородов с разветвленной или линейной структурой существенно зависит от используемого катализатора. Выход же алифатических углеводородов зависит не только от состава катализатора, но и от способа и условий его приготовления.

Согласно [6], в присутствии каталитической композиции из водородаккумулирующего интерметаллида $[\text{TiFe}_{0,95}\text{Zr}_{0,03}\text{Mo}_{0,02}]\text{H}_{0,18}/\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$, алюмоплатинового катализатора и оксида магния этанол превращается в алкановую фракцию C_5 — C_{16} , содержащую более 90 % разветвленных алканов [6].

Известный алюмоплатиновый катализатор (АП-64) проявляет селективность в образовании алкановой фракции C_3 — C_{10+} лишь после предварительного 10—12-ч восстановления при 450 °С [7]. На рис. 1 представлен состав алкановой фракции, полученной из этанола в присутствии АП-64 после длительного восстановления.

Изучение генезиса катализатора методами XAFS-спектроскопии и термопрограммированной десорбции аммиака показало, что при длительной активации водородом происходят превращения активных компонентов и реорганизация поверхности катали-

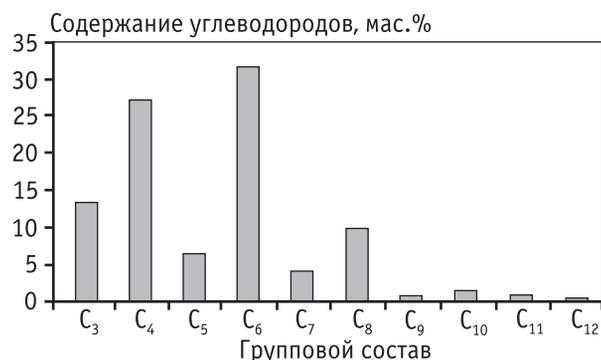


Рис. 1. Состав фракции алканов C_3+ превращения этанола в присутствии АП-64

затора: образуются кластеры Pt₂Al интерметаллида и существенно повышается кислотность поверхности [7]. Такие превращения активных компонентов на алюмоплатиновом катализаторе, приводящие к формированию наноразмерных кластеров интерметаллидов, были отмечены ранее [8–10]. Механизм их образования еще мало понятен, однако, установлено, что сильное взаимодействие платиновых центров с оксидом алюминия происходит на пятикоординированных полиэдрах оксида алюминия, легко образуемых на поверхности оксида при термической обработке [11].

Pd-содержащий катализатор, нанесенный на γ -Al₂O₃ из ацетата палладия, после восстановления проявляет, как и алюмоплатиновый катализатор, селективность в образовании алкановой фракции. Однако содержание разветвленных алканов существенно выше по сравнению с алюмоплатиновым катализатором: составляет 25 % [12]. При нанесении Pd–Zn каталитических компонентов на поверхность γ -Al₂O₃ из биметаллического ацетатного комплекса состава Pd₂M(OOCMe)₄H₂O (здесь M – Zn, Co, Ni; Me – метильная группа) [13] формируется катализатор, в присутствии которого этанол превращается в алкан-олефиновую фракцию C₅–C₁₀₊, выход которой составляет 50 %, из которых более половины (т.е. > 25 %) приходится на разветвленные углеводороды.

Выход, мас.%, продуктов превращения этанола (алканы/олефины) на Pd-, Zn-содержащих системах:

Катализатор	Pd	Zn	Pd–Zn
C ₁	12,21/–	0,51/–	3,38/–
C ₂	20,17/–	10,42/28,35	25,58/–
C ₃ –C ₁₀	27,03/2,39	12,96/28,90	18,53/30,96

Превращение этанола на Zn/ γ -Al₂O₃ приводит к образованию 70 % олефиновой фракции, выход которой составляет 40 %. Таким образом, изменяя состав катализатора, можно направленно изменять селективность превращения этанола [8].

Было найдено, что использование гетерометаллических предшественников, содержащих активные компоненты, сближенных в рамках единой структуры, существенно влияет на повышение активности и селективности каталитических систем в получении олефиновых углеводородов. Из рис. 2 видно, что в присутствии Ta–Re/ γ -Al₂O₃ каталитической системы, полученной нанесением биметаллического алкоксидного комплекса Ta₄O₂(OM)₁₄(ReO₄)₂

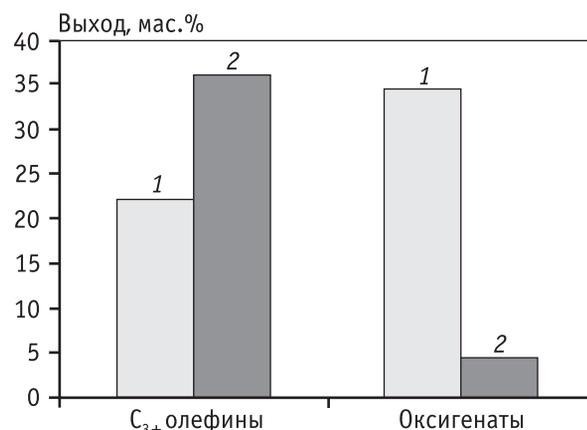


Рис. 2. Выход углеводородов и оксигенатов на Ta–Re/ γ -Al₂O₃-катализаторах, полученных из 1 – смеси (Re+Ta монометаллической) и 2 – биметаллического (Re–Ta) комплексов

[14], выход олефиновой фракции составляет ~35 %, тогда как в присутствии катализатора такого же состава, но полученного нанесением смеси алкоксидов тантала и рения, выход олефиновой фракции не превышает ~20%. При этом селективность процесса снижается в результате возрастания выхода оксигенатов (см. рис. 2).

Похожий эффект увеличения выхода алкан-олефиновой фракции наблюдается и при использовании каталитической Pd–Zn-системы, полученной из гетерометаллического комплекса-предшественника. Однако снижение селективности в образовании углеводородов в присутствии катализатора, полученного из смеси монометаллических ацетатных комплексов палладия и цинка, обусловлено увеличением выхода этан-этиленовой фракции (рис. 3).

Данные по изучению структуры катализаторов методом XAFS-спектроскопии и РФЭС показали,

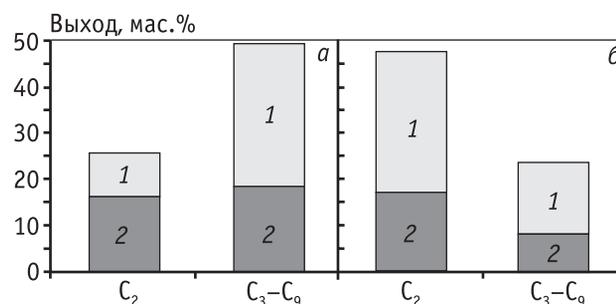


Рис. 3. Выход и состав углеводородов, полученных из этанола в присутствии катализатора, приготовленного из алкоксидного биметаллического комплекса (а) и смеси ацетатных комплексов палладия и цинка (б); 1 – олефины, 2 – алканы

что при нанесении активных компонентов из би-металлических предшественников формируются высокодисперсные активные компоненты ($\langle d \rangle \approx 5-8$ нм), распределенные в непосредственной близости один от другого на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. В отличие от этого при формировании активных компонентов из смеси монометаллических комплексов эффекты межатомного взаимодействия от разных металлов значительно слабее, при этом дисперсность металлсодержащих компонентов, распределенных на поверхности носителя, значительно ниже [15].

Согласно [6], при превращении этанола совместно с циклопентанолом в жидких продуктах реакции впервые было обнаружено до 15 % этилзамещенных циклопентанов. В образовании олефинов по реакции (3б) в присутствии Ta—Re/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатора выход углеводородной фракции существенно выше при добавлении к этанолу бутанола, пропанола и глицерина — наиболее реакционноспособного сорреагента по сравнению с бутанолом и н-пропанолом.

При каталитическом превращении смеси этанола и глицерина в присутствии Ta—Re-содержащего катализатора выход олефиновой фракции достигает 60 %, из них содержание разветвленных олефинов составляет 50 %. Как видно из рис. 4 продукты превращения этанола состоят, главным образом, из

олефинов. Степень включения глицерина достигает 90 %.

Сорреагент влияет на групповой состав углеводородных продуктов. В продуктах превращения этанола доминируют углеводороды с четным числом углеродных атомов (рис. 4, а). При добавлении глицерина возрастает наряду с углеводородами, содержащими четное число углеродных атомов, содержание углеводородов с нечетными атомами углерода (рис. 4, б).

В табл. 1 представлены данные по выходу углеводородов фракции $\text{C}_3\text{—C}_{10}$, а также по содержанию в этой фракции разветвленных углеводородов. Как видно, содержание разветвленных алифатических углеводородов во фракции $\text{C}_3\text{—C}_{10}$ зависит от используемого катализатора. В присутствии промышленного Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализатора содержание разветвленных алканов $\text{C}_3\text{—C}_{10}$ не превышает 10 %, на Cu-катализаторе содержание разветвленных структур возрастает до 15 %, на Re-системах их содержание составляет уже 50 % и, наконец, в присутствии сложной композиции, состоящей из интерметаллида, Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и MgO содержание изоалканов составляет более 90 %. Весьма важным оказался результат по хромато-масс-спектрометрическому анализу изоалканов C_6 (состав разветвленных олефинов определяли после их гидрирования). Практически во всех экспериментах содержание симметричного мо-

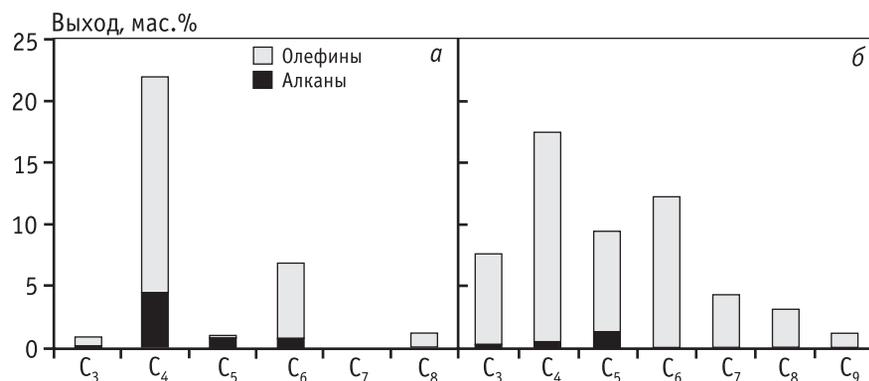


Рис. 4. Выход и состав продуктов превращения этанола (а) и смеси этанола с глицерином (б) в присутствии Ta—Re/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализатора

Таблица 1

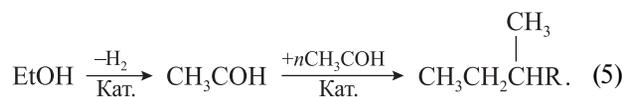
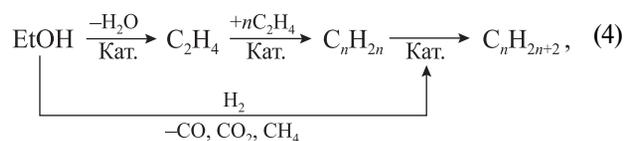
Выход и содержание разветвленных углеводородов $\text{C}_3\text{—C}_{10}$

Выход продуктов, мас. %	Pt	[TiFe _{0,95} Zr _{0,03} Mo _{0,02}]H _{0,02} /Pt/Al ₂ O ₃ /MgO	Cu	Re—W	Re—Ta
$\text{C}_3\text{—C}_{10}$, из них	38,1	27,3	58,95	31,5	35,9
алканов	36,5	20,1	0,23	5,95	0
олефинов	1,6	7,2	58,72	25,56	35,90
Содержание изоструктур во фр. $\text{C}_3\text{—C}_{10}$, мас %	10	90	15	48	53

нометилзамещенного пентана составляет более 90 %. Но из данных по концентрациям в равновесной смеси, рассчитанной по термодинамическим параметрам, следует, что концентрация более устойчивого 2-метилпентана составляет 60 % против 40 % менее устойчивого 3-метилпентана [16]. Этот результат указывает, что смесь образуемых разветвленных углеводородов не равновесна и, скорее всего, не является результатом реакции изомеризации.

С целью изучения механизма образования углеводородов из этанола было исследовано влияние добавок к этанолу наиболее вероятных интермедиатов процесса, таких как ацетальдегид и этилен, всегда присутствующих в продуктах превращения спиртов. Оказалось, что этилен заметно потребляется при превращении этанола в присутствии алюмоплатинового катализатора, увеличивая выход линейных алканов с четным числом углеродных атомов, тогда как ацетальдегид практически не влияет на выход алкановой фракции. И, наоборот, при использовании Re-содержащих биметаллических каталитических систем (W—Re; Ta—Re) ацетальдегид потребляется в реакции превращения этанола, давая монометилзамещенные олефины и алканы, добавленный же этилен практически не влияет на выход углеводородной фракции.

Полученные результаты позволяют предположить, что углеводородная фракция может быть образована в результате олигомеризации этилена или альдольной конденсации ацетальдегида, образуемых из этанола в результате реакций, соответственно, дегидратации и дегидрирования, идущих на начальных стадиях процесса:



Косвенно подтверждают высказанное предположение составы продуктов реакций, близкие к предполагаемым, согласно предложенным маршрутам превращения этанола в углеводороды в присутствии исследуемых катализаторов.

Как видно из табл. 1 и 2 в присутствии алюмоплатинового катализатора доминирует реакция олигомеризации этилена, приводящая к преимущественному образованию линейных углеводородов с четным числом углеродных атомов, тогда как в присутствии Re-содержащих катализаторов из 50 % разветвленных структур доминируют тримонетилзамещенные углеводороды.

Водород, всегда образующийся из части этанола, потребляется на гидрирование олефиновых продуктов в присутствии Pt- и Pd-содержащих активных компонентов, обладающих, как известно, повышенной гидрирующей активностью. В присутствии W- и Ta-содержащих компонентов, не обладающих гидрирующей активностью, из этанола образуется, главным образом, олефиновая фракция.

Одним из возможных объяснений образования углеводородов с разным содержанием разветвленных структур является доля вклада реакций олигомеризации и альдольной конденсации интерме-

Таблица 2

Отношение выходов углеводородов во фракции C₄–C₁₀, полученных из этанола с введенным дополнительно либо этиленом, либо ацетальдегидом (доб) к выходу углеводородов из этанола (эт)

Отношение выходов углеводородов	Pt			Re–W		
	Количество добавленного этилена, ммоль			Количество добавленного ацетальдегида, ммоль		
	0	15	60	0	45	180
C _{4доб} /C _{4эт}	1,00	1,96	2,06	1,00	1,68	1,94
C _{5доб} /C _{5эт}	1,00	1,00	1,00	1,00	1,37	2,22
C _{6доб} /C _{6эт}	1,00	0,88	1,23	1,00	1,62	2,79
C _{7доб} /C _{7эт}	1,00	1,00	1,00	1,00	0,90	1,50
C _{8доб} /C _{8эт}	1,00	1,15	1,75	1,00	1,46	3,44
C _{9доб} /C _{9эт}	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,22
C _{10доб} /C _{10эт}	1,00	1,91	2,33	1,00	1,88	8,49

диатов, образуемых из этанола на рассматриваемых каталитических системах.

Олефины, образующиеся из спиртов, — ценные предшественники для получения органических компонентов топлив, а также многих важных кислородсодержащих продуктов органического синтеза, получаемых, например, в процессах карбонилирования/гидрокарбонилирования. В связи с этим создание не зависящих от нефтяного сырья и природного газа автономных процессов получения органических продуктов сопряжено с разработкой эффективных процессов получения водорода и синтез-газа также из продуктов биомассы.

Нами были разработаны пористые мембранно-каталитические системы, проявляющие высокую активность в углекислотном и паровом риформинге продуктов, вырабатываемых из биомассы. Одно из теоретических обоснований интенсификации эндотермических процессов: во внутреннем объеме каталитических каналов мембраны усиливается взаимодействие молекул паров субстратов с активными центрами поверхности, существенно улучшающее массо- и теплообмен [17, 18].

Пористые мембранно-каталитические носители готовили методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [19]. Внутренняя поверхность каналов пористых мембран модифицирована небольшим количеством Pd-содержащих моно- и биметаллических активных компонентов. На рис. 5 представлен общий вид этих мембран.

Нанесено каталитических компонентов, мас. %: 0,023 Pd (а), 0,007—0,014 Pd—Co (б), 0,015—0,03 Pd—Zn (в).

Нанесение активных компонентов осуществлялось алкоксометодом из алкоксидных и ацетатных мо-

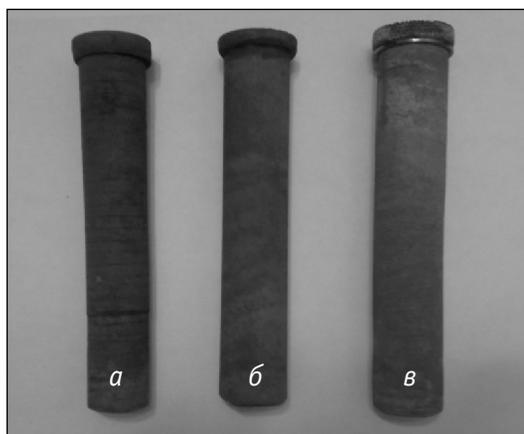


Рис. 5. Общий вид мембранно-каталитической системы

но- и биметаллических комплексов [20]. По существу, такая мембрана, содержащая до 10^7 каталитических пор со средним размером 3 мкм на 1 см^2 поверхности, представляет «ансамбль» нанореакторов. Данные СЭМ и ПЭМ, снабженные станцией высокоэнергетического рентгеновского микроанализа внутренней поверхности среза показали, что частицы активных компонентов характеризуются однородным распределением и средним размером 15—20 нм [20].

В присутствии Pd—Co-содержащего катализатора интенсивно идет углекислотный риформинг этанола и смеси, состоящей из этанола и глицерина, в синтез-газ. Из рис. 6 видно, что производительность по синтез-газу при условном времени контакта 0,1 с составляет до 16000 и 25000 л/(дм³_{мембр.}·ч) при использовании соответственно, этанола и смеси этанола с глицерином.

Мембранно-каталитическая система также проявляет высокую активность при паровом риформинге этанола и уксусной кислоты. В этих опытах отношение пар:субстрат $\approx 13:14$ бралось близким к получаемому в процессе ферментации, чтобы избежать энергоемкой стадии выделения органического субстрата. Практически полная конверсия, как и в

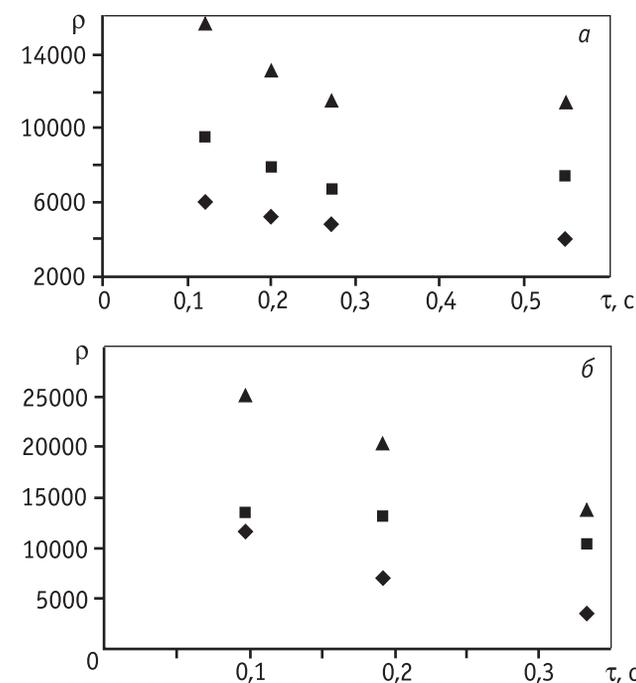


Рис. 6. Удельная производительность (ρ), л/(дм³_{мембр.}·ч), мембранно-каталитической системы в углекислотном риформинге этанола (а) и смеси этанола и глицерина (б); Pd—Co-катализатор; 650 °С, τ — условное время контакта: \blacklozenge — H₂, \blacksquare — CO₂, \blacktriangle — (H₂+CO₂)

Рис. 7. Схема получения топливных компонентов и водородсодержащего газа

углекислотном риформинге, достигается при 650 °С. Производительность по выходу водорода составляет 600 и 400 л/(дм³_{мембр.}·ч).

При паровом риформинге используемых субстратов селективность по водороду (в расчете на образуемые следы СО, С₂Н₄ и СН₄) достигает более 99 %.

Поэтому разрабатываемый способ может быть эффективно использован в компактных топливных электрохимических установках для выработки электроэнергии.

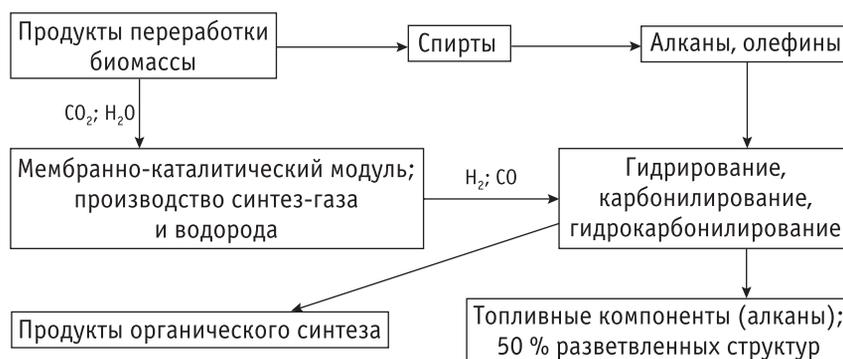
Заключение

Вовлечение продуктов биомассы в инфраструктуру химических производств с целью получения важнейших энергоносителей — одна из приоритетных и перспективных задач в области биокатализа — направлена на рациональное природопользование и решается ведущими исследовательскими центрами мира [21].

Приведенные данные — результаты лабораторных фундаментальных исследований, проводимых в ИНХС РАН совместно с ИОНХ РАН, показывают, что в каталитических реакциях восстановительной дегидратации и конденсации углеводородного остова этанола, а также превращения смеси этанола с другими биоспиртами, возможно получение алифатических углеводородов, являющихся ценными компонентами моторных топлив и сырьем для продуктов органического синтеза. Разработаны каталитические системы, в присутствии которых выход алифатических углеводородов из этанола приближается к теоретически возможному (60 %).

Использование оригинальных мембранно-каталитических систем позволяет осуществлять углекислотный и паровой риформинг этих же первичных продуктов возобновляемой биомассы в водород и синтез-газ с высокой производительностью при умеренных температурах и исчерпывающей конверсии сырья.

Эффективное использование биоспиртов и диоксида углерода по двум рассмотренным направлениям позволяет предложить перспективную прин-



ципальную схему (рис. 7), демонстрирующую возможность производства энергоносителей, а также сырья для получения многих важных соединений органического синтеза из основных первичных продуктов возобновляемой биомассы, получаемых в малоэнергоемких процессах ее переработки.

Технология, согласно приведенной схеме, может быть реализована как на нефтехимических производствах по получению топливных компонентов, так и на предприятиях по получению биоэтанола. Возможно также использование отдельных ее узлов с целью создания мобильных установок по получению водорода или синтез-газа, например, как было упомянуто, интегрированных с топливными элементами в малогабаритных энергетических станциях.

Можно надеяться, что приведенная схема получения топливных компонентов и водородсодержащего газа, альтернативных нефтяному сырью и природному газу, будет реализована в технологии получения энергоносителей на базе возобновляемой биомассы.

Авторы выражают благодарность РФФИ за финансовую поддержку работы (Проекты РФФИ 09-03-12060-офи_м; 08-03-92496-НЦНИЛ_а; 09-03-00133-а) и грант Президента РФ по поддержке ведущих научных школ России НШ-1733.2008.3.

Литература

1. *Fierro, J.L.G.* In Proceedings of the Europecat IX. Abstracts. Salamanca, Spain, 2009. KN-10. P. 108.
2. *Charle D.* // Science (Biofuels), 2009. Vol. 324. P. 587.
3. *Варфоломеев С.Д., Моисеев И.И., Мясоедов Б.Ф.* // Вестник Российской Академии Наук. 2009. Т. 79. № 7. С. 595.
4. *Sheldon R.A.* In Proceedings of the Europecat IX. Abstracts. Salamanca, Spain, 2009. Vol. 7. P. 107.

5. *Tsodikov M.V., Kugel V.V., Yandieva F.A.* et al. // Pure Applied Chemistry, 2004. Vol. 76. № 9. P. 1769.
6. *Tsodikov M.V., Yandieva, F.A. Kugel V.Ya.* et al. // Catalysis Letters 2008. Vol. 121. № 3-4. P. 199.
7. *Яндиева Ф.А., Цодиков М.В., Чистяков А.В.* и др. // Кинетика и Катализ. 2010. Т. 51. № 4. С. 552.
8. *Stadelmann P.* // Ultramicroscopy, 1987. Vol. 21. P. 131.
9. *Zhong X., Zhu J., Liu J.* // Catalysis. 2005. Vol. 236. P. 9.
10. *Petraszek A., Costa P.D., Markues R.* et al. // Catalysis Today. 2007. Vol. 119. P. 187.
11. *Kwark J.H., Hu J., Mei D.* et al. // Science. 2009. Vol. 325. P. 1670.
12. *Tsodikov M.V., Chistyakov A.V., Yandieva F.A.* et al. // Abstracts of VIII International Conference «Mechanisms of Catalytic Reactions», June 29—July 2, 2009. Novosibirsk. P. 106.
13. *Kozitsyna N.Yu., Nefedov S.E., Dolgushin F.M.* et al. // «Heterodimetallic PdII-based carboxylate-bridged complexes: Synthesis and structure of single-crystalline PdII—M (M = MnII, CoII, NiII, CuII, ZnII, NdIII, EuIII, CeIV) acetates» // Inorg. Chim. Acta. 2006. Vol. 359. P. 2072.
14. *Shcheglov P.A., Drobot D.V.* // Chem. Mater. 2002. Vol. 14. P. 2378.
15. *Kriventsov V.V., Kochubey D.I., Novgorodov B.N.* et al. // Digest reports of the XVII international synchrotron radiation conference (SR-2008), June, 15—20. 2008, Novosibirsk. P. 7.
16. *Olah G.A., Moluar A.* Hydrocarbon Chemistry. New York: Wiley. 1995. P. 527.
17. *Курчатов И.М., Лагунцов Н.И., Цодиков М.В.* и др. // Кинетика и катализ, 2008. Т. 39. № 1. С. 120.
18. *Хасин А.А.* // РХЖ, общества им. Д.И. Менделеева. 2003, Т. XLVII. С. 36.
19. Пат. 2325219 (РФ) от 27 мая 2008 г.
20. *Цодиков М.В.* Тезисы докладов Международного форума по нанотехнологиям «Rusnanotech 09», 6—8 октября, Москва, 2009. С. 264.
21. *Gallezot P.* In Proceedings of the Europecat IX. Abstracts. Salamanca, Spain, 2009. PL 6. P. 102.

УДК 665.644.0973

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА СИНТЕЗА ЦИКЛИЧЕСКИХ КЕТАЛЕЙ НА ОСНОВЕ ГЛИЦЕРИНА И НИЗШИХ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ—ВЫСОКООКТАНОВЫХ БИОДОБАВОК К МОТОРНОМУ ТОПЛИВУ

© 2010 г. **С.Д. Варфоломеев**¹,
В.Б. Вольева¹, **С.В. Усачев**¹,
И.С. Белостоцкая¹,
Н.Л. Комиссарова¹,
А.В. Малкова¹, **А.И. Нехаев**²,
А.Л. Максимов², **Г.Г. Макаров**¹

¹ Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва

² Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

Введение

Производство основных видов жидкого биотоплива — биодизельного и биоэтанола — сопровождается образованием значительных количеств полиолов (глицерина в производстве биодизельного

топлива, пятиатомных моносахаридов в производстве биоэтанола), которые в рамках существующих технологий не находят полного применения, хотя использованию глицерина в последнее десятилетие-

тие уделяется значительное внимание [1]. Наиболее распространенные предлагаемые способы его переработки: получение акролеина дегидратацией на кислотных катализаторах [2—4], селективное окисление в глицериновую кислоту и дигидроксиацетон на нанесенных Pt- или Pd-катализаторах [5], гидрогенолиз в 1,2-пропандиол, 1,3-пропандиол [6, 7], карбоксилирование до соответствующего карбоната на основных или кислотных катализаторах [8]. Тем не менее, значительная часть глицерина как сопродукта в производстве биодизельного топлива рассматривается как сливаемый отход. Его использование непосредственно для создания дополнительных компонентов биотопливных композиций должно увеличить экономичность производства и улучшить экологические характеристики.

Экспериментальная часть

Согласно типовым методикам кислотно-катализируемой конденсации глицерина и ацетона:

1. Смесь глицерина (9,2 г, 0,1 М), ацетона (7 г, 0,12 М) и амберлиста или КУ-2 (1 г) кипятили 3 ч с перемешиванием магнитной мешалкой, катализатор отделяли фильтрованием.

Продукты реакции анализировали методом ГЖХ (см. ниже). Ацетон отгоняли при атмосферном давлении, из оставшейся массы выделяли 2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-метанол (золькеталь) (5 г, 38 %) перегонкой в вакууме (10 мм рт.ст.), $t_{\text{кип.}} = 89\text{--}90\text{ }^{\circ}\text{C}$ [9];

2. К смеси глицерина (9,2 г, 0,1 М) и ацетона (7 г, 0,12 М) при перемешивании добавляли 1 мл АсОН. Через 4—5 мин образовывался гомогенный раствор, к которому добавляли 10 г (0,1 М) уксусного ангидрида, 3 ч кипятили, затем реакционную смесь фракционировали перегонкой в вакууме (10 мм рт.ст.). Отобраны две фракции — до $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ (АсОН, 11 г) и $89\text{--}91\text{ }^{\circ}\text{C}$ (золькеталь), 12,3 г, 93 %. Методом ТСХ на силуфол в системе гексан — эфир (соотношение 1:1) в продукте обнаружена небольшая примесь ацилированного по гидроксиметильной группе кетала. Эталонный ацетат получен взаимодействием кетала с уксусным ангидридом;

3. Смесь глицерина (18,4 г, 0,2 М), ацетона (14 г, 0,24 М), амберлиста или КУ-2 (2г) кипятили 25—30 мин до гомогенизации, затем в раствор на подвеске погружали капсулу из пористого стекла или ткани, заполненную осушителем (25 г), продолжали нагревание в течение 2,5 ч. Капсулу извлекали, промывали ацетоном, присоединяя его к реакционной массе. Катализатор отделяли фильтрованием, ацетон отгоняли, из остатка выделяли золькеталь (24 г, 90 %) перегонкой в вакууме (10 мм рт.ст.), $t_{\text{кип.}} = 89\text{--}91\text{ }^{\circ}\text{C}$. Показано, что при небольшом содержании глицерина в реакционной смеси она эффективно разделяется на индивидуальные компоненты при пропускании ацетонового раствора после отделения катализатора через слой силикагеля. Первым выходит более подвижный кеталь, затем глицерин, контроль осуществляется методом ТСХ на силуфол в системе гексан — эфир (соотношение 1:1). Для разделения смесей кетала и глицерина с большим содержанием глицерина можно использовать экстракцию кетала хлороформом. Методом ТСХ показано, что глицерин не переходит в экстракт. Хроматограммы проявляли в парах йода.

В качестве катализаторов в работе использованы: амберлист, катионит в кислой форме КУ-2 (средний размер частиц 1—2 мм, кислотность 1,4 ммоль/г); фторированный сульфокатионит С-4СФ в кислой форме (кислотность —1 ммоль/г), катализатор на основе кислой формы β -цеолита (цилиндрическая форма, диаметр около 1,5 мм; содержание цеолита 70 %, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$), цеолит ЦВМ в кислой форме; β -цеолит в кислой форме (Zeolyst, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$); цеолит X (натриевая форма цеолита трижды обменена с нитратом аммония и термообработана при $550\text{ }^{\circ}\text{C}$).

На основе полистирола с применением в качестве сшивающего агента этиленгликольдимета-

Варфоломеев С.Д. — директор Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, член-корр. РАН, докт. хим. наук, профессор (119334, г. Москва, ул. Косыгина, 4). Тел.: (495) 939-35-89. E-mail: sdvarf@sky.chph.ras.ru.

Вольева В.Б. — зав. лабораторией того же института, канд. хим. наук. Тел.: (495) 939-72-86. E-mail: komissarova@polymer.chph.ras.ru.

Усачев С.В. — ст. науч. сотрудник того же института, канд. хим. наук. Тел.: (495) 939-74-88. E-mail: usachev@chph.ras.ru.

Белостоцкая И.С. — ст. науч. сотрудник того же института, канд. хим. наук. Тел.: (495) 939-73-53.

Комиссарова Н.Л. — ст. науч. сотрудник того же института, канд. хим. наук. Тел.: (495) 939-73-53. E-mail: komissarova@polymer.chph.ras.ru.

Малкова А.В. — мл. науч. сотрудник того же института, канд. хим. наук. Тел.: (495) 939-73-53.

Нехаев А.И. — вед. науч. сотрудник Института нефтехимического синтеза РАН, канд. хим. наук (119991 Москва, Ленинский пр., 29). Тел.: (495) 955-43-09. E-mail: max@ips.ac.ru.

Максимов А.Л. — зав. лабораторией того же института, докт. хим. наук. Тел.: (495) 955-43-09. E-mail: max@ips.ac.ru.

Макаров Г.Г. — зам. директора Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, канд. хим. наук (119334, г. Москва, ул. Косыгина, 4). Тел.: (495) 939-73-68. E-mail: makarov@sky.chph.ras.ru.

крилата получен магниточувствительный сульфокатионит, содержащий в гранулах частицы металла, главным образом, железа. Для введения сульфогрупп в гранулы промежуточного композиционного сополимера использован метод низкотемпературного (40 °С) сульфирования серной кислотой в присутствии сульфата серебра. Остальные процедуры соответствуют стандартным методикам получения сульфокатионитов, приведенным, например, в [10].

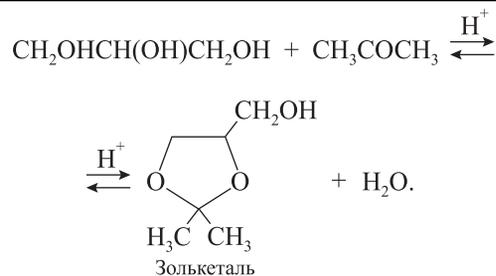
Сульфатированные оксиды синтезировали согласно [11]. TiO_2 (Sigma-Aldrich), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Fluka, чистый) и силикагель КСК (диаметр пор 100 нм, удельная поверхность 150 м²/г) были использованы в качестве носителей. Из носителей выделяли фракцию в диапазоне от 1,02 до 1,20 мм, которую пропитывали серной кислотой (10 мас.%). Катализатор сушили сутки при 100 °С и сутки при 500 °С в токе воздуха.

Сульфатированный оксид циркония синтезировали следующим образом: получали гидроксид циркония осаждением из 10 %-ного водного раствора оксихлорида 25 %-ным водным раствором аммиака (до pH = 10), полученный осадок выдерживали 24 ч, отделяли, промывали и сушили 72 ч при 110 °С; для сульфатирования использовали 0,5-М раствор серной кислоты, добавляя 2,1 мл H_2SO_4 на 1 г полученного материала. Осадок отфильтровывали и сушили 12 ч при 110 °С, а затем прокаливали 5 ч при 550 °С.

Продукты катализации глицерина анализировали с использованием ГЖХ на хроматографе «Кристалл Люкс 2000», снабженном пламенно-ионизационным детектором с колонкой «SPB™ Octyl L (Supelco)» 30 м × 0,25 мм, $d_f = 1,00$ мкм. Температура испарителя и детектора 300 °С. Использовали режим температурного программирования; начальная температура колонки — 60 °С (3 мин); скорость нагрева 20 °С/мин, конечная температура колонки — 240 °С (9 мин).

Результаты и обсуждение

Полиолы в натуральном виде несовместимы с неполярной углеводородной средой. Возможная химическая модификация для придания им липофильности — превращение в циклические кетали (диоксоланы) в результате конденсации с карбонильными соединениями (ацетоном, другими кетонами и альдегидами), например:



Кетали достаточно хорошо совместимы с углеводородным топливом, а в композиции со спиртами способны существенно увеличить октановое число и стабилизировать фазовую однородность композиционного топлива в широком интервале температур (табл. 1, 2) [12].

Таблица 1
Изменение октанового числа композиций ($\Delta\text{OЧ}$) углеводородного топлива с кеталями ИБХФ-1-3 и этиловым спиртом

Кеталь ИБХФ	Содержание, об.%, в композиции		$\Delta\text{OЧ}$
	кеталья	спирта	
ИБХФ-1 (глицерин-ацетон)	0	10	4
	10	0	1,7
	10	10	9,4
	15	15	14,8
ИБХФ-2 (глицерин-метилэтилкетон)	10	0	0,9
	10	10	8,5
ИБХФ-3 (глицерин-циклогексанон)	10	0	0,5
	10	10	6,6

Таблица 2
Стабилизирующая способность добавок кеталей ИБХФ к спирто-бензиновой композиции (СБК) с 10%-ным содержанием спирта

Кеталь ИБХФ	Добавка, об.%, в композиции	$t_{\text{рассл.}}$, °С
ИБХФ-1 (золькеталь)	0	-10,4
	1	-10,6
	10	< -30
ИБХФ-2 (глицерин-метилэтилкетон)	1	-16,2
	10	< -30
ИБХФ-3 (глицерин-циклогексанон)	1	-16,5
	10	< -30

Образование кеталей — обратимый кислотно-катализируемый процесс, поэтому в разработке технологической базы для их синтеза центральным является создание эффективной и удовлетворяющей современным экологическим требованиям каталитической системы.

На примере наиболее практически важной конденсации глицерина и ацетона с образованием золькетала проведено исследование ряда гомогенных и гетерогенных каталитических систем кислотохарактера. Первую группу составляют комплексные соединения глицерина, образующиеся при его взаимодействии с H_3BO_3 , V_2O_5 , CaCl_2 , P_2O_5 , а также уксусная кислота и ее ангидрид. Их выбор обусловлен как достаточной кислотностью, так и способностью удерживать выделяющуюся в процессе конденсации воду.

Эти системы являются исходно двухфазными (глицерин смешивается с ацетоном лишь в ограниченных количествах), а гомогенизация наблюдается в ходе процесса при достижении определенной концентрации образующегося кетала. На указанных катализаторах проведена серия испытаний с разными количествами (5—10 % от массы глицерина) катализатора, с разными соотношениями реагентов (глицерин : ацетон = 2 : 1; 1 : 1; 1 : 2), изменением температурного режима (от 20 до 56 °С) и длительности процесса. Во всех случаях степень конверсии глицерина, соответствующая положению равновесия конденсации при избранных условиях, не превышает 45—55 % (данные ГЖХ), с близким к количественному выходом кетала в расчете на вступивший в реакцию глицерин.

Показано, что кубовый глицерин с катализатором в нем может быть использован повторно в нескольких циклах превращений, что в целом позволяет осуществить процесс как безотходный. Кетализация при участии АСОН, использованной в количестве от 5 до 50 об.%, идет в условиях гомогенности реакционной смеси, что, однако, не влияет существенно на степень конверсии глицерина ($\approx 40\%$). Поднять выход кетала в одном цикле до 90 % удалось применением эквивалентного количества одноименного ангидрида Ac_2O , химически связывающего выделяющуюся воду. При этом наблюдается образование незначительного количества ацетата кетала ($\approx 5\%$), который не ухудшает октановый индекс композиционного топлива.

Общий недостаток гомогенно-каталитической кетализации — необходимость вакуумной ректи-

фикации для выделения продукта из реакционной смеси.

В серии гетерогенных кислых катализаторов исследованы специально приготовленные сульфатированные оксиды алюминия, титана, циркония, кремния, фосфорная кислота, нанесенная на силикагель с последующей высокотемпературной обработкой, а также полимерные сульфокислоты типа амберлист, нафион, КУ-2. Установлено, что при двукратном избытке ацетона достигается конверсия глицерина 23—55 %. Показано, что для селективного хода процесса, не осложняемого автоконденсацией ацетона, катализатор должен быть среднекислотным.

Оптимальными катализаторами в случае глицерина являются катионообменная смола в кислой форме КУ-2 и амберлист. Для сильнокислотных катализаторов, таких как сульфатированные оксиды алюминия или циркония, выходы кетала существенно ниже ($\approx 20\%$).

Для достижения большей экономичности процесса кетализации необходимо тем или иным образом смещать положение равновесия в сторону продуктов за счет использования либо значительных количеств катализатора со свойством водоотнимающего агента, либо большого избытка ацетона. Показано, что кетализация глицерина идет с приемлемыми выходами ($\approx 80\%$ за 3 ч согласно данным ГЖХ) при четырехкратном избытке ацетона при 65—75 °С. Для достижения практически значимого выхода продукта необходимо массовое соотношение катализатора с субстратом 1 к 5.

Применение полимерных сульфокислот (коммерчески доступных амберлиста, нафиона, КУ-2) не осложняется побочными превращениями. Влияние их нивелировано. В идентичных условиях (глицерин : ацетон = 1 : 1,2, количество катализатора 10 мас.%, $t = 56\text{ °C}$, 3-ч перемешивание) достигается выход кетала $\approx 45\%$, не увеличивающийся при увеличении длительности процесса. Этот результат использован в качестве базового для разработки улучшенной каталитической системы кетализации, позволяющей достичь близкого к количественному выхода целевого продукта и упростить операции по его выделению.

В лабораторных условиях синтезировали новый катализатор — модифицированный аналог амберлиста, содержащий частицы магниточувствительных металлов, главным образом, железа. Для этого

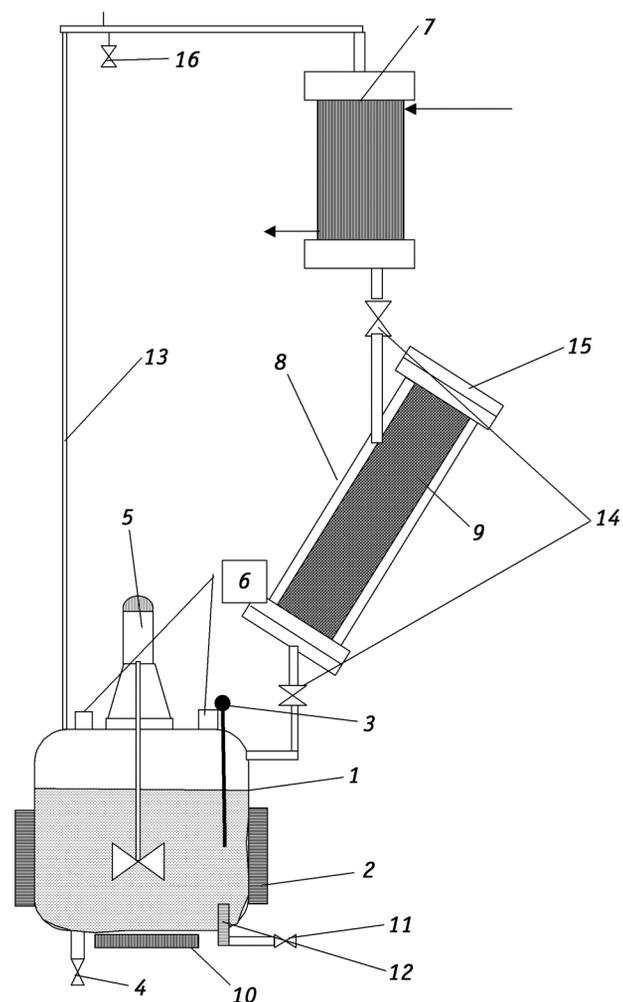
провели суспензионную (гранульную) полимеризацию стирола в присутствии порошка металла. В качестве сшивающего агента, обеспечивающего сетчатую пористую структуру, использовали этиленгликольдиметакрилат. Такой катализатор легко отделяется от реакционной массы с помощью магнита. Методика его синтеза позволяет получать гранулы с более развитой поверхностью вытравливаем частиц металла при промывании соляной кислотой. Это позволяет сократить количество применяемого в одном цикле катализатора до 5–7 % при том же времени достижения равновесной концентрации кеталя (45 % за 3 ч).

Очевидно, что для существенного увеличения выхода кеталя необходимо тем или иным способом удалять воду из реакционной системы. Один из таких способов реализован в пилотной установке, предусматривающей пропускание паров кипящего ацетона вместе с парами выделяющейся воды через колонну с адсорбентом — осушителем и возврат конденсата ацетона в реактор.

Установка (см. рисунок) представляет замкнутый контур из трех узлов: реактора (объем 7,5 л, рабочий объем 5 л), холодильника и осушителя, смонтированный на общей раме и оснащенный необходимыми коммуникациями и средствами автоматизации. Температура в реакторе поддерживается автоматически с помощью датчика и температурного реле. Время работы установки задается в программном реле времени (150–180 мин). По насыщении осушителя водой его заменяют. В конструкции установки предусмотрена возможность модернизации управления для работы в полностью автоматическом режиме.

Удаление воды вместе с парами ацетона возможно также при барботировании паров ацетона через нагретый до 70–75 °С глицерин с присутствующим в нем катализатором. При этом отпадает необходимость в механическом перемешивании, выход кеталя за 3 ч барботажа достигает 65 %.

Наилучший результат с выходом кеталя более 90 % за 3 ч получен в каталитической системе с композиционным катализатором, компоненты которого, выполняющие функцию кислоты и водоотнимающего агента (соль щелочноземельного металла) разделены проницаемой для смеси глицерин — ацетон перегородкой (пористое стекло, ткань). Это предотвращает деактивацию поверхности кислотного компонента при механическом смешивании с кристаллогидратами осушителя. Важно, что в коорди-



Технологическая схема пилотной установки:

1 – реактор; 2 – нагреватель; 3 – термодатчик; 4 – вентиль слива; 5 – мешалка; 6 – люки загрузки компонентов; 7 – холодильник; 8 – осушительная колонна; 9 – кассета с осушающим агентом; 10 – электромагнит; 11 – вентиль выгрузки; 12 – сетчатый фильтр; 13 – паровая труба; 14 – задвижки; 15 – крышка; 16 – предохранительный клапан

национной сфере соли-дегидратанта удерживаются не только вода, но и глицерин. Отмечалось, что подобные комплексы глицерина также способны выполнять каталитическую функцию в процессе кетализации, что должно усиливать действие сульфонатного катализатора. Система обеспечивает двойной каталитический эффект с одновременным связыванием воды. По-видимому, эффективность такого решения определяется увеличением способности к связыванию воды солями щелочноземельных металлов при их комплексобразовании с глицерином. Очевидно, развитие технологической базы для реализации процесса по данной схеме наиболее целесообразно.

Заключение

Циклические кетали на основе полиолов растительного происхождения являются новым классом биодобавок к моторным топливам, обладающих октанповышающей и стабилизирующей активностью. Создание каталитической системы синтеза — центральный момент в разработке технологической базы их производства. Полученные в работе результаты на примере наиболее важной в практическом отношении системы глицерин — ацетон представляют три пригодных для реализации в расширенных масштабах варианта синтеза кеталей, окончательный выбор между которыми может быть сделан в результате подробного экономического анализа.

Литература

1. Catalysis for Renewables / Ed. Gabriele Centi, Prof. Dr. Rutger A. van Santen. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2007.
2. Corma A., Huber G.W., Sauvinaud L., O'Connor P. // J. Catal. 2008. Vol. 257. P. 163.
3. Ott L., Bicker M., Vogel H. // Green Chem. 2006. Vol. 214.
4. Atia H., Armbruster U., Martin A. // J Catal. 2008. Vol. 258. P. 71.
5. Villa A., Campione C., Prati L. // Catal Lett. 2007. Vol. 115. P. 133.
6. Feng J., Fu H., Wang J., Li R., Chen H., Li X. // Catal Commun. 2008. Vol. 9. P. 1458.
7. Alhanash A., Kozhevnikova E.F., Kozhevnikov I.V. // Catal. Lett. 2008. Vol. 120. P. 307.
8. Aresta M., Dibenedetto A., Nocito F., Pastore C. // J Mol Catal A Chem. 2006. Vol. 257. P. 149.
9. Hibbert A., Morazain B. // Can. Journal of Research. 1930. Vol. 2. P. 214.
10. Marczewski M., Jakubiak A., Marczewska H. et al. // Chem. Phys. 2004. Vol. 6. P. 2513—2522.
11. Зубакова Л.Б., Тевлина А.С., Даванков А.Б. Синтетические ионообменные материалы, М.: Химия, 1978.
12. Пат. 2365617 (РФ). Октаноповышающая добавка к бензину / С.Д. Варфоломеев, Г.А. Никифоров, В.Б. Вольва и др.

Книги издательства «Калвис»:

ВИНИЛХЛОРИД: ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ

Авторы: М.Р. Флид, Ю.А. Трегер

Винилхлорид — один из наиболее крупнотоннажных продуктов органического синтеза. Сведения о нем изложены в двух книгах.

В первой книге рассмотрены научные и прикладные аспекты способов получения винилхлорида, приведены основные кинетические и технологические закономерности процесса его получения гидрохлорированием ацетилена, а также процессов прямого и окислительного хлорирования этилена и пиролиза дихлорэтана, являющихся составными частями производства винилхлорида по сбалансированной схеме. Описаны катализаторы, используемые в этих процессах. Приведены разные модификации промышленных технологических процессов получения винилхлорида и параметры их работы. Рассмотрена сырьевая база для производства винилхлорида.

Во второй книге рассмотрены варианты переработки отходов производства. Приведены данные о влиянии винилхлорида на человека и окружающую среду. Изложены тенденции развития технологии производства винилхлорида.

Издание будет интересно научным и инженерно-техническим работникам институтов и предприятий химической промышленности, а также студентам химико-технологических факультетов и вузов.

По вопросам приобретения обращаться:

ЗАО «Калвис»: тел.: (495) 955-01-97, e-mail: podpiska@kalvis.ru

«БИБКОМ» (Центральный коллектор библиотек): 115193, ул. Петра Романова, д. 12 Тел.: (495) 995-95-77, e-mail: ckbib@ckbib.ru

УДК 66.011

ГИДРОДЕОКСИГЕНАЦИЯ ГВЯКОЛА В ПРИСУТСТВИИ Ni-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

© 2010 г. **М.В. Быкова**¹,
О.А. Булавченко, Д.Ю. Ермаков,
М.Ю. Лебедев, В.А. Яковлев,
В.Н. Пармон

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск

¹ Новосибирский государственный университет

Введение

На фоне роста цен ископаемых топлив все более актуальным становится использование возобновляемых энергетических ресурсов (в частности, лигноцеллюлозной биомассы растительного происхождения). Существует ряд био- и термохимических, механических методов обработки биомассы, направленных на ее более эффективное дальнейшее использование [1,2]. Широко применяется технология быстрого пиролиза, позволяющая получать из биомассы жидкое биотопливо, так называемую бионефть [3].

В состав пиролизной бионефти входит вода (15–30 %), тяжелая лигнинная фракция (20 %), а также органические соединения (50–65 %): альдегиды, кетоны, органические кислоты, фураны, метоксифенолы, производные сахаров [4–8]. Вследствие большого количества кислородсодержащих соединений в бионефти она имеет ряд нежелательных характеристик: высокую вязкость, термическую и химическую нестабильность, склонность к полимеризации при транспортировке и хранении [8, 9], не позволяющих использовать бионефть без дополнительной обработки.

Для улучшения характеристик пиролизной бионефти применяется гидродеоксигенация (ГДО), ключевая стадия которой — разрыв С—О-связей в кислородсодержащих соединениях с образованием воды [10]. Известно множество работ по ГДО модельных кислородсодержащих соединений бионефти [11–20]. Особый интерес представляет такое соединение гваякол (2-метоксифенол), в молекуле которого имеется две кислородсодержащие функциональные группы: фенольная (—ОН) и метокси-группа (—ОСН₃). Изучению ГДО гваякола посвящен ряд работ [11, 12, 17, 18, 21–23]. Отмечено, что фенольная С_{аром}—О-связь достаточно прочна, по сравнению с С—О-связью метоксигруппы гваякола, и для ее разрыва требуются более жесткие условия [24], которые способствуют реакциям конденсации гваякола с последующим коксообразованием [11]. Предложены схемы превращений гваякола.

Традиционно в процессах гидрооблагороживания бионефти и ее модельных соединений используются промышленные сульфидированные Ni—Mo- и Co—Mo-катализаторы гидрообработки, нанесенные на Al₂O₃ [10–12, 15, 17, 21, 25]. Реже используются катализаторы с благородными металлами (Pt, Pd, Ru, Rh) в качестве активного компонента [16, 20, 22, 26], а также катализаторы на носителях: SiO₂—Al₂O₃ [18, 26], CeO₂—ZrO₂ [19], MgO [13], ZrO₂ [22], активированном угле [16, 23], SiO₂ [27]. Было показано, что катализаторы на благородных металлах и носителях, отличных от оксида алюминия (ZrO₂, SiO₂), более активны в реакциях ГДО бионефти и ее модельных соединений, чем традиционные Ni—Mo/Al₂O₃- и Co—Mo/Al₂O₃-катализаторы [22, 27].

Нами был проведен скрининг Ni-содержащих катализаторов на разных носителях (SiO₂, SiO₂—ZrO₂,

Быкова М.В. – аспирант, мл. науч. сотрудник Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Тел.: (+7-383) 330-62-54. E-mail: bykova@catalysis.ru.

Булавченко О.А. – аспирант, мл. науч. сотрудник того же института. Тел.: (+7-913) 940-4407. E-mail: isizy@catalysis.ru.

Ермаков Д.Ю. – ст. лаборант того же института. Тел.: (+7-913) 955-59-67. E-mail: erm@catalysis.ru.

Лебедев М.Ю. – мл. науч. сотрудник того же института. Тел.: (+7-952) 913-22-89. E-mail: lebedev@catalysis.ru.

Яковлев В.А. – канд. хим. наук, зав. лаб. каталитических процессов переработки возобновляемого сырья того же института. Тел.: (+7-383) 330-62-54. E-mail: yakovlev@catalysis.ru.

Пармон В.Н. – академик, директор того же института. Тел.: (+7-383) 330-82-69. E-mail: parmon@catalysis.ru.

CeO₂—ZrO₂, Al₂O₃). Цель работы — определение активности катализаторов в реакциях ГДО гваякола, выявление катализатора, наиболее эффективного в целевом процессе.

Экспериментальная часть

Катализаторы

Результаты элементного анализа состава оксидной формы катализаторов, использованных в работе, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Элементный состав исследуемых катализаторов (данные для оксидной формы катализаторов)

Образец	Ni, мас. %	Cu, мас. %	Носитель
№ 1	14,10	5,70	Al ₂ O ₃
№ 2	30,30	10,40	CeO ₂ (21,5 %)–ZrO ₂ (37,8 %)
№ 3*	36,50	2,30	SiO ₂ (11,7 %)–ZrO ₂ (39 %)
№ 4	55,40	–	SiO ₂
№ 5	57,90	7,00	SiO ₂
№ 6	64,20	–	SiO ₂

* Образец промотирован La (0,8 мас. %), дополнительно прокален при 600 °С

Катализаторы были приготовлены разными методами. Образцы № 1 и № 2 (см. табл. 1) синтезированы методом пропитки растворами солей соответствующих металлов соответственно коммерческого носителя Al₂O₃ («Sasol Company») в виде сферических гранул диаметром 1,5 мм и смешанного оксида CeO₂—ZrO₂, приготовленного соосаждением [28]. Образцы № 3—№ 6 приготовлены с помощью золь-гель метода, описанного в работах [19], [29]. Перед реакцией катализаторы (1 г) активировались *in situ* в реакторе в восстановительной среде (100 % H₂) при давлении 0,1 МПа, 400 °С в течение 1 ч в отсутствие субстрата.

Исследование катализаторов

Температурно-программируемое восстановление (ТПВ). Исследовали катализаторы методом ТПВ в токе смеси газов: 10 % H₂ и 90 % Ar, скорость потока 30 мл/мин. Массу навески катализатора варьировали в зависимости от содержания в ней металла ($m_{мет} = 50$ мг). Образцы помещались

в U-образный кварцевый реактор и нагревались в восстановительной среде с постоянной скоростью нагрева 6 °С/мин до 800 °С. Изменения концентрации водорода в смеси на выходе из реактора регистрировали при помощи детектора по теплопроводности (ДТП).

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов катализаторов проводили на дифрактометре X'tra («Thermo», Швейцария) в диапазоне углов 15—70 град. с шагом $2\theta = 0,05$ град. и временем накопления 3с в каждой точке. Использовали монохроматизированное CuK_α-излучение ($\lambda = 154,18$ пм). Средние размеры областей когерентного рассеивания (ОКР) рассчитывали по формуле Селякова-Шерера из полуширины дифракционных линий.

Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМВР). Исследование выбранных образцов методом ПЭМВР вели с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEM-2010 («JEOL», Japan) с ускоряющим напряжением 200 кВ и разрешением 0,14 нм. Частицы катализаторов наносили диспергированием взвеси образца в спирте на медную подложку с использованием ультразвукового диспергатора.

Измерения текстурных характеристик по физической адсорбции N₂ проводили при температуре жидкого азота с использованием автоматизированной волюметрической адсорбционной установки ASAP-2400 («Micromeritics Instrument. Corp.», Norcross, GA, USA). Перед анализом образцы прокаливали 4 ч при 150 °С, давлении 10⁻³ мм. рт. ст. Время анализа варьировали в зависимости от конкретного образца. Полученные изотермы адсорбции использовали для расчета удельной поверхности $A_{БЭТ}$, суммарного объема пор V_{Σ} (по предельному насыщению при относительном давлении $P/P_0 = 1$), объема микропор V и среднего размера пор.

Тестирование катализаторов выполняли на установке высокого давления фирмы «Autoclave Engineers» (США) в закрытом реакторе периодического действия типа EZE-Seal из коррозионностойкой стали объемом 300 мл. Реактор был снабжен механической мешалкой с магнитным приводом, термпарой и датчиком давления, а также системой контроля скорости перемешивания, температуры и давления реакторе. Перед реакцией катализаторы (1 г, фракция 0,05—0,1 мм) активировались *in situ* внутри реактора 1 ч в восстановительной среде (100 % H₂) при 0,1 МПа, 400 °С в отсутствие субстрата.

После активации катализатора 30 мл гваякола (Acros Organics, 99 %) помещалось в реактор при 0,1 МПа и 25 °С (н.у.) без доступа кислорода воздуха, чтобы избежать окисления катализатора. Затем, также при комнатной температуре, в реакторе создавалось $p_{\text{H}_2} = 11$ МПа, после чего реактор герметизировали. Таким образом, во всех экспериментах отношение исходного количества водорода и гваякола было постоянным. Далее реактор нагревали в печи до требуемой (320 °С), температуры, по мере роста которой также увеличивалось давление. Время начала и окончания реакции соответствовало моментам включения и выключения перемешивания. Продолжительность перемешивания составляла 1 ч. В начальный момент давление составляло 17 МПа ($t = 320$ °С), по ходу реакции наблюдалось постепенное его снижение. Предполагалось, что во всех экспериментах скорость реакции не лимитировалась внешней диффузией (скорость перемешивания 2000 об/мин). По окончании реакции, реактор охлаждали вновь до комнатной температуры, после чего анализировали жидкие и газообразные продукты.

Анализ продуктов

Качественный анализ продуктов в жидкой фазе осуществляли на хроматомасс-спектрометре «Сатурн 2000» фирмы «Вариан» с ионной ловушкой, использовалась кварцевая капиллярная колонка НЖФ НР-5 (стационарная фаза: фенил 5 % + диметилполисилоксан 95 %, длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм). Количественный анализ жидких продуктов проводился на хроматографе «Хромос ГХ 1000» с использованием капиллярной колонки «Zebron ZB-1» (стационарная фаза 100 % диметилполисилоксана, длина 30 м, внутренний диаметр 0,32 мм, толщина фазы 0,25 мкм). Газовую фазу (H_2 , CO , CO_2 , CH_4) анализировали на хроматографе «Хромос ГХ 1000», используя насадочные колонки с силихромом и активированным углем (длина 3 м, внутренний диаметр 2 мм) и детекторы ДТП и ПИД.

Эффективность работы катализаторов оценивали по величине конверсии гваякола X_{GUA} , %, а также степени ГДО, %, которые рассчитывали следующим образом:

$$X_{\text{GUA}} = \frac{n_{\text{GUA}}^0 - n_{\text{GUA}}^{\text{кон}}}{n_{\text{GUA}}^0} \cdot 100 = 100X, \quad (1)$$

$$\text{ГДО} = \frac{2Xn_{\text{GUA}}^0 - \sum_i n_i a_i}{2Xn_{\text{GUA}}^0} \cdot 100 = \left(1 - \frac{\sum_i n_i a_i}{2Xn_{\text{GUA}}^0} \right) \cdot 100, \quad (2)$$

где n_{GUA}^0 — начальное, $n_{\text{GUA}}^{\text{кон}}$ — конечное количество гваякола, моль, n_i — количество молей i -того продукта в жидкой фазе (кроме не прореагировавшего гваякола), a_i — количество атомов кислорода в молекуле i -того продукта.

Распределение по продуктам — доля i -того продукта, %, в жидкой фазе (иначе, селективность по i -тому продукту):

$$S_i = 100n_i / \sum_{i=1}^k n_i, \quad (3)$$

доля не прореагировавшего гваякола в данном случае не учитывалась.

Результаты и обсуждение

Гидродеоксигенация гваякола

Анализ данных исследования ГДО гваякола показал, что пути превращения данного соединения определяются главным образом наличием в его структуре фенольной ($-\text{OH}$) и метоксигруппы ($-\text{OCH}_3$).

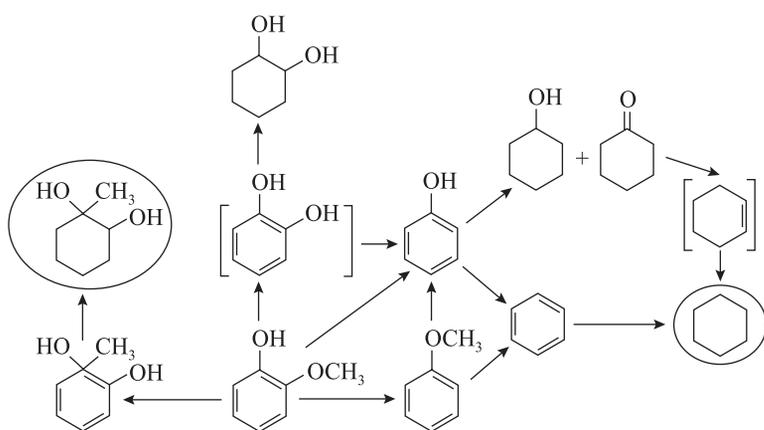
Реакции CH_3O -группы: *деметилирование* в результате разрыва связи $\text{C}-\text{O}$ метоксигруппы (образование пирокатехина, или 1,2-дигидроксибензола, и метана в качестве побочного продукта), *детоксификация* посредством расщепления связи $\text{C}_{\text{аром}}-\text{O}$ (образование фенола и метанола) [11, 30].

Реакции OH -группы. В случае фенольной OH -группы также возможны два пути: первый — разрыв связи $\text{C}_{\text{аром}}-\text{O}$ между атомом углерода ароматического кольца и кислорода OH -группы, второй — первоначальное гидрирование ароматического кольца с последующим отрывом гидроксильной группы [17].

В основном схемы превращения гваякола, встречающиеся в литературе, включают образование фенолов, циклических углеводородов как результат гидрирования ароматического кольца, продуктов замещения в ароматическом кольце, а также продуктов конденсации [11, 12, 17, 18, 21–23].

По литературным данным и результатам анализа состава жидких продуктов в данной работе предложена схема превращений гваякола на Ni-содержащих катализаторах (см. с. 48):

В квадратных скобках приведены структурные формулы соединений, которые не были обнаружены в жидкой фазе после реакции, однако предполагается, что они являются интермедиатами для обна-



руженных конечных продуктов (выделенных, в том числе, окружностями).

В табл. 2 представлено распределение по продуктам в жидкой фазе (мольн. %) без учета непрореагировавшего гваякола, полученное при тестировании катализаторов. Продукты объединены в группы в зависимости от наличия кислорода в их молекулах (степени ГДО), а также гидрирования ароматического кольца. Видно, что во всех экспериментах степень конверсии исходного субстрата высока. В случае катализаторов Ni 30,3 Cu 10,4/CeO₂-ZrO₂ и Ni 64,2/SiO₂ высока селективность образования алифатических циклических углеводородов состава C₅-C₇ с кислородсодержащими заместителями, к которым относятся циклогексанол, циклогексанон, 1-метилциклогександиол-1,2. Катализаторы Ni 57,9 Cu 7/SiO₂, Ni 36,5 Cu 2,3/ZrO₂-SiO₂ и Ni 55,4/

SiO₂ показали высокую селективность образования алифатических циклических углеводородов (преимущественно циклогексана), являющихся целевыми продуктами полного отщепления кислорода от молекулы субстрата.

На рис. 1 представлены данные по селективности образования основных продуктов в жидкой фазе, полученные в ходе скрининга катализаторов.

Катализаторы Ni 30,3 Cu 10,4/CeO₂-ZrO₂ и Ni 64,2/SiO₂, как видно из рис. 1, отличаются высокой селективностью об-

разования нецелевых продуктов: циклогексанона и 1-метилциклогександиола-1,2. В целом наиболее перспективны катализаторы ГДО кислородсодержащих соединений: Ni 57,9 Cu 7/SiO₂, Ni 36,5 Cu 2,3/ZrO₂-SiO₂ и Ni 55,4/SiO₂.

Основные пути превращения гваякола на основании экспериментальных данных:

- 1) миграция метильной группы в ароматическое кольцо с одновременным его гидрированием и образованием 1-метилциклогександиола-1,2;
- 2) деметилирование гваякола, затем частичная гидродеоксигенация с образованием фенола и последующим восстановлением ароматического кольца с образованием циклогексанона и циклогексанола и их дальнейшее превращение в циклогексан;
- 3) гидродеоксигенация гваякола с образованием бензола и последующее его гидрирование.

Таблица 2

Распределение продуктов гидродеоксигенации гваякола при 320 °С и p_{H₂} = 17 МПа после 1 ч перемешивания в автоклаве

Катализатор	Распределение по продуктам, мольн. %			
	Цикл. УВ ^{*2}	Цикл. УВ-О ^{*3}	Аром-О ^{*4}	Продукты конденсац. ^{*5}
Ni 30,3 Cu 10,4/CeO ₂ -ZrO ₂	1,7	97,9	0,4	0
Ni 64,2/SiO ₂	3,6	95,9	0,5	0
Ni 14,1 Cu 5,7/Al ₂ O ₃	61,8	35,6	1,2	1,4
Ni 57,9 Cu 7/SiO ₂	83,6	8,2	3,5	4,7
Ni36,5Cu2,3/ZrO ₂ -SiO ₂ ^{*1}	92,9	3,0	2,2	1,9
Ni55,4/SiO ₂	93,1	1,5	2,2	3,2

^{*1} Промотирован 0,8 мас.% La, дополнительно прокален при 600 °С.
^{*2} Циклические предельные углеводороды C₅-C₇ + бензол (продукты полной деоксигенации).
^{*3} Циклические О-содержащие предельные углеводороды C₅-C₆.
^{*4} Ароматические О-содержащие соединения (фенол, метоксибензол).
^{*5} Продукты конденсации нескольких ароматических колец.

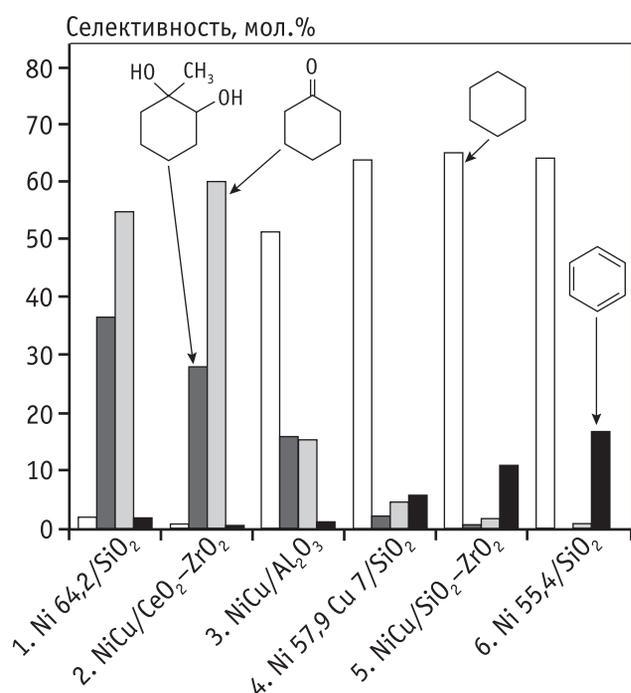


Рис. 1. Величины селективности образования основных продуктов гидродеоксигенации гваякола на Ni-содержащих катализаторах 1–6

В случае катализаторов 1, 2 и 3 (см. рис. 1) вклад фенола в образование циклогексана посредством отрыва фенольной OH-группы и последующим гидрированием бензола достаточно мал, и в основном циклогексан образуется в результате превращения гваякола 2, что объясняется устойчивостью фенольной OH-группы в реакциях гидродеоксигенации [24]. На примере катализаторов Ni 64,2/SiO₂ и Ni 30,3 Cu 10,4/CeO₂–ZrO₂ (см. рис. 1) видно, что содержание циклогексана и бензола в конечной смеси продуктов мало, при этом содержание циклогексанона максимально из всех продуктов. Третий путь превращения гваякола следует предположить в случае катализаторов 4, 5 и 6 (см. рис. 1), где наблюдается значительное количество бензола и практически полностью отсутствуют в продуктах реакции кислородсодержащие алифатические соединения.

Данные по степени превращения и степени ГДО гваякола, рассчитанные на основе анализа газообразных и жидких продуктов, приведены в табл. 3. На основе этих данных были определены наиболее активные в целевом процессе катализаторы: Ni 57,9 Cu 7/SiO₂, Ni 55,4/SiO₂ и Ni 36,5 Cu 2,3/ZrO₂–SiO₂. Наибольшая степень ГДО была получена при использовании данных образцов, несмотря на то, что степень конверсии гваякола бы-

Таблица 3
Данные по степени конверсии (X) и степени ГДО гваякола в присутствии Ni-содержащих катализаторов

Катализатор	X _{GUA} , %	ГДО, %
Ni 64,2/SiO ₂	96,7	30,0
Ni 30,3 Cu 10,4/CeO ₂ –ZrO ₂	94,2	33,1
Ni 14,1 Cu 5,7/Al ₂ O ₃	80,2	71,1
Ni 57,9 Cu 7/SiO ₂	87,0	91,2
Ni 36,5 Cu 2,3/ZrO ₂ –SiO ₂ *	85,6	95,9
Ni 55,4/SiO ₂	97,5	97,3

* Промотирован 0,8 мас. % La, дополнительно прокален при 600 °С.

ла достаточно высокой на всех протестированных катализаторах.

Таким образом, показано, что природа Ni-содержащего катализатора значительно влияет на состав продуктов ГДО кислородароматического субстрата (гваякола). Представлялось целесообразным сделать попытку найти корреляцию между физико-химическими свойствами катализатора и его селективностью в целевом процессе.

Исследование катализаторов физико-химическими методами

В табл. 4 приведены текстурные характеристики исследуемых катализаторов, определенные методом БЭТ. Данные катализаторы были предварительно восстановлены в водороде при 400 °С и пассивированы этанолом.

Нетрудно заметить, что активность катализаторов в целевом процессе, в целом, пропорциональна их удельной поверхности (см. табл. 3). Исключением является лишь образец Ni_{36,5}Cu_{2,3}/ZrO₂–SiO₂, который при достаточно низкой удельной поверхности, имеет высокие значения степени конверсии и ГДО. Из полученных данных следует предположить, что в условиях «идеального» перемешивания в автоклавной установке ГДО гваякола идет без диффузионных ограничений. Сравнительный анализ Ni 64,2/SiO₂ и Ni 55,4/SiO₂ катализаторов с разными текстурными характеристиками позволяет предположить, что процесс деоксигенации кислородароматических соединений идет поэтапно с промежуточным гидрированием ароматического кольца. В случае Ni 64,2/SiO₂ с низкой удельной поверхнос-

Таблица 4

Текстуальные характеристики Ni-содержащих катализаторов, протестированных в гидродеоксигенации гваякола

Катализатор	$A_{БЭТ}^*$, м ² /г	$V_{пор}$, см ³ /г	V_{μ} , см ³ /г	$\langle d \rangle$, нм
Ni 64,2/SiO ₂	38	0,14	–	–
Ni 36,5 Cu 2,3/ZrO ₂ -SiO ₂	66	0,05	0,002	30
Ni 30,3 Cu 10,4/CeO ₂ -ZrO ₂	82	0,15	–	71
Ni 14,1 Cu 5,7/Al ₂ O ₃	109	0,31	–	112
Ni 57,9 Cu 7/SiO ₂	142	0,11	0,03	24
Ni 55,4/SiO ₂	216	0,17	0,05	20

* Образцы катализаторов после активации в водороде при 400 °С.

тью деоксигенация за установленное время (1 ч) реакции, по-видимому, не успевает пройти до конца, и выход промежуточных кислородоаллифатических продуктов высок.

Катализаторы Ni 55,4/SiO₂, Ni 57,9 Cu 7/SiO₂ и Ni 36,5 Cu 2,3/SiO₂-ZrO₂, показавшие наибольшую степень конверсии и ГДО, были исследованы физико-химическими методами.

На рис. 2 представлены результаты температурно-программируемого восстановления (ТПВ) указанных катализаторов.

На кривых ТПВ всех трех образцов наблюдается низкотемпературный пик (170 °С) поглощения водорода. Его появление объясняется восстановлением Ni (III), образование которого обусловлено хемосорбцией кислорода на высокодисперсном NiO [31]. Во всех случаях наблюдается широкий пик поглощения в интервале 300–700 °С, что указывает на сильное взаимодействие компонентов в данных системах в результате образования силикатных трудновосстанавливаемых структур [29]. В случае образца Ni 55,4/SiO₂ небольшой пик с максимумом при 240 °С — следствие восстановления слабосвязанного с кремнеземом NiO.

Важно, что, в отличие от не содержащего медь образца Ni 55,4/SiO₂, на кривой ТПВ Ni 57,9 Cu 7/SiO₂ имеется интенсивный пик с максимумом при 230 °С — следствие низкотемпературного восстановления поверхностного никеля в присутствии восстановленной меди [32]. По этой же причине на кривой ТПВ катализатора Ni 35,5 Cu 2,3/SiO₂-ZrO₂ на переднем фронте уширенного пика, соответствующего восстановлению силикатов, имеются небольшие пики в области 300 °С.

Данные РФА катализаторов приведены на рис. 3).

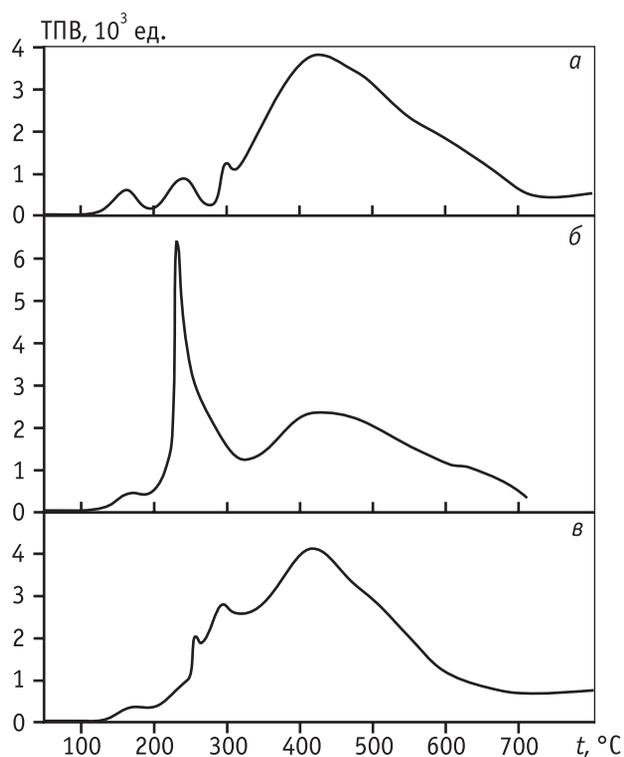


Рис. 2. ТПВ образцов катализаторов: *a* – Ni55,4/SiO₂, *б* – Ni57,9Cu7/SiO₂, *в* – Ni35,5Cu 2,3/SiO₂-ZrO₂

На рентгенограммах катализаторов в оксидном состоянии (рис. 3, *a*), промотированных SiO₂, наблюдаются уширенные пики, соответствующие рефлексам NiO. В катализаторе Ni 57,9 Cu 7/SiO₂, содержащем медь, рефлексы CuO накладываются на пик 111 NiO (положение основных рефлексов CuO на рис. 3, *a* обозначено ♦), приводя к увеличению его интенсивности. Тем не менее, для катализатора, не содержащего медь, относительные интенсивности рефлексов NiO также не совпадают с табличными

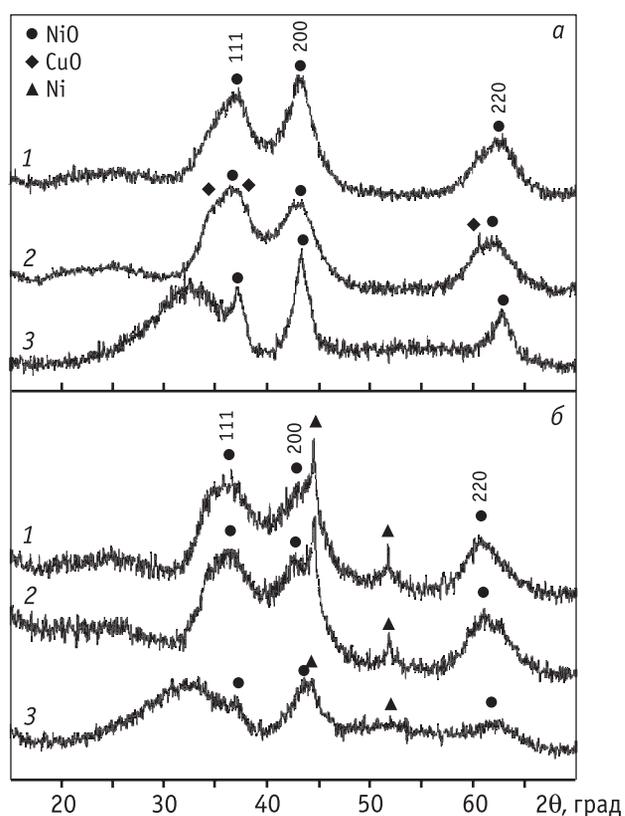


Рис. 3. Рентгенограммы катализаторов Ni_{55,4}/SiO₂ (1), Ni_{57,9}Cu₇/SiO₂ (2), Ni_{36,5}Cu_{2,3}/SiO₂-ZrO₂ (3): а – в оксидном состоянии, б – после активации в водороде при 400 °С

значениями и по-разному уширены, что, видимо, вызвано анизотропной формой кристаллитов. На рентгенограмме образца Ni_{36,5}Cu_{2,3}/SiO₂-ZrO₂ (3) в оксидной форме наблюдаются рефлексы, соответствующие фазе NiO. При этом в области углов 25–40 град. присутствует гало, вероятно, относящееся к SiO₂-ZrO₂. Появление гало свидетельствует об изменении структуры аморфного носителя. Средние размеры ОКР NiO составили 3,0 и 2,0 нм для катализаторов, промотированных SiO₂, и 5,5 нм для Ni_{36,5}Cu_{2,3}/SiO₂-ZrO₂. Дифракционные картины катализаторов, обработанных водородом, отличаются от исходных. Наблюдается некоторое уменьшение относительной интенсивности пиков NiO и появление рефлексов, соответствующих металлическому Ni. Присутствие рефлексов NiO указывает на неполное восстановление катализаторов и соотносится с результатами ТПВ, из которых видно, что восстановление продолжается вплоть до 700 °С. Выявленные при помощи РФА размеры частиц металлического никеля равны 13, 12 нм для катализаторов Ni_{55,4}/SiO₂ и Ni_{57,9}Cu₇/SiO₂, и 5 нм для

Ni_{36,5}Cu_{2,3}/SiO₂-ZrO₂. Полосы CuO и металлической меди на дифрактограммах последнего катализатора не проявляются из-за их низкого содержания в образце.

Электронно-микроскопическое исследование восстановленных при 400 °С образцов Ni_{55,4}/SiO₂ и Ni_{57,9}Cu₇/SiO₂ не позволило выявить в них явно выраженных Ni-частиц (рис. 4), несмотря на значительную разницу в плотности между никелем и кремнеземом (8,9 и 2 г/см³ соответственно). При этом дифрактограммы восстановленных образцов содержали пики, соответствующие металлическому никелю. Из данных ПЭМ активированных в водороде при 400 °С образцов Ni_{36,5}Cu_{2,3}/SiO₂-ZrO₂, Ni_{55,4}/SiO₂ и Ni_{57,9}Cu₇/SiO₂ обнаружено, что эти катализаторы характеризуются ламинарной (слоистой) структурой, которая образована тончайшими (1–2-нм) чешуйками, никель равномерно распределен по всему катализатору и находится в высокодисперсном состоянии. Это согласуется с данными рентгеновской дифракции, согласно которым на рентгенограмме исходного катализатора присутствуют анизотропно уширенные рефлексы NiO, отвечающие разным кристаллографическим направлениям. На рис. 4 приведены снимки ПЭМ образца Ni_{55,4}/SiO₂, такая морфология свойственна и двум другим изученным образцам. Предполагается, что в данном случае исследуется система, состоящая из тончайших чешуек, основу которых составляют оксидно-силикатные структуры, с внешних сторон покрытые пленкой восстановленного металла, а не отдельными частицами, как это обычно бывает при восстановлении.

Наибольшие величины конверсии и ГДО гваякола продемонстрировали катализаторы, приготовленные золь-гель методом. Очевидно, это связано с большим содержанием и высокой дисперсностью никеля в данных образцах.

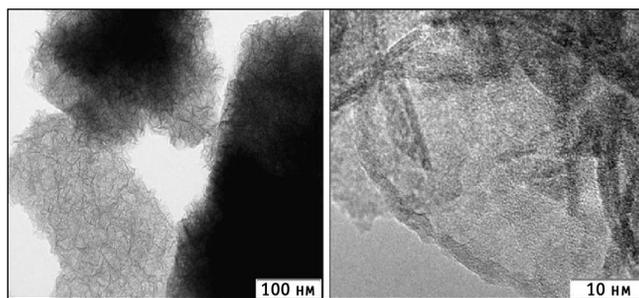


Рис. 4. Снимки ПЭМ образца Ni_{55,4}/SiO₂ после восстановления

Заключение

Изучен процесс гидродеоксигенации гваякола в замкнутом реакторе периодического действия при 320 °С и начальном давлении водорода 17 МПа на серии Ni-содержащих катализаторов с разными носителями (Al_2O_3 , $\text{CeO}_2\text{—ZrO}_2$, $\text{SiO}_2\text{—ZrO}_2$, SiO_2). Основными являлись продукты полной или частичной ГДО гваякола и гидрирования ароматического кольца: циклогексан, циклогексанон, 1-метилциклогександиол-1,2. Предложена схема превращений гваякола. Наибольшую активность в гидродеоксигенации проявили катализаторы, приготовленные золь-гель методом, в качестве стабилизирующей добавки в которых использовали SiO_2 : Ni55,4/ SiO_2 , Ni57,9Cu7/ SiO_2 , Ni36,5Cu2,3/ $\text{SiO}_2\text{—ZrO}_2$. По данным РФА и ЭМ, высокая активность данных катализаторов обусловлена, по-видимому, большим содержанием активного компонента (никеля) в дисперсном состоянии в виде восстановленных пленок на поверхности силикатных структур.

В целом, исследуемые катализаторы показали высокую активность в процессе гидродеоксигенации кислородароматических соединений и могут использоваться при облагораживании продуктов быстрого пиролиза биомассы — бионефти — для получения углеводородов топливного назначения.

Работа выполнена при поддержке государственного контракта № 02.526.11.6007 в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007—2012 гг.», а также государственного контракта НК—150П Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 гг и государственного контракта № 02.513.11.3482 «Разработка наноструктурированного бифункционального катализатора мягкого гидрокрекинга производных пиролиза лигноцеллюлозы с участием научных организаций Республики Беларусь» на 2009—2013 гг.

Литература

- Carroll A., Somerville C. // *Annu. Rev. Plant Biol.* 2009. Vol. 60. P. 165.
- Luque R., Herrero-Davila L., Campelo J.M. et al. // *Energy Environ. Sci.* 2008. Vol. 1. P. 542.
- Bridgwater A.V., Peacocke G.V.C. // *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 2000. Vol. 4. № 1. P. 1.
- Marsman J.H., Wildschut J., Mahfud F., Heeres H.J. // *J. Chromatogr. A.* 2007. Vol. 1150. № 1—2. P. 21.
- Marsman J.H., Wildschut J., Evers P. et al. // *J. Chromatogr. A.* 2008. Vol. 1188. № 1. P. 17.
- Fullena A., Contreras J.A., Striebich R.C., Sidhu S.S. // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2005. Vol. 74. P. 315.
- Amen-Chen C., Pakdel H., Roy C. // *Bioresource Technol.* 2001. Vol. 79. № 3. P. 277.
- Zhang Q., Chang J., Wang T., Xu Y. // *Energy Conversion and Management.* 2007. Vol. 48. № 1. P. 87.
- Lu Q., Li W.-Z., Zhu X.-F. // *Energy Conversion and Management.* 2009. Vol. 50. № 5. P. 1376.
- Maggi R., Delmon B. // *Studies in Surface Science and Catalysis.* 1997. Vol. 106. P. 99.
- Laurent E., Delmon B. // *Appl. Catal. A: Gen.* 1994. Vol. 109. № 1. P. 77.
- Bredenberg J.B.-s., Huuska M., Toropainen P. // *J. Catal.* 1989. Vol. 120. № 2. P. 401.
- Yang Y., Gilbert A., Xu C. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2009. Vol. 360. № 2. P. 242.
- Furimsky E. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2000. Vol. 199. № 2. P. 147.
- Romero Y., Richard F., Brunet S. // *Appl. Catal. B: Environmental.* 2010. Vol. 98, № 3—4, P. 213.
- Centeno A., Maggi R., Delmon B. // *Studies in Surface Science and Catalysis.* 1999. Vol. 127. P. 77.
- Bui V.N., Toussaint G., Laurenti D. et al. // *Catal. Today.* 2009. Vol. 143. № 1—2. P. 172.
- Bredenberg J. B.-s., Huuska M., Rätty J., Korpio M. // *J. Catal.* 1982. Vol. 77. № 1. P. 242.
- Yakovlev V.A., Khromova S.A., Sherstyuk O.V. et al. // *Catal. Today.* 2009. Vol. 144. № 3—4. P. 362.
- Fisk C.A., Morgan T., Ji Y., Crocker M. et al. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2009. Vol. 358. № 2. P. 150.
- Vuori A., Helenius A., Bredenberg J.B.-s. // *Appl. Catal.* 1989. Vol. 52. № 1. P. 41.
- Gutierrez A., Kaila R.K., Honkela M.L. et al. // *Catal. Today.* 2009. Vol. 147. № 3—4. P. 239.
- Ferrari M., Bosmans S., Maggi R. et al. // *Catal. Today.* 2001. Vol. 65. № 2—4. P. 257.
- Furimsky E. // *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1983. Vol. 25. № 3. P. 421.
- Xu Y., Wang T., Ma L. et al. // *Appl. Ener.* 2010. Vol. 87. № 9. P. 2886.
- Li N., Huber G.W. // *J. Catal.* 2010. Vol. 270. №1. P. 48.
- Nava R., Pawelec B., Castaco P. et al. // *Appl. Catal. B: Environmental.* 2009. Vol. 92. № 1—2. P. 154.
- Пат. РФ 2335340, 2007.
- Ermakova M.A., Ermakov D.Yu. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2003. Vol. 245. № 2. P. 277.
- Centeno A., Laurent E., Delmon B. // *J.Catal.* 1995. Vol. 154. № 2. P. 288.
- Mile B., Stirling D., Zammit M.A. et al. // *J. Catal.* 1988. Vol. 114. № 2. P. 217.
- Crucq A., Degols L., Lienard G., Frennet A. // *Studies in Surface Science and Catalysis.* 1983. Vol. 17. P. 137.

УДК 620.95.003 + 678.027.3

МЕХАНО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АКТИВАЦИИ ПРОЦЕССОВ ПРЕДОБРАБОТКИ БИОМАССЫ

© 2010 г. **С.Д. Разумовский**¹,
В.В. Подмастерьев¹,
А.Н. Зеленецкий²

¹ Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва

² Институт синтетических полимерных материалов
им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва

Введение

Растительная биомасса — сложный композиционный материал, переработка которого требует значительных усилий, затрат энергии и реагентов [1, 2]. Первая стадия переработки включает механическое измельчение сырья и его обработку химикатами для разделения целевых и побочных продуктов. В бумажном производстве химикаты играют роль основных реагентов, превращающих лигнины в водорастворимые производные, сохраняя целлюлозные фрагменты нетронутыми. На этой стадии переработки образуется основное количество сточных вод, затрачивается до 40 % эксплуатационных расходов, она занимает заметную долю в капитальных затратах [3]. Несмотря на затратность и плохую экологичность, гидролизные технологии считаются устоявшимися и с трудом поддаются модернизации. В процессах конверсии биомассы в компоненты моторных топлив цели использования химикатов становятся иными. Они работают не на удаление лигнина с сохранением целлюлозы, а служат катализаторами гидролитических процессов, превращающих полисахариды биомассы в моносахара для их дальнейшего превращения в этанол, биобутанол и другие целевые продукты [4]. Поэтому любые усовершенствования технологии этой стадии могут существенно повлиять на технико-экономические показатели процесса. Поиск таких усовершенствований активно ведется [5]. В частности, внимание

ученых привлечено к возможностям активации процессов конверсии лигноцеллюлозных материалов использованием повышенных концентраций химикатов [6], разрыхлением материала с целью повышения его биодоступности [7], применением новых аппаратных решений [8] и совершенствованием других аспектов технологии. Во многих случаях отмечены значительные эффекты [9], однако их природа по большей части остается неясной. В последнее время наряду с традиционным использованием биомассы развиваются процессы получения моторных топлив биодизельного [10] биоэтанола [11], биобутанола [12] и др. из растительного сырья. Эти новые процессы должны выдержать конкуренцию с традиционными процессами получения моторных топлив из нефти. Поэтому новые технологии должны включать все оптимальные решения переработки биомассы прошлых лет и создавать решения с учетом новых технологий в смежных областях. Представляется, что большие резервы повышения общей эффективности новых процессов заключены в усовершенствовании стадии предобработки сырья и ее совмещении со стадией гидролитического расщепления полисахаридов. В статье описаны результаты воздействия совмещенных механических и химических процессов на биомассу, сделана попытка разделить комплексное воздействие на физическую и химическую составляющие.

Разумовский С.Д. – докт. хим. наук, профессор, гл. научн. сотрудник Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской Академии Наук. Тел.: (495) 939-73-20. E-mail: razum@sky.chph.ras.ru.

Подмастерьев В.В. – канд. хим. наук, науч. сотрудник того же института. Тел.: (495) 939-73-20. E-mail: razum@sky.chph.ras.ru.

Зеленецкий А.Н. – докт. хим. наук, профессор, зав. лабораторией Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН.

Структура перерабатываемой биомассы

Известно, что полисахариды твердого растительного сырья (древесина, солома), которые рассматриваются как перспективная основа для получения топливных компонентов, в исходных материалах надежно защищены от химических превращений

лигниновым барьером и структурными особенностями клеточного строения.

Строение соломы злаков на клеточном уровне во многом напоминает строение древесины, но есть и отличия. И древесина и солома состоят из клеток большой длины, вдоль стенок которых расположены капиллярные каналы, создающие развитую поверхность. Она облегчает контакт реагентов с внутренними зонами частиц растительного материала при химических воздействиях на него. Химически углеводы и лигнины разнятся довольно сильно. Строение элементарных звеньев целлюлозы и лигнина приведено на рис. 1; видно, что лигнин построен из ароматических изопропилфенильных остатков, связанных, в основном, прочными негид-

ролизуемыми С—С-связями. Целлюлоза состоит из пятичленных циклоалифатических эфиров, сочлененных через атомы кислорода и в принципе легко гидролизуемых.

В структурных элементах надклеточного уровня фибриллы целлюлозы располагаются спирально вокруг полых каналов и сообщают древесным и злаковым волокнам их прочность и гибкость. Лигнин, всегда присутствующий в структурных элементах, обеспечивает структурам водостойкость и сопротивляемость другим воздействиям. Гемичеселлюлозы являются связующим между микрофибриллами целлюлозы, между лигнином и целлюлозой. Такая конструкция близка к идеальной: линейные, но гидрофильные макромолекулы целлюлозы обеспечивают высокую механическую прочность, тогда как гидрофобный лигнин защищает элементы конструкции от действия влаги и химических реагентов [13].

Поведение лигноцеллюлозных материалов при механических воздействиях

Упомянутые элементарные частицы лигнина, гемичеселлюлозы и макромолекулы целлюлозы в фибриллах связаны не валентными, а сильными водородными и более слабыми вандерваальсовыми связями, которые очень прочны в целлюлозных фибриллах и значительно слабее на межфазных границах. Поэтому часто возникает соблазн подобрать аппаратуру, способную селективно разрушить слабые связи лигнин—целлюлоза, не затрагивая более прочные в целлюлозных фибриллах. На более простых моделях похожая проблема решена в промышленных масштабах при получении крахмала [14] и биоэтанола из кукурузного зерна [15]. В наших опытах была сделана попытка получить подобный эффект разделения при дезинтеграции березовой древесины и пшеничной соломы. В качестве дезинтеграторов были выбраны двухшнековый экструдер и дезинтегратор [16]. Они оказались хороши в новых областях техники: как дезинтеграторы в приготовлении долгоживущих мелкодисперсных суспензий (бурых растворов, минеральных порошков) [17] и как экструдеры в приготовлении смесей и нанопорошков полимеров [18].

Опыты с использованием дезинтегратора для переработки пшеничной соломы показали, что эффективный размол должен состоять из двух этапов с предварительным измельчением материала до 3—

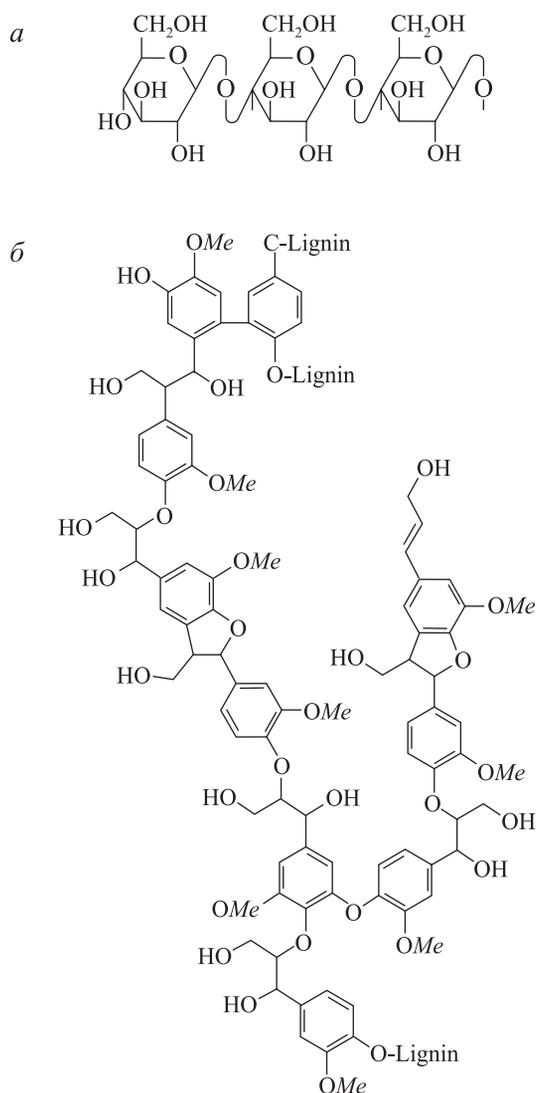


Рис. 1. Строение характеристических элементов целлюлозы (а) и лигнина (б)

4-мм частиц. Это достаточно сильно удорожает процесс. Размол должен проходить в водной суспензии с содержанием биомассы 10–12 %, что приводит к большому объему сточных вод в случае использования таких аппаратов в промышленных условиях. Дезинтегратор дробил солому до частиц размером 30–100 мкм, однако в полученных частицах соотношение лигнин/углеводы и их физическая связь сохранялись в неизменном виде. Выход мономерных сахаров в отсутствие катализаторов мало отличался от их содержания в исходной соломе. Но обработка сырья в дезинтеграторах положительно сказалась на скоростях ферментативного гидролиза биомас-

сы (рис. 2), по-видимому, вследствие существенного прироста доступной поверхности частиц обрабатываемого материала.

Лучшие результаты были получены при размоле в двухшнековом экструдере. Солома оказалась мало пригодной для использования как исследуемый материал. Поэтому в опытах использовали березовые опилки, пропущенные через экструдер в разных режимах. При экструзии заметно повышалась температура продуктов, было опасение, что разогрев вызовет частичное осмоление древесных структур и ухудшит общие характеристики экструдата. Однако этого не произошло, в отсутствие катализаторов экструдат напоминал по виду муку однородную светлую. Оценивали внешние изменения экструдатов, размеры частиц, анализировали соотношение углеводы/лигнин, содержание растворимых продуктов, фураноидов и моносахаров. В отсутствие химических агентов соотношение углеводы/лигнин и содержание моносахаров в экструдате не отличалось от содержания в исходной древесине. Для химического анализа навеску экструдата 1,5 г от каждого режима помещали в пробирку, к ней добавляли по 15 мл дистиллированной воды, суспензию нагревали 3 ч при 93,5 °С, периодически перемешивая. Затем образцы отфильтровывали и из фильтрата отбирали пробы на анализы фураноидов — по поглощению в УФ-спектрах, моносахаров — методом ГЖХ [19] и количества сухого остатка. Результаты испытаний приведены в таблице.

Видно, что простое экструдирование древесины помимо уменьшения размеров частиц не приносит

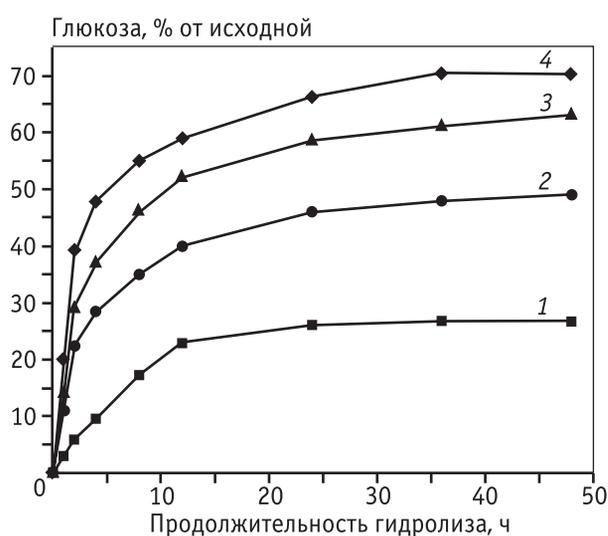


Рис. 2. Влияние продолжительности размола на скорость осахаривания ферментативным гидролизом березовых опилок

Результаты опытов по размолу березовой древесины двушнековым экструдером ($\tau_{\text{прогона}} = 2$ мин)

Проба №	Древесина	Часть, экстрагируемая водой при 100 °С, %	Олигосахариды, %	Глюкоза, %	Ксилоза, %
0	Исх., без размола	9,7	0,2	0,1	0,3
1	Размолотая при 20 °С	8,8	0,2	0,17	0,5
2	« при 90 °С с добавлением 15 % H ₂ O	1,7	–	0,17	0,41
3	« 3-кратным прогоном через экструдер с добавлением 10 % H ₂ O	14	–	0,4	0,5–0,6
4	« 4-кратным прогоном через экструдер с добавлением 1 % янтарной кислоты	12,4	4,6	2,104	1,7
5	« 2-кратным прогоном через экструдер с добавлением 20 % твердого NaOH	40	2,3	1,0	0,25
6	200 г, размолота при 90 °С с 2-кратной добавкой 20 мл 0,6 %-ного CoSO ₄	34	3,8	0,847	0,25

заметных изменений в химическом составе материала, но весьма позитивно сказывается на способности экструдата гидролизываться под действием ферментов и подобных катализаторов с объемным активным центром.

Поведение лигноцеллюлозных материалов при химико-механических воздействиях

Известно несколько хорошо освоенных методов дезинтеграции лигнин-целлюлозных комплексов с помощью механического измельчения и действия химикатов, которые, разрушая лигнин, делают целлюлозу более доступной (например, Крафт-процесс или сульфитный), однако в них процессы механического и химико-каталитического воздействия разделены операционно, и синергетические эффекты там отсутствуют. В литературе встречаются сообщения, что в процессах дезинтеграции можно наблюдать эффекты синергизма, когда совместное действие химикатов и силовых полей позволяло проводить реакции с большими скоростями и при более низких температурах [20]. В наших опытах с обработкой березовой древесины в двухшнековом экструдере часть экспериментов была выполнена с применением кислых, щелочных и солевых каталитических добавок. Результаты опытов приведены в таблице, в которой рядом с данными механо-химической обработки древесины присутствуют результаты опытов простого механического размола. Сопоставление показывает, что механо-химическая обработка позволяет получить продукты глубокой деградации древесины, которые только механический размол обеспечить не в состоянии, даже если его повторять многократно. Пропитка предварительно размолотой древесины теми же реагентами и в тех же количествах даже при более длительной выдержке (более 36 ч) при температуре помолы не привела к заметной деградации древесины и образованию заметных количеств моносахаров.

Эти результаты однозначно указывают на существование синергизма при совместном воздействии катализаторов и силовых полей на гидролитические процессы молекулярного уровня. Синергизм проявлялся в увеличении на порядки выходов водорастворимых фракций, существенной делигнификации остаточного материала и появлении сравнительно низкомолекулярных олигосахаридов в водных экстрактах. Если при простом механическом размоле наблюдалось только изменение размеров частиц при сохранении их состава и структуры, а при введении добавок химикатов-катализаторов в отсутствие

механических воздействий изменений вообще не происходило, то их совместное действие приводило к вполне ощутимым результатам. В частности, выход водорастворимых продуктов удавалось поднять до 34—40 % за проход в весьма мягких условиях, выросли выходы моно- и олигосахаров. В продуктах реакции отсутствовали фурфурол и его аналоги.

Представляло интерес объяснить наблюдаемые эффекты синергизма. Поскольку, как упоминалось, объяснение следует искать на молекулярном уровне, можно было обсуждать две гипотезы: глубокая деградация — следствие (а) механических разрывов макромолекул, облегченных действием катализаторов-добавок, (б) активации мостиков С—О—С в главных цепях макромолекул целлюлозы, которые становились способными гидролизываться в условиях слабого катализа янтарной кислотой или солими кобальта. Первое предположение вряд ли реально, поскольку не видно влияния добавок на физику разрыва макромолекул помимо активации валентных связей. Из опыта переработки полимеров следует, что добавки скорее могли бы способствовать уменьшению числа разрывов, играя роль смазки и облегчая скольжение одних макромолекул относительно других [21]. Активацию мостиковых связей С—О—С при механических воздействиях пока не наблюдали в прямых экспериментах. Однако похожие явления хорошо известны в химии полимеров [22]. Активация напряженных связей происходит в результате изменения гибридизации связей с соседями у атома, испытывающего наибольшую нагрузку. Теория активации была развита на примере циклопарафинов, которые в известной мере могут быть аналогами мономерного углеводного звена [23]. В ряду циклопарафинов $C_3—C_9$ наблюдали четкую связь между изменением гибридизации С—Н-связей и их реакционной способностью [24]. Подобного вполне можно ожидать и от мостикового атома кислорода, сродство которого к протону или к гидроксил-иону будет меняться при деформации валентных углов мостика при механическом нагружении.

Заключение

Изложенное позволяет полагать, что совместное действие каталитических добавок и механических нагрузок вызывает появление синергетических эффектов, которые проявляются в существенном ускорении процессов глубокой деструкции растительного сырья, снижении температуры реакции и

уменьшении выхода побочных продуктов. Наблюдаемые эффекты предложено объяснить изменением гибридизации валентных связей главных цепей макромолекул целлюлозы.

Практическая значимость работы — обнаружение эффектов синергизма при совместном действии катализаторов и механических факторов переработки растительного сырья, что можно использовать для усовершенствования процессов делигнификации лигноцеллюлозных материалов (соломы, древесины). Существование синергизма при совместном использовании химических добавок-катализаторов обнаружено впервые. Также впервые ему дано объяснение. Результаты работы показывают, что использование эффектов синергизма позволяет уменьшить размеры оборудования, снизить температуры обработки и предотвратить образование вредных побочных продуктов (фураноидов) по сравнению с ближайшим аналогом — Крафт-процессом получения целлюлозы из древесного сырья.

Литература

1. *Mousdale D.M.* // BIOFUEL. Biotechnology, Chemistry and Sustainable Development. Boca Rota, London, New York: CRC Press, 2008.
2. *Galbe M., Zacchi G.* // Appl. Biochem. & Biotechnol. 2002. Vol. 59. P. 618.
3. *Schell D.J., Torget R., Power A.* et al. // Appl. Biochem. & Biotechnol. 1991. Vol. 113. № 28/29. P. 87.
4. *Richards S.* // Chem. Eng. Technol. 2008. Vol. 31. № 5. P. 765.
5. *Моисеев И.И., Платэ Н.А., Варфоломеев С.Д.* // Вестник РАН. 2006. Т. 76. № 5. С. 427.
6. *Ениколопов Н.С.* // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 3. С. 586.
7. *Alfani F., Gallifuoko A., Saporosi A.* et al. // J. Ind. Microbiol. & Biotechnol. 2000, Vol. 25. № 4. P. 192.
8. *Балашова Е.А., Сахоненко Л.С., Роговина С.З., Ениколопов Н.С.* // Д. АН СССР. 1988, Т. 302. № 5. С. 1134.
9. *Белуза Я.М., Жорин В.А., Иванов В.В.* и др. // Д. АН СССР. 1985. Т. 285. № 6. С. 1394.
10. *Ditrick P.* // Oil & Gas J. 2007. Oct. 8 P. 20.
11. *Rausch K.D., Belyea R.L.* // Appl. Biochem. & Biotechnol. 2006. Vol. 128. P. 47.
12. *Степаненко П.* // Химический журнал. 2008. № 9. С. 30.
13. *Kontturi E.J.* Surface Chemistry of Cellulose. Eindhoven, Technische Universiteit Eindhoven, 2005.
14. Химия и технология крахмала / Под ред. П Керр. Пер с англ. М: Пищепромиздат. 1956.
15. *Панцхава Е.С., Пожарнов В.А.* // Энергия. 2005. № 6. С. 10.
16. *Сиденко П.М.* Измельчение в химической промышленности. М.: Химия, 1968.
17. *Авакумов Е.Г.* // Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука. СО, 1988.
18. *Никольский В.Г.* // Популярная механика. 2008. № 11. С. 94.
19. *Разумовский С.Д., Махлис Т.А., Сенько О.В.* и др. // Изв. РАН. Серия химическая. 2008. № 8. С. 1603.
20. *Прут Э.В., Зеленецкий А.Н.* // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 1. С. 72.
21. *Козлов П.В., Папков С.П.* Физико-химические основы пластификации полимеров. М.: Химия, 1982.
22. *Попов А.А., Раппопорт Н.Я., Заиков Г.Е.* Окисление ориентированных и напряженных полимеров. М.: Химия, 1987.
23. *Попов А.А., Раковски С., Разумовский С.Д.* и др. // Изв. Болгарской АН. 1975. Т. 8. № 3. С. 571.
24. *Гольдфарб Я.Л., Беленький Л.И.* // Успехи химии. 1960. Т. 29. № 4. С. 470.

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ПРЕДОБРАБОТКИ НА СОСТАВ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОГО МАТЕРИАЛА В БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

© 2010 г. Э.М. Сульман,
М.Г. Сульман,
Е.А. Прутенская

Тверской государственной технической университет

Введение

Растительные материалы резистентны к действию гидролизующих агентов. Это обусловлено их нерастворимостью, высокой степенью кристалличности природной целлюлозы, защитной матрицей, образованной лигнином и гемицеллюлозой, в которую погружены целлюлозные волокна [1]. Размеры пор лигнифицированных тканей растений слишком малы для прохождения молекул ферментов. Поэтому для использования растительной биомассы необходимо увеличить ее реакционную способность, прибегнув к эффективным методам обработки для разрушения кристаллической высокоупорядоченной структуры целлюлозы и (удаления) лигнина. При этом увеличивается поверхность целлюлозы, доступная молекулам ферментов [2].

Чистая природная целлюлоза (например, отходы хлопка) и лигноцеллюлоза (древесина) — субстраты с низкой реакционной способностью [3]. Всестороннее их использование возможно только при наличии методов предварительной делигнификации и декристаллизации [4].

Исследования по предобработке растительного материала для получения целевого продукта ведут многие химические и микробиологические лаборатории Европы, Японии, Америки и др. [1, 2, 4–7]. Разработаны четыре группы методов предобработ-

ки растительного сырья: механические, физические, химические, биологические.

Механические методы обработки субстратов заключаются в их измельчении мельницами (шаровыми, коллоидными, вибрационными), дезинтеграторами, дробилками, диспергированием в вальцах. [9].

Физические методы — обработка γ -лучами или потоком электронов, микроволновым излучением, нагревание на воздухе или в инертном газе, воде или органическом растворителе, охлаждение, обработка при повышенном или пониженном давлении, ультразвуком [10–13].

Химические — основаны на способности соединений при гидролизе, окислении и т.п. переводить субстрат в более доступную для превращения форму.

Биологические — предусматривают деструкцию сырья под действием ферментов.

Для увеличения реакционной способности сырья по отношению к лигнолитическим и целлюлозолитическим ферментам предварительная подготовка субстрата должна:

- приводить к разрушению связей между лигнином и углеводным комплексом;
- увеличивать поверхность целлюлозы, доступной для ферментов;
- быть экономичной и не загрязнять окружающую среду.

Предварительная обработка природного сырья может определять последующие скорость и глубину биодеструкции лигнина [2, 9, 12], что позволит целенаправленно изменять структуру и свойства материалов, что особенно актуально в целлюлозно-бумажной промышленности и в производстве биодизельтоплива. При этом используются самые разные методы модификации: термокаталитичес-

Сульман Э.М. — докт. хим. наук, профессор, зав. кафедрой Биотехнологии и химии Тверского государственного технического университета. Тел.: (8 4822) 44-93-17. E-mail: sulman@online.tver.ru.

Сульман М.Г. — докт. хим. наук, профессор, зав. научно-исследовательской лабораторией «Катализатор» Тверского государственного технического университета. Тел.: (8 4822) 44-93-17. E-mail: sulman@online.tver.ru.

Прутенская Е.А. — канд. биол. наук, доцент кафедры Биотехнологии и химии Тверского государственного технического университета. Тел.: (8 4822) 44-93-17. E-mail: prutenskaya@mail.ru.

кая активация в условиях взрывного автогидролиза, ультразвуковая обработка, органо-растворительные способы делигнификации и др [14].

Применение ультразвука для интенсификации экстракции разных веществ из растительного сырья или усиления действия реагентов, а также собственно ультразвука на конечный продукт исследуется достаточно широко [11–16]. За увеличение скорости экстракции веществ «отвечают» кавитация, частичное разрушение клеток, усиление обтекания частиц потоками растворителя и, следовательно, массопереноса. Кроме того, кавитация вызывает химические эффекты, приводящие к накоплению в среде гидроксил-радикалов и пероксида водорода [13]. Обработка древесины ультразвуком на воздухе даже при значительном увеличении ее продолжительности (с 15 до 35 мин) практически не влияет на количества лигнина определяемого и способного растворяться в спирте, тогда как в результате обработки древесины ультразвуком в воде растворимость лигнина в спирте повышалась в 2,5 раза по сравнению с растворимостью лигнина из необработанной древесины [13, 15, 16]. Б.А. Янковским [17] показано, что ультразвуковая обработка древесины сосны способствует извлечению лигнина, особенно в водной среде. Нарушения структуры лигнина обусловлены химическими эффектами, возникающими под влиянием кавитации при ультразвуковых колебаниях.

Для изучения в данной работе возможности использования разрушающего влияния ультразвукового воздействия на лигноцеллюлозный материал предусматривалось:

- выбрать параметры ультразвуковой предобработки для наиболее полного разрушения структуры лигноцеллюлозного матрикса;
- исследовать влияние ультразвука и биоконверсии на структуру лигнина;
- изучить деструкцию основных компонентов предобработанного ультразвуком лигноцеллюлозного субстрата при культивировании бактериями рода *Bacillus*.

Оборудование и методы исследований

Обрабатывая сырье ультразвуком частотой 30 кГц, использовали генератор «IKASONIC U 50 control» (рис. 1), преобразующий электрические колебания в механические упругие и передающий их обрабатываемой среде. Прибор имеет насадку «US 50-3 Sonotool» диаметром 3 мм обеспечивающую интен-

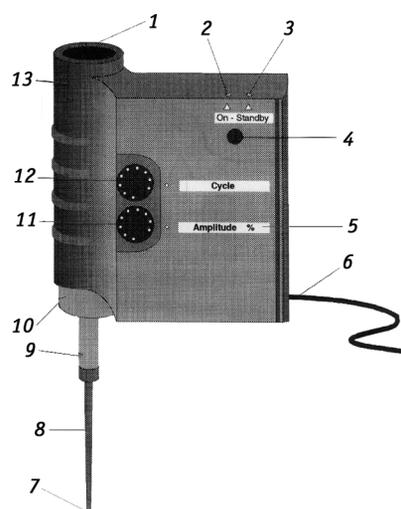


Рис. 1. Ультразвуковой генератор «IKASONIC U 50 control» 1 – кнопка пуска; 2 – зеленый светодиод; 3 – красный светодиод; 4 – резервный пуск; 5 – держатель; 6 – кабель; 7 – излучатель; 8 – концентратор излучателя; 9, 10 – подготовительные устройства для излучателя; 11 – ручка настройки амплитуды; 12 – ручка настройки цикла и пульсация/пауза; 13 – корпус

сивность до 460 Вт/см². Предобработка сырья проводилась с охлаждением.

Для биодеструкции использовали штамм бактерий рода *Bacillus*, выделенный на кафедре биотехнологии и химии. Культура депонирована во Всероссийской коллекции промышленных микроорганизмов, как *Bacillus subtilis* PrEA под номером В-10040. Выделенный штамм обладает лигноцеллюлозной активностью (в частности, полифенолоксидазной, тирозиназной).

По окончании процесса во всех образцах определяли (стандартными методиками [18]) массу остатка, содержание целлюлозы (методом Кюршнера) и лигнина (методом Комарова), легко- и трудногидролизуемых полисахаридов.

Определение оптимальных условий ультразвуковой обработки лигноцеллюлозного материала

Выбор среды очень важен для определения оптимальных условий ультразвуковой обработки. В качестве жидкой фазы использовали дистиллированную воду, так как, во-первых, за счет водородных связей молекулы воды прочно взаимосвязаны, во-вторых, у воды низок порог кавитации из-за большого поверхностного натяжения, в-третьих, дистил-

лированная вода содержит небольшое количество растворенных газов, «смягчающих» кавитационные эффекты или даже препятствующих им [12].

Кавитация наиболее интенсивна на границе фаз «вода—твердое вещество», благодаря чему поверхность растительного материала испытывает постоянное сжатие и расширение вследствие появления и схлопывания кавитационных пузырьков [12].

В качестве модельного субстрата для исследования была взята лузга подсолнечника. В эксперименте на опытной установке варьировали интенсивность и продолжительность ультразвуковой обработки. Полученные данные свидетельствуют о деструкции растительного материала под воздействием ультразвука (рис. 2). Увеличение интенсивности ультразвука позволяет увеличить выход легко- (ЛГ) и трудногидролизуемых (ТГ) полисахаридов соответственно до 14,2 % и 16 % а.с.в. (абсолютно сухого вещества).

Изменение содержания ЛГ и ТГ полисахаридов, определяемых в виде концентрации редуцирующих веществ, свидетельствует о деструкции целлюлозы и гемицеллюлозы.

В состав растительного материала наряду с органическими входят также минеральные вещества в свободном и связанном состоянии. Результаты исследования свидетельствуют, что наряду с разрушением полимеров высвобождаются минеральные вещества (рис. 3). Следовательно, при ультразвуковой обработке происходит дезинтеграция растительной клетки.

Быстрее всего разрушаются вещества с наибольшей относительной молекулярной массой (лигнин). Экспериментальные кривые (рис. 4) для всех образцов сближаются на последних стадиях процесса, до-

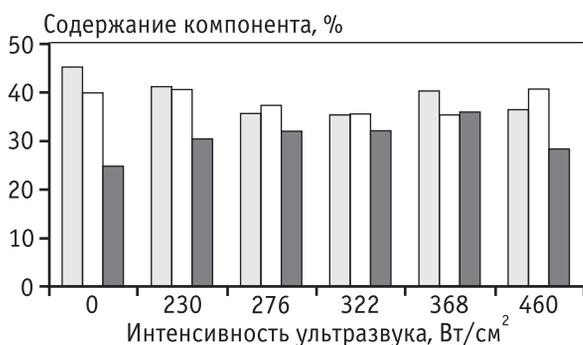


Рис. 2. Зависимость остаточного содержания компонентов растительного материала: □ – целлюлозы, □ – лигнина, ■ – легкогидролизуемых полисахаридов от интенсивности ультразвука

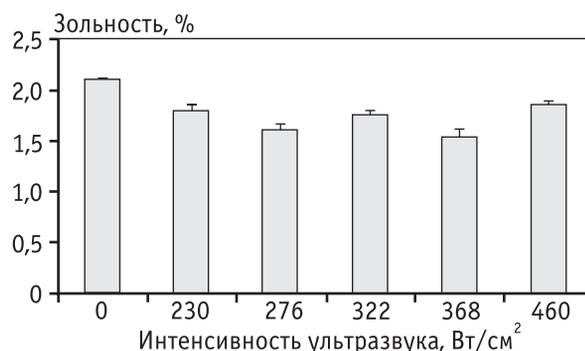


Рис. 3. Зависимость остаточного содержания минеральных компонентов растительного материала от интенсивности ультразвука

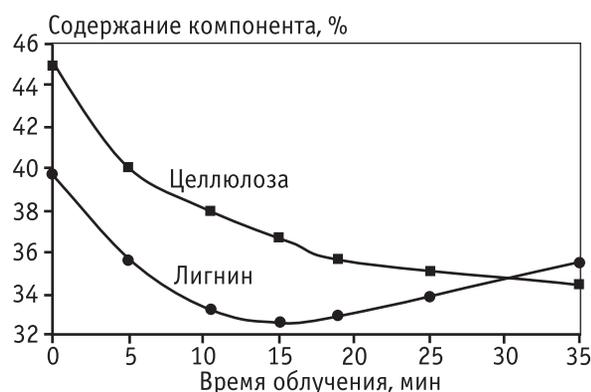


Рис. 4. Влияние ультразвука интенсивностью 368 Вт/см² на содержание основных компонентов в растительном материале

стигая одного и того же уровня. Эти результаты объясняются обычно тем, что с ростом относительной молекулярной массы макромолекулы понижается вероятность, что она будет двигаться в изменяющемся акустическом поле как единое целое. Скорее всего, именно быстро движущиеся молекулы растворителя будут разрывать связь С—С при соударении с участком биополимера. Однако не исключена возможность разрыва связей С—Н. Места разрыва не зависят от прочности связи и имеют гауссово распределение. Тем не менее, где бы не разрывалась макромолекула, в результате образуются макрорадикалы [12].

Как показано на рис. 4, в течение 15 мин происходит деструкция лигнина, после чего содержание его постепенно увеличивается, что, вероятно, связано с инициирующим действием ультразвука на полимеризацию лигнина. При этом инициирующими частицами могут быть образующиеся при кавитации радикалы Н[•] или ОН[•] (порознь или вместе), либо

радикалы, образующиеся при деструкции полимера [12, 19].

Одновременно уменьшается выход твердого лигноцеллюлозного остатка до 92,6 %.

Полученные результаты позволяют считать оптимальными условия предварительной обработки субстрата, при которых достигается наилучшая деструкция растительного материала: интенсивность 368 Вт/см² и продолжительность не более 15 мин.

После ультразвукового воздействия при оптимальных параметрах в спектрах субстрата изменилось соотношение полос интенсивности полос при 1510 см⁻¹ и 1615 см⁻¹, возможно, в связи с деметилированием сиригильных единиц лигнина. Появляется четко выраженная линия 1428 см⁻¹, определяемая скелетными колебаниями ароматического кольца, и линия 1034 см⁻¹, характерная для деформационных плоскостных колебаний С—Н связей в ароматическом кольце гваяцильного типа. Все это указывает на преобладание в необработанном материале сиригильных, а в обработанном ультразвуком — гваяцильных структур.

Очевидно, что ультразвуковое воздействие в водной среде нарушает связи между субъединицами лигнина; в результате деградирует лигниновая сетка, что способствует увеличению доступной поверхности непосредственно целлюлозного ядра без снижения упорядоченности.

Частичное разрушение лигнина будет способствовать доступу ферментов к гликозидным связям полисахаридов, что должно привести к увеличению биоконверсии растительного субстрата.

Влияние ультразвуковой обработки на делигнификацию растительного материала

Процесс делигнификации в природе достаточно сложен и включает этапы механической, ферментативной, опосредованно ферментативной и неферментативной деструкции лигнина [1, 2]. Для изучения этого процесса в условиях *in vitro* обычно используется один штамм микроорганизма-делигнификатора, хотя в природе этот процесс осуществляется консорциумом микроорганизмов.

Исследование взаимосвязи между процессами разрушения целлюлозы и лигнина при культивировании на исходном и модифицированном субстратах — один из способов изучения механизма биодеградации лигноцеллюлозного сырья в приро-

де — позволит ускорить процесс делигнификации и биоконверсии лигнинсодержащих отходов, проводить контролируемое культивирование микроорганизмов для целенаправленного изменения структуры и свойств сырья.

Процесс ферментативного гидролиза целлюлозы осложняется наличием в исходной древесине лигнина, заполняющего пространство между структурами, состоящими из целлюлозы и гемицеллюлозы. К микробной деградации, как показывают результаты экспериментов, лигнин более стоек, чем целлюлоза. Он механически скрепляет и одновременно защищает целлюлозу от прямых внешних воздействий. В связи с этим исследовалось изменение объема пор лигнина при биоконверсии. Для анализа был выделен лигнин лужки подсолнечника на десятые сутки после ферментации обработанного ультразвуком субстрата и необработанного.

Экспериментальные данные (рис. 5) характерны для микропористых материалов со слоистой структурой [21].

В процессе биоконверсии растительного сырья под действием ферментов микроорганизмов происходит более интенсивное разрушение лигнинуглеводного комплекса предобработанного субстрата. В результате при выделении лигнина из обработанного ультразвуком субстрата вымывается кристаллическая составляющая гемицеллюлозы, что приводит к возрастанию объема пор на 10–30 %. Также возрастает и общая площадь поверхности сульфолигнина от 3,393 м²/г до 5,142 м²/г, наблюдается увеличение количества микропор с 9,5 до 11 % и макропор с 14 до 16 %. Таким образом, в процессе ультразвуковой предобработки лужки подсолнечника происходит изменение лигнинуглеводного

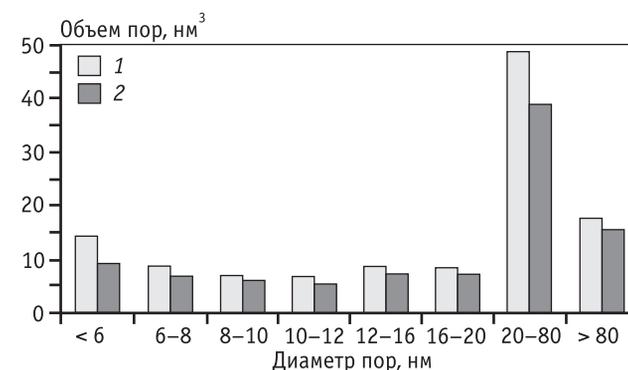


Рис. 5. Распределение объема пор сульфолигнина из предобработанного ультразвуком (1) и необработанного (2) субстрата



Рис. 6. Изменение содержания лигнина (%) при культивировании микроорганизмов на необработанном (1) и обработанном (2) ультразвуком субстрате

матрикса. В результате лигнин становится более доступным для деметоксилирования и разрушения сетчатой структуры. Данные на рис. 6 подтверждают количественное изменение лигнина при ферментации обработанного и необработанного ультразвуком субстрата.

Известно, что биосинтез лигнолитических ферментов микроорганизмов происходит на стадии вторичного метаболизма «в ответ» на недостаток углерода, азота или серы в питательной среде. По мере истощения доступной целлюлозы усиливаются биосинтез лигнолитических ферментов и деградация лигнина, что приводит к увеличению доступности целлюлозы. Таким образом, чередуются целлюлозо- и лигнолитическая активности [20]. Можно полагать, что биосинтез отдельных компонентов растительного материала определяется физико-химическими свойствами субстрата: соотношением основных компонентов, содержанием смолистых веществ, степенью кристалличности [1–3, 19].

Заключение

Ультразвуковая предобработка растительного материала наиболее способствует разрушению прочных связей между лигнином и гемицеллюлозным комплексом в сравнении с другими методами физического воздействия. Полученные данные свидетельствуют, что предварительная обработка субстрата ультразвуком изменяет скорость и глубину разложения сырья при культивировании и может быть применена для ускорения биоконверсии лигноцеллюлозных субстратов в производстве биодизельного топлива

В результате экспериментов были выбраны оптимальные условия ультразвуковой обработки модельного субстрата — луги подсолнечника в водной

среде: интенсивность 368 Вт/см², продолжительность обработки 15 мин. При выбранных параметрах деструкция целлюлозы достигает 16 % а.с.в., лигнина — 11,4 % а.с.в.

На основании сравнительных анализов с использованием физико-химических методов (ИК-Фурье спектроскопии и низкотемпературной адсорбции азота) показано, что ультразвуковая предобработка способствует увеличению биодоступности растительного субстрата для экзоферментов микроорганизмов вида *Bacillus subtilis*. В результате ультразвуковой обработки происходит деметилирование синрингильных единиц лигнина.

В ходе биодеструкции предобработанного субстрата лигнин преобразуется наиболее интенсивно вследствие разрушения связей его с целлюлозой при ультразвуковой обработке.

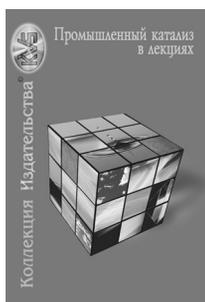
Дальнейшие исследования в этом направлении могут вестись с расширением сырьевой базы лигноцеллюлозных материалов, на опытно-промышленном уровне с использованием современных ультразвуковых промышленных установок объемом свыше 200 л.

Литература

1. Белова Н.В., Денисова Н.П. Грибы белой гнили древесины и возможность их использования для утилизации отходов // Биотехнология. 2005. № 4. С. 55.
2. Кадималиев Д.А., Ревин В.В., Шутова В.А. Влияние прессования на свойства лигнина древесины сосны, обработанной грибом *Panus tigrinus* // Химия растительного сырья. 2001. № 3. С. 111.
3. Алешина Л.А., Глазкова С.В., Луговская Л.А. и др. Современные представления о строении целлюлоз // Химия растительного сырья. 2001. № 1. С. 5.
4. Sandler J.N., Brownell H.H., Clermont L.F.P., Levitin N. // Biotechnol. Bioengng. 1982. Vol. 24. № 6. P. 1389.
5. Kahlon S.S., Neeraj K., Karla K.L., Grewal H.S. Bioconversion of rice straw into feed // J.Res. Punjab Ag.Univ. 1990. № 3. P. 447.
6. Madan Patrabansh S. The microbial conversion of different agricultural residues and its biological efficiency // Acta biotechnol. 1995. № 1. P. 131.
7. Bremner D. Historical introduction to sonochemistry // Advances in Sonochemistry. 1990. Vol. 1. P. 1.
8. Mosier N., Wyman C., Dale B. // Bioresource Technology. 2005. Vol. 96. P. 673.
9. Саловарова В.П., Козлов Ю.П. Эколого-биотехнологические основы конверсии растительных субстратов. М.: РУДН, 2001.

10. Прутенская Е.А., Сульман М.Г., Ожимкова Е.В. Влияние ультразвуковой предобработки на состав лигноцеллюлозного материала // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2008. Т. 51. № 6. С. 97.
11. Margulis M.A. Sonochemistry and Cavitation. Luxemburg: Gordon and Breach Science Publishers, 1995.
12. Химия и ультразвук. Пер. с англ. / Под ред. Т. Мейсона. М.: Мир, 1993.
13. Антонова Г.Ф., Баженов А.В., Варакина Т.Н. и др. Влияние ультразвука на лигнин древесины дуба // Химия растительного сырья. 2006. № 3. С. 5.
14. Аутлов С.А., Мамлеева Н.А., Базарнова Н.Г. и др. Превращения лигнина древесины осины под действием озона // Химия растительного сырья. 2004. № 3. С. 87.
15. Киприанов А.И. Инициирование химических реакций в жидкофазной среде // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: Матер. Всероссийского семинара (Барнаул, 28—29 марта, 2002 г.). С. 64.
16. Першина Л.А. Свойства лигнина, выделенного с помощью ультразвуковых колебаний // Изв. Томского политехнического института. 1969. Т. 69. С. 160.
17. Янковский Б.А., Першина Л.А. О действии ультразвука на древесину // Химия древесины. 1969. Вып. 3. С. 57.
18. Оболенская А.В. и др. Практические работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Лесная пром-ть, 1965..
19. Каницкая Л. В., Козлов И.А., Бабкин В.А. и др. Химическое строение лигнинов, полученных разными способами щелочной делигнификации древесины сосны // Химия в интересах устойчивого развития. 1999. Т. 7. С. 49.
20. Прутенская Е.А., Быстрова Г.И., Потоцкая И.В. Изучение влияния низкочастотного ультразвукового поля на деструкцию лигноцеллюлозного материала // Вестник Тверского ГТУ. 2010. Вып. 16. С. 3.
21. Грег С., Синг К. Адсорбция. Удельная поверхность и пористость М.: Мир, 1984.

Книги издательства «Калвис»:



ПРОМЫШЛЕННЫЙ КАТАЛИЗ В ЛЕКЦИЯХ

Под общей редакцией докт. техн. наук, проф. А.С. Носкова.

В сборниках «Промышленный катализ в лекциях» отражены основы промышленного катализа и его применения. Материал лекций предназначен для инженерно-технических работников, занятых в производстве катализаторов и их носителей, в производстве химических продуктов с использованием каталитических технологий, а также для преподавателей и студентов химических и химико-технологических факультетов, специализирующихся в области катализа.

В настоящее время можно приобрести выпуски № 1—8 в бумажном или электронном виде. Серия продолжается.



ИЗ ИСТОРИИ КАТАЛИЗА: ЛЮДИ, СОБЫТИЯ, ШКОЛЫ

Под общей редакцией докт. техн. наук, проф. В.Д. Кальнера.

Книга – сборник авторских статей по истории катализа, в котором осмысливается зарождение и развитие разных направлений фундаментальной и прикладной каталитической науки; становление каталитической индустрии в разных отраслях химии, нефтехимии, нефтепереработки; создание и организация производства катализаторов для крупнотоннажных процессов; система подготовки кадров в области катализа в эпохи монархии, республики Советов, Советского Союза и новой России.

Для оформления подписки свяжитесь с нами по телефонам: (495) 913-80-94, 955-01-20, 955-01-97 или напишите по электронной почте: podpiska@kalvis.ru

УДК 663.15, 579.66

ПОЛУЧЕНИЕ БИОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ РЕКОМБИНАНТНЫХ ШТАММОВ-ПРОДУЦЕНТОВ ГЕТЕРОЛОГИЧНОЙ КСИЛАНАЗЫ В ГРИБЕ *PENICILLIUM VERRUCULOSUM*. ПРИМЕНЕНИЕ ИХ В ГИДРОЛИЗЕ ОТХОДОВ ЛЕСНОЙ И ДЕРЕВООБРАБАТЫВАЮЩЕЙ ОТРАСЛЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

© 2010 г. **Д.О. Осипов**¹,
А.М. Рожкова¹, **В.Ю. Матыс**²,
А.В. Кошелев², **О.Н. Окунев**²,
Е.А. Рубцова³, **А.Г. Правиль-**
ников¹, **И.Н. Зоров**^{1,3},
О.А. Сеницына³, **И.Н. Овешников**⁴,
Е.Р. Давидов⁴, **А.П. Сеницын**^{1,3}

¹ Институт биохимии им. А.Н. Баха РАН, Москва

² Институт биохимии и физиологии микроорганизмов
им. Г.К. Скрябина РАН, Пущино

³ МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

⁴ ОАО «ГосНИИсинтезбелок»

Введение

В последние десятилетия особую актуальность приобрело развитие технологий получения альтернативных видов топлива. Причины этого — истощаемость природных источников топлива, растущие цены на нефть, высокие затраты на обустройство новых месторождений, а также возможные аварии при транспортировке и хранении традиционного топлива. Общемировой практикой становится ис-

пользование биотоплива разных видов, например, биоэтанола как альтернативного источника энергии. Сырье для биоэтанола — сбраживаемые сахара, образующиеся при гидролизе целлюлозосодержащих материалов (ЦСМ), преимущества которых — возобновляемость и низкая себестоимость. Биоэтанол в России получают, в основном, из зерна, содержащего крахмал. Однако, разработка технологии получения биотоплива на основе переработки отходов лесной и деревообрабатывающей промышленности также развивается в отечественной биотехнологии как параллельное направление, позволяющее говорить о конкурентоспособности конечного продукта — биоэтанола на мировом рынке биотоплива (признанными лидерами которого являются США, КНР).

Одной из основных стадий переработки ЦСМ является превращение сложных полисахаридов растительной клеточной стенки в сбраживаемые сахара, осуществляемое комплексом ферментов-карбогидраз, являющихся биокатализаторами этого процесса. Состав получаемых гидролизатов зависит как от состава комплекса осаживающих ферментов, так и от содержания сложных полисахаридов в гидролизуемых ЦСМ. Выбор ферментного

Осипов Д.О. — аспирант, и.о. мл. науч. сотрудник Института биохимии им. А.Н. Баха РАН.

Рожкова А.М. — канд. хим. наук, науч. сотрудник того же института. Тел.: (8 910) 464-47-91. E-mail: amrojko@yahoо.com.

Матыс В.Ю. — мл. науч. сотрудник Института биохимии и физиологии микроорганизмов им. Г.К. Скрябина РАН.

Кошелев А.В. — науч. сотрудник того же института.

Окунев О.Н. — канд. биол. наук, зав. лабораторией того же института.

Рубцова Е.А. — канд. хим. наук, науч. сотрудник Института биохимии им. А.Н. Баха РАН.

Правильников А.Г. — аспирант того же института.

Зоров И.Н. — канд. хим. наук, науч. сотрудник химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Сеницына О.А. — науч. сотрудник того же университета.

Давидов Е.Р. — канд. тех. наук, зав. лабораторией «ГосНИИсинтезбелок».

Овешников И.Н. — науч. сотрудник того же института.

Сеницын А.П. — докт. хим. наук, зав. лабораторией химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

комплекса для эффективного гидролиза растительной биомассы разных видов во многом определяется составом входящих в тот или иной вид биомассы полисахаридов.

Клеточная стенка растений — высокоорганизованная структура, состоящая из целлюлозы, гемицеллюлоз, пектиновых веществ и лигнина. Основной полисахарид — целлюлоза (30—50 %). Гемицеллюлозы, доминирующий компонент которых представлен ксиланом, составляют значительную часть клеточной стенки растений (содержание арабиноксилана для однолетних растений — 20—40 % полисахаридов клеточной стенки, ацетилметилглюкуронооксиана для лиственных пород деревьев — 20—35 %, арабинометилглюкуронооксиана для хвойных пород — 10—15 %).

Нами было показано, что мутантный штамм низшего гриба *Penicillium verruculosum* является продуцентом секретируемого комплекса целлюлаз (включающего основные ферменты гидролиза целлюлозы — целлобиогидролазы и эндоглюканызы), способного к высокоэффективному гидролизу целлюлозы [1—5]. Однако в ферментном комплексе, продуцируемом этим грибом, недостаточно высок для гидролиза богатой ксиланами биомассы уровень ксиланазной активности [6]. Поэтому получение повышенно ксиланолитически активных и содержащих гомологичные или гетерологичные гены ксиланазы и маннаназы биокатализаторов на основе штамма *P. verruculosum* представляется актуальной задачей.

Мы установили, что гриб *P. canescens* является продуцентом эндо- β -1,4-ксиланазы (КФ 3.2.1.8, мол.масса 31 кДа, в дальнейшем — Ксил-31), высоко активной по отношению к глюкуронооксиану и арабиноксилану, а также проявляющей максимальную активность и стабильность в оптимальных условиях действия карбогидразного комплекса штамма *P. verruculosum* (50—55 °С, pH4,5—5,5 [7]). Ген Ксил-31 был клонирован ранее [8].

Целью работы являлось создание биокатализаторов с использованием рекомбинантных штаммов *P. verruculosum* с увеличенной гетерологичной экспрессией эндо- β -1,4-ксиланазы *P. canescens*, анализ свойств новых ферментных препаратов, а также изучение осахаривающей способности этих препаратов при гидролизе растительного сырья — измельченной осиновой и обессмоленной сосновой древесины — отходов лесной и деревообрабатывающей промышленности.

Материалы и методы исследования

Штаммы микроорганизмов. *P. verruculosum* 221 — исходный штамм, продуцент целлюлазного комплекса; *P. verruculosum* 537 (niaD⁻) — мутант с дефектом в гене niaD, кодирующим фермент нитратредуктазу, реципиентный штамм для плазмидной трансформации; штамм *P. canescens* F178 — используется для выделения геномной ДНК — матрицы для амплификации гена Ксил-31.

Получение плазмидных конструкций и трансформация штамма-реципиента *P. verruculosum* 537. Нуклеотидная последовательность, соответствующая полноразмерному гену Ксил-31 *P. canescens* (xylA) была амплифицирована методом ПЦР, где в качестве матрицы использовалась геномная ДНК *P. canescens* F178, выделенная с помощью набора фирмы QIAGEN (США) по стандартным протоколам. Для амплификации последовательности использовали праймеры: XylPCASS-UpLIC: (CAAA CAGAAGCAACCGACACAATGGTTCAACTCAAGA CTGCT); XylPCASS-LowLIC: (GAGGAGAAGCCCG GTAAAGCGCATTTGGCGATAG).

ПЦР проводили на приборе «MyCycler» («Bio Rad», США) по следующему протоколу: 95 °С, 5 мин, 1 цикл; 95 °С, 1 мин 30 с, 55 °С, 1 мин 68 °С, 2 мин, 20 циклов; 68 °С, 10 мин, 4 °С, 30 мин. Полученный ПЦР-продукт был клонирован в вектор pUC-SВН1 (рис. 1, а) с использованием метода независимого лигирования [9]. Кратко, ПЦР продукт (~1,4 т.п.о.) был выделен из агарозного геля и очищен, используя набор реагентов фирмы QIAGEN. Далее ПЦР-продукт и линейризованный вектор pUC-SВН1 были обработаны Т4-ДНК полимеразой («Fermentas», США) в присутствии деоксиаденозинтрифосфата dATP («Fermentas») и деокситимидинтрифосфата dTTP («Fermentas»), соответственно. Обработанная вставка была лигирована в pUC-SВН1-вектор смешиванием 50 нг вектора и 150 нг вставки. Смесь инкубировали 30 мин при 22 °С после чего трансформировали в клетки *E.coli* МАСН1 (Invitrogene, США) по стандартному протоколу трансформации, описанному в лабораторных протоколах [10]. Так же была получена плазмида pPrСВН1-XylA (рис. 1, б). Отсутствие мутаций в гене ксиланазы было подтверждено секвенированием гена xylA по методу Сэнгера в обоих направлениях.

Трансформировали штамм-реципиент *P. verruculosum* 537 (niaD⁻) и получали протопласты в соответствии с модифицированной методикой для штамма *P. canescens* [11]. В качестве трансформиру-

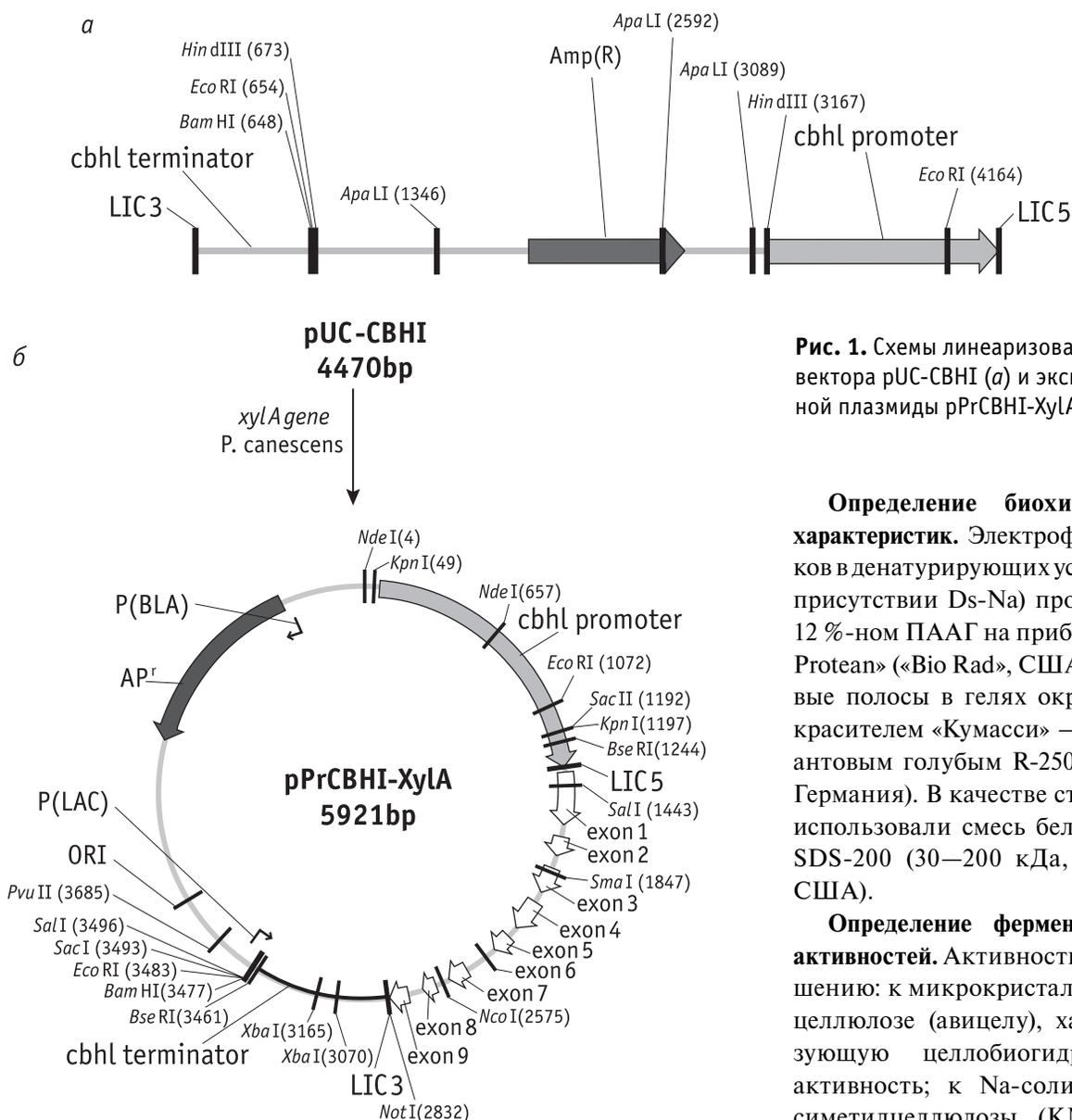


Рис. 1. Схемы линейризованного вектора pUC-CBH1 (а) и экспрессионной плазмиды pPrCBH1-XylA (б)

Определение биохимических характеристик. Электрофорез белков в денатурирующих условиях (в присутствии Ds-Na) проводили в 12 %-ном ПААГ на приборе «Mini Protean» («Bio Rad», США). Белковые полосы в гелях окрашивали красителем «Кумасси» — бриллиантовым голубым R-250 («Ferak», Германия). В качестве стандартов использовали смесь белков MW-SDS-200 (30—200 кДа, «Sigma», США).

Определение ферментативных активностей. Активность по отношению: к микрокристаллической целлюлозе (авицелу), характеризующую целлобиогидролазную активность; к Na-соли карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), характеризующую активность

юшей использовали плазмиду pSTA10, несущую ген нитратредуктазы, обеспечивающий комплементацию дефектного гена *niaD* в реципиентном штамме, что позволяет отбирать трансформанты на среде с нитратом натрия.

Ферментные препараты. Были использованы сухие препараты ферментов, полученные лиофильным высушиванием культуральных жидкостей исходного штамма *P. verruculosum* (PV-255) и рекомбинантных штаммов с гетерологичным геном ксиланазы *P. canescens* Ксил-31 (PV-1, PV-2, PV-3, PV-4, PV-5, PV-6, PV-7 и PV-8), выращенных в колбах на среде с пшеничными отрубями. Препараты получены в ИБФМ РАН (Пушино).

эндоглюканаза; к глюкуроноксилану березы, характеризующую ксиланазную активность, определяли при 50 °С и рН5 по начальной скорости образования восстанавливающих сахаров (ВС), концентрацию ВС определяли методом Шомоди—Нельсона [12]. Концентрация полисахаридного субстрата в реакционной смеси составляла 5 г/л.

Активность ферментов по отношению к *n*-нитрофенил-β-D-глюкопиранозиду (ПНФГ) определяли по начальной скорости образования *n*-нитрофенола (ПНФ) по методике [13]. 0,05 М раствор субстрата в 0,1 М Na-ацетатном буфере, рН, инкубировали с ферментом при 40 °С в течение 10 мин. Реакцию останавливали, добавляя 1 М раствор Na₂CO₃. Обра-

зовавшийся в растворе ПНФ определяли спектрофотометрически при длине волны 400 нм, используя коэффициент молярного поглощения.

Целлюлазную активность определяли, инкубируя 2,5 мМ раствор целлюлозы с ферментом и отбирая пробы на глюкозу через 5, 10 и 15 мин. Концентрацию глюкозы определяли глюкозооксидазно-пероксидазным методом [14].

Активность ферментов выражали в международных единицах (1 м.е. соответствует образованию 1 мкмоль продукта за 1 мин при действии ферментов на соответствующий субстрат).

Содержание белка в пробах определяли по методу Лоури, используя в качестве стандарта БСА.

Растительные субстраты. Были использованы: измельченные до 1–3-мкм частиц обессмоленная сосновая древесина, осиновая древесина и багасса (в ОАО «ГосНИИ биосинтеза белковых веществ» на планетарной мельнице-активаторе типа АГО-2С).

Гидролиз растительных субстратов. Эксперимент вели 2 сут. в термостатируемой при 50 °С ячейке, помещенной на качалку (thermo shaker) «INNOVA 40». Концентрация субстрата в реакционной смеси составляла 100 г/л (в пересчете на сухое вещество), реакцию проводили в 0,1 М ацетатном буфере, при перемешивании 250 об./мин. Ферментный препарат добавляли в пересчете на белок (5 мг белка на 1 г сухого вещества субстрата). Конечный объем реакционной смеси составил 20 мл. В реакционную смесь добавляли также целлюлазный ферментный препарат F10 из расчета 40 ед. целлюлазной активности на 1 г сухого субстрата. Контрольным служил эксперимент, в котором вместо раствора ферментных препаратов добавляли в реакционную смесь соответствующее количество буферного раствора.

Реакционная ячейка представляла пластиковый сосуд с крышкой объемом 50 мл, для дополнительного перемешивания реакционной смеси в ячейку помещали металлический цилиндр ($d = 7$ мм, $h = 10$ мм) из коррозионностойкой стали.

Через определенное время (3, 12 и 24 ч) из реакционной смеси отбирали 0,5 мл пробы, центрифугировали 3 мин при 10000 об./мин и измеряли в супернатанте концентрацию ВС (методом Шомоди–Нельсона [12]) и глюкозы (глюкозооксидазно-пероксидазным методом [14]).

Анализ состава ферментных препаратов. Для фракционирования ферментных препаратов использовали хроматографическую систему FPLC, колонки и носители фирмы «Pharmacia» (Швеция),

для подготовки образцов, а также для их обессоливания и замены буфера — систему низкого давления «Econo-System» фирмы «Bio Rad». Ферментный препарат обессоливали на колонке с акрилексом П2 фирмы «Reanal» (Венгрия) в 20 мМ буфере пиперазин-НСl, pH = 5,5. Далее проводили анионообменную хроматографию на колонке с носителем «Source 15Q». Образец наносили в стартовом буфере Bis-Tris/НСl при pH = 6,8; связавшиеся белки элюировали градиентом концентрации NaCl. Несвязавшиеся с «Source 15Q» белки подвергали фракционированию с помощью гидрофобной хроматографии на колонке «Source 15ISO»; элюировали белки при начальной концентрации сульфата аммония 1,4 М в линейном ниспадающем градиенте (50 мМ NaAc, pH 5,0). В полученных в ходе элюирования фракциях определяли авицел-, КМЦ-, ксилан- и β-глюкозидазную активности, а также содержание белка.

Результаты и их обсуждение

Трансформация штамма *P. verruculosum* 537 и выбор препаратов для осахаривания. На первом этапе ген ксиланазы гриба *P. canescense* был клонирован в вектор, содержащий регуляторные элементы — промотор и терминатор гена целлюбогидролазы I, наиболее хорошо экспрессирующегося фермента в клетках гриба *P. verruculosum*. Так была получена целевая плазмида pPrCBNI-Xyl_PCA, которая трансформировалась в протопласты реципиентного штамма *P. verruculosum* 537 совместно с плазмидой pSTA10 в соотношении 10:1, мкг. Эффективность трансформации составляла 20–40 клонов на 1 мкг целевой ДНК, что соответствовало частоте трансформации грибов рода *Penicillium* [11].

Стабильные трансформанты выращивали 6 сут. в колбах на жидкой ферментационной среде, затем определяли в образцах культуральной жидкости авицел-, КМЦ-, β-глюкозид- и ксиланазную активности (данные не представлены). В результате первичного скрининга были отобраны восемь клонов, с наибольшей (по сравнению с контрольной) ксиланазной активностью и, кроме того, обладающих целлюлолитической активностью разных видов.

Отобранные клоны, а также исходный штамм *P. verruculosum* 221 были использованы для сухих ферментных препаратов. При ДДС-Na-ПААГ-электрофорезе сухих препаратов рекомбинантных штаммов *P. verruculosum* в области 30 ± 2 кДа наблюдали полосу (на рис. 2 обозначена стрелкой), соответствующую

по молекулярной массе Ксил-31 и отсутствующую в исходном штамме *P. verruculosum* 221. Активности ферментных препаратов по отношению к разным субстратам приведены в табл. 1. Анализ электрофоретического разделения ферментных препаратов и их активность позволяет выявить две группы препаратов: первая — препараты PV-1, PV-2, PV-3 и PV-5, в которых преобладает Ксил-31 (мажорная полоса в области 30 ± 2 кДа, соответствующая Ксил-31, относительно высокая ксиланазная активность), при этом экспрессия ферментов целлюлитического комплекса снижена (уменьшение интенсивности полос в области 45–70 кДа, соответствующих целлобиогидролазам и эндоглюканазам *P. verruculosum*, относительно небольшие значения целлюлолитической активности разных видов); вторая — препараты PV-4, PV-6, PV-7 и PV-8 — также характеризуется экс-

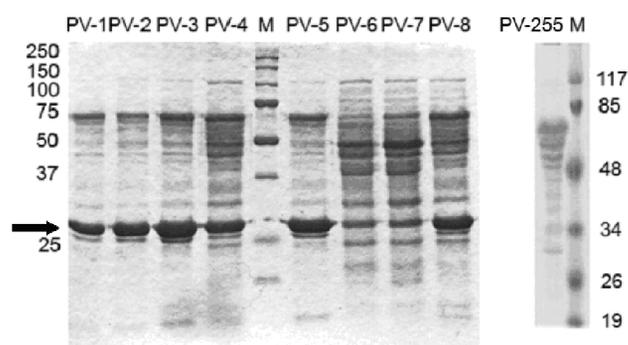


Рис. 2. Данные ДДС-На-ПААГ-электрофореза рекомбинантных ферментных препаратов (PV-1 – PV-8) и исходного штамма *P. verruculosum* 537 (PV-255); стандартный маркер для ДДС-На-ПААГ-электрофореза (M)

прессией Ксил-31 (но уменьшенной по сравнению с препаратами 1-й группы), при этом экспрессия ферментов целлюлитического комплекса по сравнению с 1-й группой увеличена.

Состав сухих ферментных препаратов. Было проведено двухстадийное аналитическое фракционирование полученных сухих препаратов PV-3 (препарат из 1-й группы), PV-4 (препарат из 2-й группы) и *P. verruculosum* 221 (исходный препарат). На первой стадии использовали анионообменную хроматографию на колонке «Source 15Q», на второй — несвязавшиеся на колонке «Source 15Q» белки разделяли с помощью гидрофобной хроматографии на колонке «Source 15ISO». Для всех препаратов фракционированию подвергали одинаковое количество белка (10 мг). В полученных фракциях определяли авицел-, КМЦ-, ксилан- и β -глюкозидазную активности, а также содержание белка. Зная общую целевую активность соответствующей фракции и общее содержание в ней белка, а также учитывая удельную активность соответствующих целевых ферментов (гомогенных целлобиогидролаз, эндоглюканаз, β -глюкозидазы, ксиланаз [6]), рассчитывали содержание соответствующего целевого фермента в общем пуле секретируемого белка. Отметим, что удельная активность гомогенной Ксил-31 *P. canescense* (31 кДа) составила 18 ед./мг белка [7].

В табл. 2 приведено компонентное содержание ферментных препаратов. В PV-3 наименьшее содержание целлобиогидролаз (38 % от общего пула белка) и эндоглюканаз (6 %) среди проанализированных, но наибольшее содержание Ксил-31 (50 %), в PV-4 увеличенное по сравнению с PV-3 содержание целлобиогидролаз и эндоглюканаз (47 и 10 % соответ-

Таблица 1

Удельная активность сухих ферментных препаратов, ед./мг белка

Препарат	Белок, мг/г	Авицелаза	КМЦ-аза	β -глюкозидаза	Ксиланаз
PV-1	336	0,20	2,3	0,5	48,6
PV-2	298	0,20	2,5	0,5	69,6
PV-3	441	0,20	2,2	0,6	60,1
PV-4	516	0,25	4,2	3,3	43,8
PV-5	395	0,10	2,1	0,5	54,5
PV-6	661	0,10	3,9	3,1	22,5
PV-7	737	0,10	3,6	2,7	24,6
PV-8	619	0,10	3,7	2,3	40,3
PV-255 (контроль)	847	0,30	13,0	1,1	12,9

Таблица 2

Содержания ферментов в сухих ферментных препаратах (по данным FPLC-фракционирования), % от общего содержания белка

Препарат	Ферменты					
	целлобио- гидролазы	эндоглю- люканазы	β -глюко- зидазы	ксилаказы (гомологичные)	ксил-31 (гетерологичного)	др.
PV-3	38	6	1	2	50	3
PV-4	47	10	3	3	17	20
PV-255 (контроль)	60	15	2	1	–	22

венно), содержание Ксил-31 составило 17 %, наконец в исходном препарате PV-255 содержалось 60 % целлобиогидролаз и 15 % эндоглюканаз. Отметим, что содержание собственных ксиланаз в PV-3, PV-4 и PV-255 составило 2, 3 и 1 %, β -глюкозидазы — 1, 3 и 2 % соответственно. Полученные с помощью FPLC-фракционирования данные по составу ферментных препаратов коррелируют с данными табл. 1, отражающей активности ферментных препаратов по отношению к разным субстратам: препараты с увеличенным содержанием ксиланазы имеют увеличенную ксиланазную активность, с увеличенным содержанием целлобиогидролаз — увеличенную авицеллазную активность, с увеличенным содержанием эндоглюканаз — увеличенную КМЦ-азную активность.

Осахаривающая способность ферментных препаратов. Для сравнения гидролитической активности ферментных препаратов по отношению к разным видам растительных субстратов проводили гидролиз в присутствии целлобиазного ферментного препарата F10 (40 ед. целлобиазной активности на 1 г сухой массы субстрата) измельченных багассы, осиновой и сосновой древесины. Дозировка препаратов в реакционной смеси — 5 мг белка на 1 г сухой массы субстрата.

В качестве критерия осахаривающей способности препаратов принимали выход *BC* и глюкозы через 24 ч после начала гидролиза. Результаты осахаривания измельченных багассы, осины и сосны представлены на рис. 3, *a–в*. Очевидно, что препараты 2-й группы (PV-4, PV-6, PV-7, PV-8) по осахаривающей способности превосходят препараты 1-й группы (PV-1, PV-2, PV-3 и PV-5), а также превосходят и контрольный препарат PV-255 (отметим, что препараты 1-й группы по осахаривающей способности уступают контрольному препарату).

Наилучшей осахаривающей способностью обладал препарат PV-4. Выход *BC* за 24 ч гидролиза измельченной багассы для него составил 37,7 г/л, глюкозы — 28,3 г/л, что на 10 и 17 % соответственно больше по сравнению с контрольным препаратом PV-255. Выход *BC* за 24 ч гидролиза измельченной осины для PV-4 составил 37,1 г/л, глюкозы — 27,9 г/л, что на 20 и 18 % соответственно больше по сравнению с контрольным препаратом. Выход *BC* за 24 ч гидролиза измельченной сосны для PV-4 составил 48,6, глюкозы — 37,7 г/л, что на 14 и 14 % соответственно больше по сравнению с контрольным.

Сопоставление данных по составу ферментных препаратов и значений их активностей позволяет объяснить преимущество препаратов 2-й группы (и, в частности, препарата PV-4) по сравнению с препаратами 1-й группы. Привнесение в препараты 2-й группы гетерологичной ксиланазы увеличило их ксиланазную активность, но в существенно меньшей степени затронуло собственный целлюлолитический комплекс гриба *P. verruculosum* и сохранило высокую целлюлазную активность (в первую очередь следует отметить незначительное по сравнению с исходным контрольным препаратом уменьшение содержания целлобиогидролаз). Уменьшение осахаривающей способности препаратов 1-й группы происходит в результате значительного понижения уровня экспрессии целлобиогидролаз и эндоглюканаз.

Отметим, что использованные измельченные растительные субстраты по реакционной способности можно расположить в порядке: сосна > багасса > осина.

Таким образом, в результате проведенных исследований нами были получены рекомбинантные штаммы гриба *P. verruculosum*, продуцирующие гетерологичную ксиланазу Ксил-31 *P. canescense*. С использованием этих штаммов удалось получить

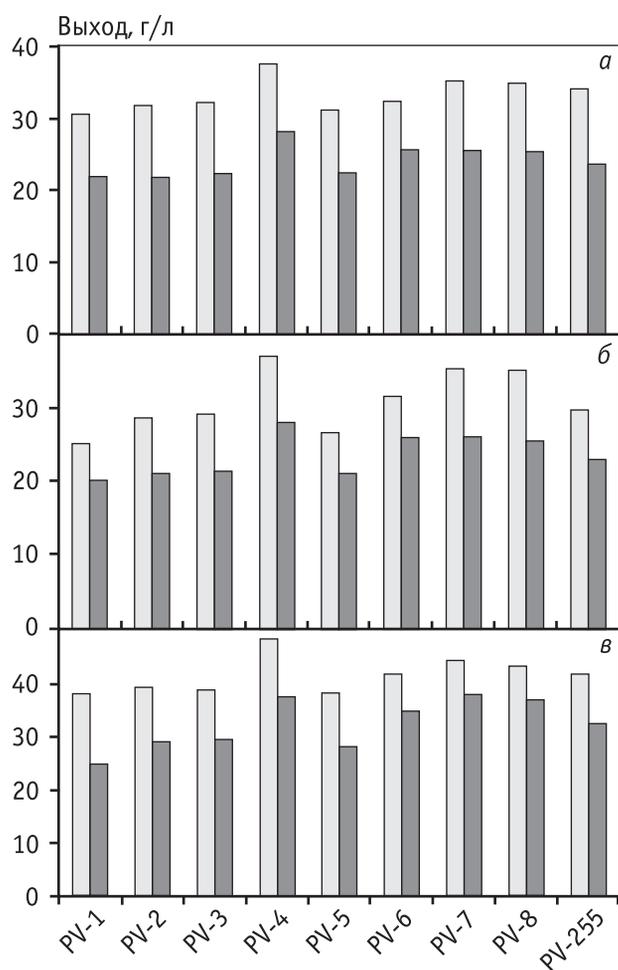


Рис. 3. Выход ВС (□) и глюкозы (■) при гидролизе измельченной багассы (а), осины (б), сосны (в)

Условия: 50 °С, pH = 5, перемешивание – 250 колебаний в минуту, [S] = 100 г/л (сухая масса), время гидролиза 24 ч. Дозировка ферментных препаратов по белку – 5 мг/г сухого субстрата, в реакцию смесь добавлена целлюбиаза – 40 ед. на 1 г сухого субстрата

ферментные препараты с увеличенной ксиланазой активностью при сохранении в значительной мере целлюлазной активности, что привело к общему увеличению осаживающей способности растительного сырья по сравнению с контрольным препаратом (полученным при использовании исходного штамма *P. verruculosum*).

Заключение

Методами генетической инженерии были получены ферментные препараты—биокатализаторы для гидролиза отходов реального растительного сырья лесопильной и деревообрабатывающей промышлен-

ности. Уникальность разрабатываемой продукции состоит в получении биокатализаторов с заранее заданными свойствами, что значительно удешевляет ферментный препарат, исключая стадию смешивания отдельных компонентов карбогидразного комплекса для гидролиза растительного сырья—осиновой и сосновой древесины.

В октябре 2008 г. «Discovery Research Group» завершено исследование рынка лесозаготовки и лесопереработки в России. Ежегодный объем мирового производства лесопромышленной продукции составляет более 370 млрд. долл. США, 3 % этого объема приходится на долю России (10 млрд. долл.) По оценке ряда специалистов, общий запас древесины в России составляет порядка 82 млрд. м³ (более 22 % лесов планеты), в том числе более 58 млрд. м³ хвойных пород. Из общего объема заготавливаемой в России древесины 28–30 % в 2007 г. было экспортировано, что эквивалентно 50 млн м³. Причем в структуре экспорта древесины, по данным аналитиков, высокопереработанная древесина составляет около 20 %, остальное — пило- и круглые лесоматериалы.

В последнее время российские власти заинтересовались стимулированием глубокой переработки древесины на территории России, стремясь сократить экспорт леса-кругляка. Именно для этого были введены экспортные пошлины на необработанную древесину, что привело к накоплению ЦСМ внутри страны. Вопрос переработки растительного сырья в полезные продукты стоит особенно остро. Существует ряд целевых государственных программ, финансирующих как создание технологической платформы биоконверсии ЦСМ в целом, так и внедрение современных отечественных научных разработок на разных стадиях утилизации растительного сырья. Отметим, что использование ферментных препаратов, полученных в результате нашей работы, удешевит технологический процесс переработки растительного сырья и увеличит выход полезных продуктов.

Данная работа была выполнена при частичной финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (2009–2013 гг.) и программы ПНР-5.

Литература

1. Castellanos O. F., Sinitsyn A. P., Vlasenko E. Yu. Comparative evaluation of hydrolytic efficiency toward microcrystal-

- line cellulose of *Penicillium* and *Trichoderma* cellulases // *Bioresource Technol.* 1995. Vol. 52. P. 119.
2. Скомаровский А.А., Гусаков А.В., Окунев О.Н. и др. Гидролитическая способность ферментных препаратов из грибов родов *Penicillium* и *Trichoderma* // Прикл. биохимия и микробиология. 2005. Т. 41. № 2. С. 210.
 3. Скомаровский А.А., Марков А.В., Гусаков А.В. и др. Новые целлюлазы для высокоэффективного гидролиза лигноцеллюлозной биомассы // Прикл. биохимия и микробиология. 2006. Т. 42. № 6. С. 674.
 4. Berlin A., Gilkes N., Kilburn D. et al. Evaluation of novel fungal cellulases for ability to hydrolyze softwood substrates-evidence for the role of accessory enzymes // *Enzyme Microb. Technol.* 2005. Vol. 37. P. 175.
 5. Kurabi A., Berlin A., Gilkes N. et al. Enzymatic hydrolysis of steam-exploded and ethanol organosolv-pretreated Douglas fir by novel and commercial funded celluloses // *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2005. Vol. 121–124. P. 219
 6. Скомаровский А.А. Компонентный состав и гидролитическая способность ферментного комплекса *Penicillium verruculosum*: Автореф. канд. дис... канд. хим. наук, М.: МГУ, 2006.
 7. Синицына О.А., Гусаков А.В., Окунев О.Н. и др. Рекомбинантная эндо- β -1,4-ксилаза *Penicillium canescens* // *Биохимия* 2003. Т. 68. Вып. 1. С. 1631.
 8. Пат. 2288267 (РФ). 2006.
 9. Aslanidis C., de Jong J.P. // *Nucl. Acids Research.* 1990. Vol. 18. P. 6069.
 10. Sambrook J., Russell D. 3rd ed. (2001) *Molecular Cloning, A Laboratory Manual*, Cold Spring Harbor Laboratory Press.
 11. Aleksenko A.Y., Makarova N.A., Nikolaev I.V., Clutterbuck A.J. // *Curr. Genet.* 1995. Vol. 28. P. 474.
 12. Синицын А.П., Черноглазов В.М., Гусаков А.В. // Методы исследования и свойства целлюлолитических ферментов. М.: ВИНТИ, 1990. Т. 25. С. 30.
 13. Короткова О.Г., Семенова М.В., Морозова В.В. и др. Выделение и свойства грибных β -глюкозидаз // *Биохимия*, 2009. Т. 74. Вып. 5. С. 699.
 14. Березин К.В., Рабинович М.Л., Синицын А.П. // *Биохимия*. 1977. Т. 42. № 9. С. 1631.

УДК 663.1 + 547.262 + 547.264

БИОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ИММОБИЛИЗОВАННЫХ КЛЕТОК МИКРООРГАНИЗМОВ В ПРОЦЕССАХ ПОЛУЧЕНИЯ БИОЭТАНОЛА И БИОБУТАНОЛА

© 2010 г. Е.Н. Ефременко^{1,2},
Н.А. Степанов^{1,2},
А.Б. Никольская²,
О.В. Сенько¹, О.В. Спиричева¹,
С.Д. Варфоломеев^{1,2}

¹ Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

² Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва

Введение

Иммобилизация клеток микроорганизмов означает любое ограничение свободы перемещения их в пространстве, достигаемое применением разных носителей для клеток. Иммобилизация позволяет создавать и поддерживать высокие концентрации клеток в реакционных средах при биотехнологических процессах, повышать их скорости, а также

стабильность функционирования клеток, многократно и продолжительно использовать их, переходить к организации непрерывных технологических процессов [1]. Применение биокатализаторов иммобилизованных форм клеток микроорганизмов в разных процессах получения биотоплив — инновационный подход к решению задач по интенсифика-

ции и повышению экономической и экологической привлекательности уже существующих производств [2]. Известно, что стабильность действия гетерогенных биокатализаторов на основе иммобилизованных клеток микроорганизмов (бактерий, дрожжей и мицелиальных грибов) сохраняется и после их длительного хранения [3].

Огромные природные запасы возобновляемого органического сырья, содержащего целлюлозу, а также большие объемы отходов сельского хозяйства и промышленности создают предпосылки для разработки и использования технологий получения биотоплив на их основе. Известно, что обязательная физико-химическая предобработка целлюлозосодержащего сырья (ЦСС) приводит к тому, что в получаемых средах содержится фурфурол, фенольные производные, танины, уксусная кислота, терпены и другие вещества [4], ингибирующие каталитическую активность суспензионных клеток дрожжей и снижающие продуктивность получения этанола в целом. В этой связи интерес к использованию биокатализаторов на основе иммобилизованных клеток дрожжей, обладающих повышенной резистентностью к воздействию негативных факторов, крайне высок [5–8].

Известно, что дрожжи, традиционно используемые для конверсии в этанол моносахаридов, содержащихся в гидролизатах разного ЦСС, не способны превращать в целевой продукт пентозы (ксилозу и арабинозу), часто присутствующие в больших концентрациях (до 20 г/л) в обрабатываемых клетками средах. Показано, что для конверсии в этанол пентоз наряду с моносахаридами могут применяться мицелиальные грибы родов *Aspergillus*, *Mucor* и *Rhizopus*,

однако известно, что они крайне чувствительны к накапливаемому в среде этанолу [9, 10], и его концентрация 45 г/л вызывает практически полное ингибирование ферментационного процесса.

В настоящее время бутанол производится из нефти гидролизом галогеналканов или гидролизом и гидратацией алкенов. Однако, в связи с растущим интересом к биотопливам из возобновляемых источников энергии, большой интерес представляет производство бутанола биотехнологическим способом. Ферментация сахаров клетками рода *Clostridium* с образованием смеси растворителей «ацетон–бутанол–этанол» (АБЭ) известна давно, но ее промышленная реализация лимитирована тем, что концентрация 1–2 % бутанола, накапливающегося в среде, существенно ингибирует метаболизм клеток [11, 12]. В этой связи большой интерес представляет использование продуцирующих бутанол клеток в иммобилизованном виде, обеспечивающем их высокую стабильность к целевому продукту [13, 14].

В работе исследовалась возможность использования нового биокатализатора на основе клеток дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* ph.v. *bayanus*, иммобилизованных в криогель поливинилового спирта (ПВС) [15], для получения этанола из ферментативно обработанных отходов сельского хозяйства и промышленности. Для сравнения в аналогичных условиях процесс получения целевого метаболита проводился с использованием свободных клеток той же культуры. Также исследовалась эффективность применения нового биокатализатора, разработанного на основе клеток мицелиальных грибов, иммобилизованных в криогель ПВС [16], для получения этанола из ферментализатов ЦСС в сравнении со свободными клетками тех же культур. Кроме того, изучалось влияние иммобилизации клеток *Clostridium acetobutylicum* в криогель ПВС на продуктивность их по биобутанолу.

Выбор криогеля ПВС в работе для создания биокатализаторов был не случайным, и продиктован тем, что именно этот носитель оказался одним из лучших для иммобилизации клеток микроорганизмов, успешно использованных в разнообразных биотехнологических процессах [17–21].

Материалы и методы

Использовались мицелиальные грибы *Mucor circinelloides* ВП 4-26 un 20, *Rhizopus oryzae* NNRL-395, *Fusarium oxysporum* 11 dn1, *Aspergillus terreus* ю4a1, ко-

Ефременко Е.Н. – докт. биол. наук, вед. науч. сотрудник кафедры химической энзимологии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова (119991, Москва, Ленинские горы, 1/11). Тел.: (495) 939-31-70. E-mail: elena_efremenko@list.ru.

Варфоломеев С.Д. – докт. хим. наук, профессор, член-корр. РАН, директор Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН (119334, г. Москва, ул. Косыгина, 4). Тел.: (499) 137-64-20; (495) 939-35-89. E-mail: sdvarf@sky.chph.ras.ru.

Степанов Н.А. – канд. тех. наук, мл. науч. сотрудник кафедры химической энзимологии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Тел.: (495) 939-31-70. E-mail: baltazar8181@mail.ru.

Сенко О.В. – мл. науч. сотрудник той же кафедры. Тел.: (495) 939-31-70. E-mail: senko@enzyme.chem.msu.ru.

Никольская А.Б. – аспирант Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН. Тел.: (495) 939-31-70. E-mail: anickolskaya@mail.ru.

Спиричева О.В. – канд. хим. наук, мл. науч. сотрудник кафедры химической энзимологии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Тел.: (495) 939-31-70. E-mail: olga-still@mail.ru.

торые поддерживались на агаризованной среде состава: глюкоза — 20 г/л, $MgSO_4$ — 0,2 г/л, $CaCO_3$ — 0,2 г/л, картофель — 200 г, агар — 20 г/л (рН 6,8). Для наращивания спор грибную культуру высевали на чашки Петри и матрацы с агаризованной средой. После образования спор чашки Петри и матрацы хранили при +4 °С.

Клетки дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* ph.v. *bayanus* (Zymasil Killer) (АЕВ-group) хранили при 4—8 °С на агаризованной полусинтетической среде. Для накопления дрожжевой биомассы использовали жидкую питательную среду состава, г/л: глюкоза — 10; дрожжевой экстракт — 2,0; NaCl — 0,5; KH_2PO_4 — 2,5; $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ — 0,5; $(NH_4)_2SO_4$ — 2,0.

Культивировали клетки дрожжей при 26 °С в аэробных условиях строго до конца логарифмической фазы роста при постоянном перемешивании (180 об/мин) на термостатируемой качалке (IRC-1-U фирмы «Adolf Kunner G Apparaebau», Швейцария). Полученную дрожжевую биомассу отделяли при 10000 об/мин в течение 10 мин (центрифуга «Beckman 2-21», США) и затем использовали для иммобилизации в криогель ПВС.

Для получения биобутанола использовались строгие анаэробные клетки штамма *Clostridium acetobutylicum* В-1787. Накопление биомассы клеток *C. acetobutylicum* для их иммобилизации в криогель ПВС, а также культивирование иммобилизованных клеток проводилось в анаэробных условиях при 37 °С в среде состава, г/л: пептон (триптон) — 10; дрожжевой экстракт — 5; глюкоза — 25.

Иммобилизация клеток мицелиальных грибов, дрожжей и бактерий в криогель ПВС проводилась согласно ранее разработанным способам, соответствующим разным типам клеток [15, 16, 21]: рН в экспериментах контролировали потенциометрически рН-метром модели РВЛ, Швейцария).

Концентрацию сахаров в разных средах определяли методом жидкостной хроматографии при высоком давлении (хроматограф «Agilent 1100» с амперометрическим детектором, США), используя анионообменную колонку «Dionex Carborak PA-20». Раствор 7,5-мМ NaOH применялся в качестве элюента. Для определения концентрации глюкозы в среде использовали глюкозидазный метод с применением стандартного реагента фирмы «Импакт» (Россия).

Концентрацию этанола и бутанола определяли методом газовой хроматографии на хроматографе «Кристалюкс 4000 М» с пламенно-ионизационным

детектором (ПИД). В качестве газа-носителя использовали азот. Температура термостата-колонок 190 °С, детектора и испарителя 240 и 260 °С соответственно.

Результаты и обсуждение

Биокатализатор на основе иммобилизованных клеток дрожжей для получения биоэтанола. Изучалась возможность конверсии сахаров, содержащихся в отходах промышленности и сельского хозяйства после их ферментативной предобработки, для получения этанола (табл. 1). При сбраживании аналогичных субстратов, например, тростникового жома, пшеничной соломы и бумажных отходов, зарубежными специалистами отмечался 50—80 % выход этанола для свободных клеток дрожжей [22—24], что значительно меньше достигнутого в этом исследовании при использовании как свободных, так и иммобилизованных клеток. Аналогичной информации в отношении иммобилизованных клеток дрожжей в литературе по конверсии исследованных субстратов обнаружено не было, а это значит, что данные виды сырья впервые были обработаны подобным биокатализатором.

Было показано, что во всех протестированных

Таблица 1
Концентрация, г/л, (числитель) и выход, %, (знаменатель) этанола от теоретически возможного уровня в результате конверсии моносахаридов, содержащихся в ферментализатах отходов сельского хозяйства и промышленности, иммобилизованными в криогель ПВС (А) и свободными клетками дрожжей *S. bayanus* (Б)

Субстрат	$C_{\text{исх. субстр.}}$ г сух. в-ва/л	$T_{\text{процесс.}}$ °С	Этанол	
			А	Б
Отходы переработки сои	265	24	53,7/90,3	50,5/85,0
Тростниковый жом	50	90	9,0/95,1	8,7/92,0
Пергамент	50	90	10,8/94,9	10,3/91,9
Пшеничная солома	50	90	11,7/92,6	11,1/87,8
Свекловичный жом	50	96	15,0/82,9	8,2/45,3
Кукурузная кочерыжка	50	24	8,6/98,3	7,6/87,4

Таблица 2

Концентрации этанола, накапливающиеся в процессе конверсии различных сахаров (45 г/л) в этанол за 48 ч под действием свободных (числитель) и иммобилизованных (знаменатель) клеток гриба *Mucor circinelloides*

Сахара	Концентрация этанола, г/л	Сахара	Концентрация этанола, г/л
Арабиноза	1,9/7,2	Рафиноза	2,3/4,0
Галактоза	2,2/3,4	Рибоза	3,4/16,5
Глюкоза	4,0/16,0	Сахароза	2,8/4,1
Ксилоза	1,6/2,3	Фруктоза	6,4/14,3
Мальтоза	3,7/5,7	Целлобиоза	3,8/12,7

образцах ферментализатов сырья степень конверсии сахаров в этанол под действием иммобилизованных клеток дрожжей выше, чем в случае свободных клеток. При этом разработанный биокатализатор в виде иммобилизованных клеток успешно функционировал в разных средах, обеспечивая выход целевого продукта, превышающий 90 % (см. табл. 1).

Отметим, что отходы сои используются, в основном, для производства биодизельного топлива [25]. В литературе данных по использованию отходов, остающихся при переработке соевых бобов, для производства топливного этанола, не обнаружено. Таким образом, впервые было показано, что разработанный биокатализатор на основе иммобилизованных в криогель ПВС клеток дрожжей может успешно применяться для получения этанола из гидролизатов сои, остающихся в качестве отхода производства на заводах по производству пищевого соевого белка, при этом может быть получена концентрация этанола в 5–10 раз выше по сравнению с другими источниками сырья (табл. 1).

Несмотря на интенсивные исследования, которые ведутся во всем мире в поисках путей интенсификации производства этанола и снижения его себестоимости, только в очень узком перечне работ [26–29] обсуждается возможность промышленного использования иммобилизованных клеток в таких процессах, что связано с отсутствием практически значимых образцов биокатализаторов на современном мировом рынке. Более того, сегодня возможность использования иммобилизованных клеток дрожжей для получения этанола обсуждается более в отношении крахмалосодержащего сырья [26–28, 30] и лактозосодержащих отходов [29, 31], а не ЦСС, поскольку последний источник сахаров считается трудно обрабатываемым и содержащим большее количество веществ, способных негативно воздей-

ствовать на клетки. В этой связи разработанный и исследованный биокатализатор на основе иммобилизованных клеток дрожжей может представлять большой практический интерес.

Биокатализатор на основе иммобилизованных клеток мицелиальных грибов для получения биоэтанола. Первоначально была исследована возможность применения клеток мицелиальных грибов, иммобилизованных в криогель ПВС, в процессах трансформации сахаров в этанол. Сравнительный анализ эффективности функционирования свободных клеток и биокатализатора на основе иммобилизованных клеток мицелиального гриба *Mucor circinelloides* в процессе конверсии сахаров в этанол показал, что концентрация накапливающегося целевого продукта при использовании иммобилизованных клеток за одно и то же время в 1,4–4,8 раз выше (табл. 2), чем при использовании свободных клеток. Была установлена возможность многократного задействования одних и тех же иммобилизованных клеток грибов для сбраживания разных индивидуальных сахаров в периодическом режиме, при этом продуктивность биокатализаторов не изменялась, по крайней мере, пять рабочих циклов (по 24 ч).

Исследовалась возможность применения биокатализаторов на основе иммобилизованных клеток мице-

Таблица 3

Концентрация, г/л, основных моносахаридов в ферментализатах образцов ЦСС

ЦСС	Глюкоза	Арабиноза	Ксилоза
Пшеничная солома	24,0	–	5,2
Пергамент	23,0	–	4,2
Свекловичный жом	13,0	10,4	0,2
Тростниковый жом	18,5	2,9	6,1

Таблица 4

Использование свободных (числитель) и иммобилизованных (знаменатель) в криогель ПВС клеток мицелиальных грибов для получения этанола из ферментативно предобработанных образцов ЦСС

ЦСС, мицелиальный гриб	Глюкоза*, г/л	Этанол	
		С, г/л	Выход, % от теор. возм.
Тростниковый жом, <i>Mucor circinelloides</i>	18,5	3,9/11,0	41,5/117,0
Пшеничная солома, <i>Mucor circinelloides</i>	24	0,4/9,0	3,2/73,5
Свекловичный жом, <i>Mucor circinelloides</i>	13	6,9/9,1	104,1/137,3
Пергамент, <i>Rhizopus oryzae</i>	23	1,4/9,1	11,9/77,6

* В среде после ферментативной переработки ЦСС.

лиальных грибов для конверсии сахаров в ферментализатах сельскохозяйственных отходов, состав которых указан в табл. 3. Было установлено, что в результате конверсии сахаров, присутствующих в исследуемых средах, под действием свободных и иммобилизованных клеток мицелиальных грибов накапливается этанол. В случае применения биокатализаторов на основе иммобилизованных клеток концентрация этанола до 22,5 раз (в зависимости от штамма и используемого исходного сырья) превышает результаты, полученные в тех же средах с использованием свободных клеток мицелиальных грибов (табл. 4).

Выходы этанола в средах, представляющих ферментализаты свекловичного и тростникового жома, рассчитанные по концентрации конвертируемой глюкозы, превысили 100 %-ный теоретически возможный уровень (см. табл. 4). Очевидно, что превышения ожидаемых концентраций этанола появились именно в этих средах за счет конверсии в этанол пентоз, преимущественно арабинозы, что согласуется с данными табл. 3.

Как и в случае с иммобилизованными клетками дрожжей (см. табл. 1), для биокатализаторов на основе разных иммобилизованных клеток мицелиальных грибов были проведены исследования конверсии отходов переработки сои в этанол (табл. 5). Исходный образец сырья содержал сахарозу, стахиозу, раффинозу, фруктозу и галактозу. Ввиду высокой вязкости исходных растворов для конверсии сахаров в этанол их разбавляли водой до конечной суммарной концентрации сахаров в среде 50 г/л перед внесением иммобилизованных клеток мицелиальных грибов.

Как и в других экспериментах, лучшие показатели конверсии сахаров в этанол были у биокатализатора, полученного на основе клеток *Mucor circinelloides*, обеспечивающего практически 90 %-ный

Таблица 5

Конверсия сахаров, содержащихся в отходах переработки сои в этанол под действием иммобилизованных клеток мицелиальных грибов в течение 96 ч

Иммобилизованные клетки мицелиальных грибов	Этанол, г/л
<i>Fusarium oxysporum</i>	9,3±0,5
<i>Mucor circinelloides</i>	23,4±1,0
<i>Aspergillus terreus</i>	10,9±0,3

выход целевого продукта в данной среде. Лучшими продуцентами биоэтанола при сравнении иммобилизованных клеток мицелиальных грибов и дрожжей следует признать последние, характеризующиеся более высокими скоростями продуцирования этанола, очевидно, вследствие повышенной их толерантности к негативным факторам, сопровождающим процесс, в частности, к накоплению целевого продукта и снижению рН среды в процессе ферментации. Однако мицелиальные грибы показали возможность использования гораздо более широкого спектра субстратов, которые могут быть конвертированы в этанол.

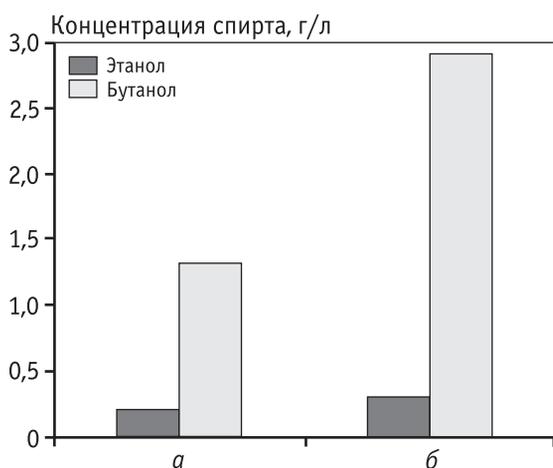
Биокатализатор на основе иммобилизованных клеток бактерий *Clostridium acetobutylicum* для получения биобутанола. Был разработан биокатализатор на основе водород-продуцирующих анаэробных клеток бактерий *Clostridium acetobutylicum*, иммобилизованных в криогель ПВС, концентрация влажной биомассы клеток в таком биокатализаторе 10 %, а концентрация криогеля ПВС— 15 %.

АБЭ-процесс с участием биокатализатора проводили в мини-реакторе, в котором отношение объема среды к объему газовой фазы составляло 2,0.

Анализ культуральной жидкости после 72 ч работы биокатализатора на основе иммобилизованных клеток *Clostridium acetobutylicum*, показал, что в среде содержатся, г/л: ацетон — 0,95; бутанол — 2,90; этанол — 0,23; ацетат — 0,66; масляная кислота — 3,00. Сравнение этих данных с теми же характеристиками среды, полученной в аналогичных условиях, но с использованием суспензионных клеток, позволило заключить, что иммобилизация клеток и их использование в АБЭ-процессе в выбранных условиях приводит к изменениям в составе культуральной жидкости. Так концентрация бутанола, накапливающаяся за трое суток в среде культивирования иммобилизованных клеток, была в 2,5 раза выше обнаруженной в среде со свободными клетками (рисунок). Это изменение отражалось на соотношении растворителей (ацетон:бутанол:этанол), накапливающихся в среде: почти 4:12:1 вместо 3:6:1, установленного для свободных клеток той же культуры. Определение остаточной концентрации глюкозы в среде с иммобилизованными и свободными клетками показало, что в случае иммобилизованных клеток ее потребление было выше на 35 %.

Ранее авторами статей, посвященных исследованию иммобилизованных клеток рода *Clostridium* [13, 14] подобных изменений в соотношении продуцируемых растворителей отмечено не было. Видимо, полученный результат обеспечивался выбранным носителем для клеток, а также условиями их иммобилизации и использования в АБЭ-процессе.

Была показана возможность многократного использования биокатализатора на основе иммо-



Накопление спиртов свободными (а) и иммобилизованными (б) клетками бактерий *Clostridium acetobutylicum* при одинаковых условиях их 72-ч культивирования (концентрация клеток в среде 43 г/л, 37 °С)

билизированных в криогель ПВС клеток *Clostridium acetobutylicum* для получения бутанола в периодических условиях функционирования мини-реакторов. При этом не менее, чем за пять рабочих циклов по 72 ч указанное соотношение растворителей в среде практически не изменялось.

Современное развитие производства бутанола идет по пути создания и применения в АБЭ-процессе новых генетически модифицированных штаммов клеток рода *Clostridium* [32, 33], обеспечивающих получение сред с измененным соотношением накапливающихся растворителей в сторону увеличения доли бутанола. В данной работе иммобилизация клеток позволила добиться аналогичного результата с использованием для получения бутанола уже хорошо изученной бактериальной культуры, повысив эффективность ее применения — увеличив выход целевого продукта без поиска и введения в процесс новых, в том числе рекомбинантных штаммов.

Заключение

Показана высокая эффективность получения биоэтанола из разнообразных отходов промышленности и сельского хозяйства (пшеничная солома, свекловичный и тростниковый жом, пергамент, кукурузная кочерыжка, соевые отходы) с использованием биокатализаторов на основе клеток дрожжей и мицелиальных грибов, иммобилизованных в криогель ПВС. Установлено, что иммобилизованные клетки мицелиальных грибов способны конвертировать в этанол более широкий спектр сахаров, присутствующих в обрабатываемых средах, чем дрожжи, традиционно используемые в этанольном брожении.

Для биокатализаторов, полученных на основе иммобилизованных клеток как дрожжей, так и мицелиальных грибов, в процессах получения этанола отмечены более высокие степени конверсии потребленных субстратов в целевой продукт и, соответственно, накопление более высоких концентраций этанола по сравнению со свободными клетками тех же микроорганизмов. Анализ результатов, полученных при исследовании дрожжей и мицелиальных грибов, позволил установить, что указанные тенденции в изменении характеристик процессов, проводимых с использованием иммобилизованных клеток, являются общими.

Установлено, что иммобилизация клеток, продуцирующих бутанол, позволяет устойчиво изменить соотношение между накапливающимися в среде

растворителями с увеличением доли бутанола, что может сделать промышленное получение этого целевого продукта биотехнологическим методом с использованием нового биокатализатора более привлекательным по сравнению с процессом, традиционно использующим свободные клетки бактерий.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 19 «Химические аспекты энергетики» и Программы перспективных направлений развития МГУ в 2010–2013 гг. ПНР-5 «Энергоэффективность, наноматериалы и бионаносистемы».

Литература

1. *Efremenko E.N., Lyagin I.V., Senko O.V. et al.* // Leading-Edge Environmental Biodegradation / Ed.L.E. Pawley. N.-Y.: Nova Science Publ. Inc., 2007. Ch.1. P. 11.
2. *Варфоломеев С.Д., Ефременко Е.Н., Крылова Л.П.* // Успехи химии. 2010. Т. 79.
3. *Ефременко Е.Н., Татаринова Н.Ю.* // Микробиология. 2007. Т. 76. № 3, С. 383.
4. *Clark T.A. Mackie K.L.* // J. Chem. Tech. Biotechnol. 1984. Vol. 34. P. 101.
5. *Yu J., Zhang X., Tan T.* // J. Biotechnol. 2007. Vol.129. P. 415.
6. *Yu J., Zhang X., Tan T.* // Biomass Bioenerg. 2009. Vol. 33. P. 521.
7. *Yamashita Y., Kurosumi A., Sasaki C., Nakamura Y.* // J. Biochem. Eng. 2008. Vol. 42. P. 314.
8. *Liu R., Li J., Shen F.* // Renew Energ. 2008, Vol. 33. P. 1130.
9. *Karimi K., Emtiazi G., Taherzadeh M.J.* // Enzyme Microb. Tech. 2006. Vol. 40. P. 138.
10. *Karimi K., Emtiazi G., Taherzadeh M.J.* // Proc. Biochem. 2006. Vol. 41. P. 653.
11. *Степаненко П.* // The Chem. J. 2008. P. 30.
12. *Sharovalov O.I., Ashkinazi L.A.* // Rus. J. Appl. Chem. 2008. Vol. 81. P. 2232.
13. *Huang W., Ramey D.E., Yang S.* // Appl. Biochem. Biotechnol. 2004. Vol. 113–116. P. 887.
14. *Lienhardt J., Schripsema J., Qureshi N., Blaschek H.P.* // Appl. Biochem. Biotechnol. 2002. Vol. 98–100. P. 591.
15. Пат. 2322499 (РФ) Способ получения иммобилизованного биокатализатора и биокатализатор для производства спиртосодержащих напитков // Е.Н. Ефременко, Н.А. Степанов, Н.Н. Мартыненко, И.М. Грачева. 2008.
16. Пат. 2253677 (РФ) Иммобилизованный биокатализатор, способ его получения и способ получения молочной кислоты с использованием этого биокатализатора // Е.Н. Ефременко, О.В. Спиричева, С.Д. Варфоломеев, С.П. Синеокий, А.В. Байбак, В.И. Лозинский. 2005.
17. *Lozinsky V.I., Plieva F.M.* // Enzyme Microb. Tech. 1998. Vpl. 23. P. 227.
18. *Efremenko E.N., Spiricheva O.V., Veremeenko D.V., Lozinsky V.I.* // Chem. Industry. 2004. Vol. 58. P. 116.
19. *Stepanov N.A., Efremenko E.N.* Biocatalysis and Biocatalytic Technologies. N.-Y.: Nova Science Publ. Inc., 2006. Ch. VI. P. 67.
20. *Efremenko E., Senko O., Zubaerova D. et al.* // Food Techn. Biotechn. 2008. Vol. 46. P. 208.
21. *Efremenko E., Lyagin I., Gudkov D., Varfolomeyev S.* // Biocatalysis Biotransform. 2007. Vol. 25. P. 359.
22. *Ballesteros M., Oliva J M., Negro M.J. et al.* // Process Biochem. 2004. Vol. 29. P. 1843.
23. *Ballesteros M., Oliva J. M., Negro M.J. et al.* // World J. Microb. Biot. 2002. Vol. 18. P. 559.
24. *Martín C., Galbe M., Wahlbom F. et al.* // Enzyme Microb. Tech. 2002. Vol. 31. P. 274.
25. *Pimentel L.D., Patzek T.W.* // Nat. Res. Research. 2005. Vol. 14. P. 65.
26. *Fujii, N. Oki T., Sakurai A. et al.* // J. Ind. Microbiol. Biot. 2001. Vol. 27. P. 52.
27. *Jamai L., Ettayebi K., Yamani J.E., Ettayebi M.* // Biore-sour. Technol. 2007 Vol. 98. P. 2765.
28. *Bandaru V.V.R., Somalanka S.R., Mendu D.R. et al.* // Enzyme Microb. Tech. 2006. Vol. 38. P. 209.
29. *Staniszewski M., Kujawski W., Lewandowska M.* // J. Food Engineer. 2007. Vol. 82. P. 618.
30. *Olofsson K., Bertilsson M., Liden G.* // Biotechn. Biofuels. 2008. Vol. 1. P.1.
31. *Staniszewski M., Kujawski W., Lewandowska M.* // Food Engineer. 2009. Vol. 91. P. 240.
32. *Lee S., Cho M.O., Park C.H. et al.* // Energy Fuels. 2008. Vol. 22. P. 3459.
33. *Lienhardt J., Schripsema J., Qureshi N., Blaschek H.P.* // Appl. Biochem. Biotechnol. 2002. Vol. 98–100. P. 591.

УДК 579.66.663

ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ В ЭЛЕКТРОЭНЕРГИЮ ЧЕРЕЗ ПРОМЕЖУТОЧНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ БИОВОДОРОДА

© 2010 г. **А.И. Нетрусов**¹,
А.А. Карякин², **В.В. Тепляков**³, **М.Г. Шалыгин**³,
О.Г. Воронин², **С.М. Абрамов**¹, **Э.Р. Садрадинова**¹,
Т.И. Митрофанова¹,
Е.В. Глазунова¹,
А.И. Шестаков¹

¹ Биологический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

² Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

³ Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

Введение

По официальным данным, такой крупный мегаполис как Москва ежегодно производит до 19 млн т отходов, из которых более четверти органических. В связи с этим крайне актуальна проблема экологически безопасной их переработки. Вместе с тем,

приоритетное направление для мировой энергетики — разработка технологии получения топлива и энергии из возобновляемого сырья.

Водород считается одним из самых экологически чистых видов топлив. Он имеет наибольшую теплоту сгорания, и его сжигание не приводит к образованию парниковых газов. Один из наиболее перспективных методов получения водорода — анаэробное разложение органического сырья термофильными микроорганизмами. Особенность данного метода — присутствие в получаемом водороде таких примесей, как углекислый газ, сероводород, что не позволяет использовать его напрямую в качестве топлива. Например, в низкотемпературных топливных элементах присутствие соединений серы приводит к инактивации Pt-электродов, а их сжигание будет сопровождаться токсичными выбросами в атмосферу. Кроме того, еще не решена проблема экономически эффективной транспортировки и хранения водорода. Также серьезной проблемой производства биоводорода является ингибирование ферментации за счет повышенной концентрации водорода. Для достижения максимальной продуктивности биореактора необходимо непрерывно удалять водород из биосреды, поддерживая его концентрацию на уровне 2—5 % от мак-

Нетрусов А.И. — докт. биол. наук, профессор, зав. кафедрой микробиологии биологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Тел.: (495) 939-27-43. E-mail: anetrusov@mail.ru.

Карякин А.А. — докт. хим. наук, профессор кафедры аналитической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Тел.: (495) 939-46-05. E-mail: aak@analyt.chem.msu.ru.

Тепляков В.В. — докт. хим. наук, профессор зав. лабораторией Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН. Тел.: (495) 459-43-46, 955-43-46. E-mail: tepl@ips.ac.ru.

Шалыгин М.Г. — канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник того же института. Тел.: (495) 955-42-29. E-mail: mshalygin@ips.ac.ru.

Воронин О.Г. — науч. сотрудник кафедры химической энзимологии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Тел.: (495) 939-46-05. E-mail: ol.voronin@gmail.com.

Абрамов С.М. — аспирант кафедры микробиологии биологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Тел.: (495) 939-56-05. E-mail: abramov_sergei@inbox.ru.

Садрадинова Э.Р. — науч. сотрудник той же кафедры. Тел.: (495) 939-56-05. E-mail: sadraddinovaer@mail.ru.

Митрофанова Т.И. — канд. биол. наук, науч. сотрудник той же кафедры. Тел.: (495) 939-30-33. E-mail: timitrofanova@mail.ru.

Глазунова Е.В. — студентка той же кафедры. Тел.: (495) 939-56-05. E-mail: callysto11@rambler.ru.

Шестаков А.И. — науч. сотрудник той же кафедры. Тел.: (495) 939-56-05. E-mail: 6.ok.off@mail.ru.

симальной. Предлагаются разные технологии выведения водорода из среды ферментации, наиболее простые — барботаж инертным газом и вакуумирование. Их недостатки: получение разбавленного инертным газом водорода (и примесей), нарушение условий культивирования микроорганизмов и высокий расход энергии.

Активно ведутся исследования в области разработки и применения мембранно-абсорбционных систем для газоразделения. Такие системы могут быть также с успехом применены для десорбирования газов из жидких сред. В большинстве мембранно-абсорбционных систем применяют пористые полимерные мембраны, поскольку они обеспечивают низкое сопротивление массопереносу. Однако пористые мембраны имеют ряд недостатков, которые не позволяют их использовать в микробиологических процессах: они не обеспечивают стерильность, требуют точного контроля перепада давлений между газовой и жидкой фазами и могут достаточно быстро зарастать микроорганизмами. Для извлечения водорода из культуральной жидкости наиболее перспективно использование мембранно-абсорбционных систем на основе непористых полимерных мембран.

В данной работе были использованы непористые асимметричные мембраны из поливинилтриметилсилана (ПВТМС), обладающие высокой проницаемостью по макрокомпонентам биоводородной смеси [1].

Был создан [2, 3] ферментный топливный электрод на основе фермента гидрогеназы с рекордными характеристиками. Показано, что он может функционировать в присутствии соединений серы, монооксида углерода, кислорода в широком диапазоне pH [3, 4]. Авторами предложено интегрировать ферментный топливный электрод на основе гидрогеназы непосредственно в биореактор с водородобразующими термофильными микроорганизмами. В качестве катода топливного элемента использовали платину в кислороде. Для этого был сконструирован биореакторный топливный элемент, позволяющий вести ферментацию органического сырья и окисление выделяемого водорода в одном объеме.

В данной работе проведен скрининг микроорганизмов, способных к образованию биоводорода при росте на целлюлозосодержащем органическом субстрате, разработан мембранный модуль для извлечения биоводорода из культуральной жидкости,

а также создана установка конверсии органического сырья в электроэнергию через промежуточное образование биоводорода.

Материалы и методы. Выращивание микроорганизмов

Среда Имшенецкого для выделения анаэробных целлюлозолитических микроорганизмов с $pH = 7,0 \div 7,2$ содержит, г/л: $NaNH_4PO_4$ — 1,5; K_2HPO_4 — 0,5; KH_2PO_4 — 0,5; $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ — 0,4; $NaCl$ — 0,1; $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ — следы; $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ — следы; $CaCO_3$ — 2,0; пептон — 5,0. В качестве органического сырья использовали, г/л: бумагу (фильтровальную, газетную, журнальную — по 15,0), целлобиозу (7,5), отруби пшеничные (10,0), опилки деревьев лиственных пород (15), глюкозу (5). Для визуальной оценки степени анаэробности в среду вносили резазурин (0,15 мг/л).

Среда ($pH = 7,0 \div 7,2$) DSM для культивирования целлюлозолитических микроорганизмов, образующих водород, содержит, г/л: NH_4Cl — 0,90; $NaCl$ — 0,90; $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ — 0,40; KH_2PO_4 — 0,75; K_2HPO_4 — 1,50; trypticase — 2,0; дрожжевой экстракт — 1,0; целлобиоза или целлюлоза — 1,0; цистеин — 0,15, а также раствор микроэлементов SL-10 — 1,0 мл; $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ — 2,50 г; целлобиоза или целлюлоза — 1,0; цистеин — 0,15; резазурин — 0,5 мг.

Также использовали специально разработанную среду $pH = 7,0 \div 7,2$ для культивирования чистых культур микроорганизмов, г/л: KH_2PO_4 — 2,0; K_2HPO_4 — 3,0; $(NH_4)_2SO_4$ — 2,0; $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ — 0,2; $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ — 0,05; $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ — 0,011; цистеин — 0,15; дрожжевой экстракт — 1; пептон — 5,0; глюкоза — 10; а также, мл: резазурин — 1; микроэлементы SL-10 — 0,7.

Среды стерилизовали при 50 кПа в герметично закрытых флаконах объемом 450 мл (объем среды — 100 мл), газовая фаза во флаконах — аргон. Как посевной материал (инокулят) использовали: образцы почвы, ил, листву, донные осадки, водные растения, симбионтную микробиоту животных и насекомых. В питательную среду вносили как жидкую фазу отобранных образцов, так и фрагменты органического материала. Засевали питательную среду в постоянном токе аргона. Количество инокулята как при первом пассаже, так и в процессе ведения культуры — 10 %. Флаконы с засеянными образцами культивировали на качалке «New Brunswick» 35 об/мин и в термостатах «Binder» при 60 и 70 °С. Время куль-

тивирования на среде с целлюлозой 168 ч, на среде с целлобиозой 48 ч.

Определение продуктов микробного метаболизма

Измерение водорода. Газовую фазу анализировали на хроматографе «Кристалл 2000.1» (детектор — ДТП, колонка 1000×2 мм, сорбент — активированный уголь, газ носитель — аргон). Хроматограммы обрабатывали с использованием компьютерной программы «Analytic 2.5».

Мембранный модуль на основе ПВТМС-мембраны (рис. 1) состоял из четырех двусторонних мембранных картриджей, помещенных в пластиковый контейнер. Диаметр картриджей 120 мм, в качестве элементов, поддерживающих мембраны в картридже, использовали пористые пластиковые подложки. Суммарная площадь мембран 700 см².

Мембранный модуль был объединен с лабораторным ферментером (объемом 1,5 л), в котором происходила анаэробная микробная конверсия органических целлюлозосодержащих отходов в водород. Общий вид лабораторной установки показан на рис. 2.

Для исследования процессов получения электроэнергии при ферментации органического сырья был разработан прототип топливной ячейки, состоящий из биоферментера (объемом 500 мл) с водородным и кислородным электродами, а также системой кон-

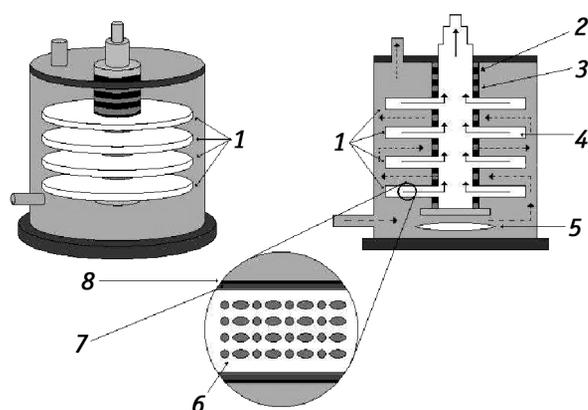


Рис. 1. Мембранный модуль: 1 – мембранный картридж; 2 – резиновая, 3 – пластиковая прокладки; 4 – межмембранное пространство мембранного картриджа; 5 – магнитная мешалка; 6 – пористая пластиковая подложка; 7 – пористый слой мембраны; 8 – селективный (непористый) слой мембраны. Потоки: → газа, ---> жидкости

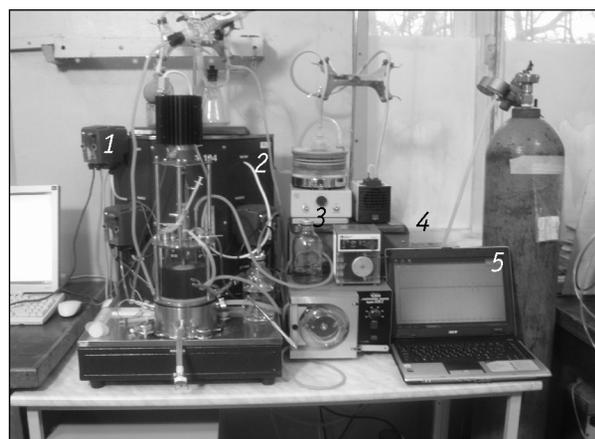


Рис. 2. Лабораторный стенд для исследования работы ферментера с интегрированным мембранным модулем: 1 – анаэробный ферментер; 2 – мембранный модуль; 3 – перистальтический насос; 4 – вакуумный насос; 5 – персональный компьютер с программным контролем процесса ферментации

троля избыточного давления. Внутренний объем кислородного электрода был отделен от внутреннего объема культивационного сосуда протонпроницаемой мембраной «Нафион». Избыточное давление внутри биоферментера удерживали на уровне 150 кПа. Как показали экспериментальные данные, избыточное давление более 160 кПа приводит к разрыву мембраны «Нафион».

Гидрогеназный электрод представлял углеродную ткань с иммобилизованным ферментом гидрогеназой из *Thiocapsa roseopersicina*. Методика иммобилизации описана в [3–5].

В качестве кислородного электрода использовали Pt-электроды для ТЭ, изготовленные в Институте водородной энергетики и плазменных технологий РНЦ «Курчатовский институт». Внутренний объем кислородного электрода барботировали воздухом.

Подготовленную к работе ячейку помещали в термостат, поддерживающий температуру 60 °С.

Электрохимические измерения проводили с использованием универсальных электрохимических приборов, сопряженных с компьютером: «Solartron Shlumberger Model 1286» (Великобритания) и «Autolab micro 3» (Нидерланды). В качестве потенциометра задействовали двухканальный USB-осциллограф «Disco» (Россия). Поляризационные кривые записывали гальваностатическим и потенциодинамическим методом с подключением по двухэлектродной схеме. Для исследования генерируемой мощности использовали магазин сопротивлений.

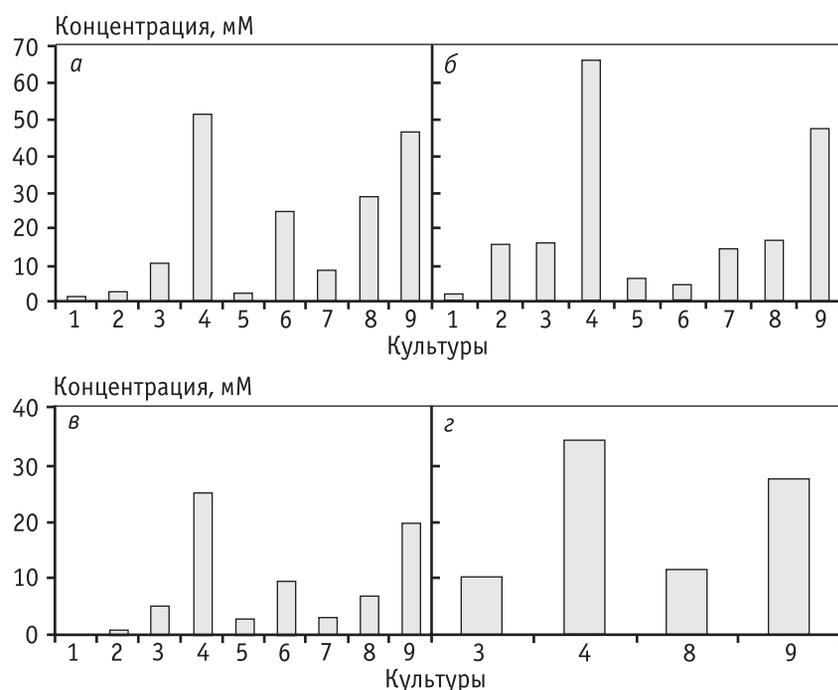


Рис. 3. Накопление водорода целлюлозолитическими сообществами при росте: *а, в* – на целлюлозе, *б, г* – на целлобиозе; температура культивирования: *а, б* – 60 °С, *в, г* – 70 °С; время культивирования: *а, в* – 168 ч, *б, г* – 48 ч; культуры: 1 – анаэробный ил, 2 – жом винограда, 3 и 5 – донные осадки соответственно пресноводного и заболоченного водоемов, 4, 6, 7 и 8 – химусы кишечника соответственно коровы, антилопы, жирафа и пони, 9 – влажный лиственный опад

Результаты и обсуждения

В процессе скрининга природных микробных сообществ, способных к эффективной переработке целлюлозы, были отобраны наиболее активные продуценты водорода (рис. 3, *а*), а также проведена оценка образования водорода при росте отобранных культур на целлобиозе (рис. 3, *б*). Для изучения возможности ферментации целлюлозы и целлобиозы при строго термофильных условиях исследовали выделение водорода при 70 °С (рис. 3, *в, г*).

Согласно представленным диаграммам наибольшее образование водорода отмечено у культур 4 и 9. Максимальная продукция водорода у данных образцов была как при разных температурах роста (60 и 70 °С), так и при росте на разных источниках органического сырья (целлюлоза, целлобиоза). При этом выход водорода на целлобиозе был выше чем на целлюлозе как при 60 °С так и при 70 °С культивирования. Так как целлобиоза — промежуточное звено при ферментативной деструкции целлюлозы, такое повышение продукции водорода можно объяснить недостаточно эффективным процессом фермента-

тивного расщепления целлюлозы до целлобиозы для данных образцов, выделенных из принципиально разных экотопов. Если микробное сообщество образца 4 выделено из содержимого кишечника коровы, то сообщество 9 выделено из образцов сильно деградированной листвы.

Проведены эксперименты по оценке выделения водорода при росте на фильтровальной бумаге и опилках лиственных пород деревьев. В данных экспериментах использовали образец с максимальным выходом водорода (4), культивирование проводили при разных концентрациях исходного субстрата (рис. 4). Как видно из представленной диаграммы, образование водорода возрастало при повышении концентрации фильтровальной бумаги, однако при росте на опилках повышение количества опилок выше 10 г/л не способствовало большему выделению водорода. Это может быть связано с тем, что древесина со-

держит ряд веществ, способных ингибировать рост микроорганизмов (гликозиды, терпеноиды, дубильные вещества и др.)

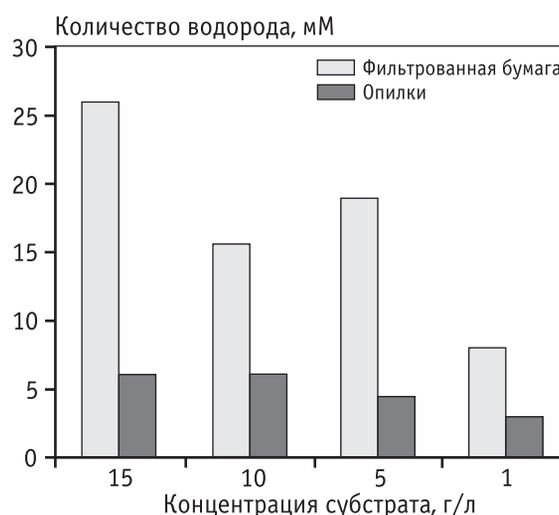


Рис. 4. Продуктивность сообщества 4 на разных типах субстрата (целлюлоза и опилки) при 60 °С в течение 168 ч культивирования

В процессе работы было исследовано воздействие перемешивания на выделение водорода микробным сообществом (рис. 5). Как видно на диаграмме, образцы культур 9 и 8 снижали образование водорода при росте в стационарных условиях, тогда как образец 4 вдвое увеличил продукцию водорода при культивировании в стационарных условиях. Это может быть связано со структурой целлюлозного ферментного комплекса, с помощью которого целлюлозолитические бактерии прикрепляются к субстрату и осуществляют его деструкцию. Для образца культуры 4, возможно, структура данного комплекса нестабильна и при культивировании в режиме перемешивания не позволяет прочно закрепляться на поверхности целлюлозы.

Прослежено образование водорода сообществом микроорганизмов 4 при росте на разных источниках целлюлозы — газетной, журнальной бумаге с цветной и черно-белой печатью (рис. 6). Выделение водорода на глянцевой журнальной бумаге выше, чем на газетной. Это может быть связано с добавками, которые применяют при производстве глянцевой бумаги, например, мела, что, по-видимому, увеличивает буферную емкость среды и не позволяет быстро снижать рН культуральной жидкости.

Далее, отобранное сообщество 4 культивировали в непрерывном режиме. При этом производительность по водороду составила 20 мМ (Н₂)/(л·ч). Интегрирование биореактора с мембранным де-

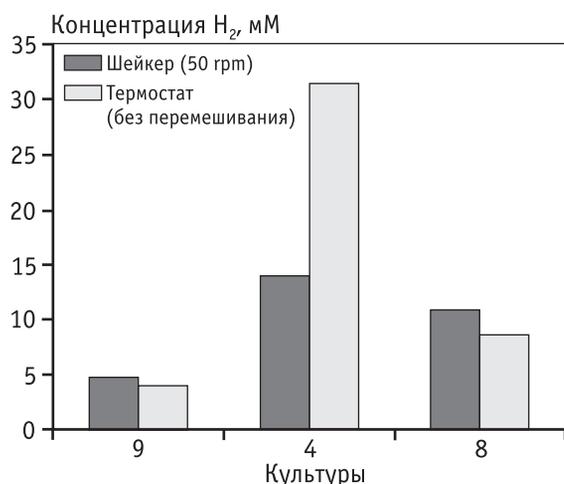


Рис. 5. Накопление водорода целлюлозолитическими сообществами при росте на целлюлозе в стационарном режиме и режиме перемешивания, температура культивирования 60 °С; время культивирования 168 ч; культуры 4, 8, 9 – см. подрисовочную к рис. 3

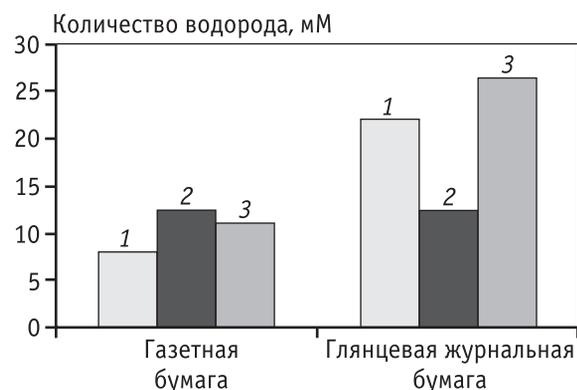


Рис. 6. Накопление водорода целлюлозолитическим сообществом при росте на разных видах газетной и журнальной бумаги: 1 – белой, 2 – черно-белой печатью, 3 – с цветной печатью; температура культивирования 60 °С; время культивирования 168 ч

сорбером позволило повысить его продуктивность до 68 мМ (Н₂)/(л·ч). Такое значительное увеличение продуктивности было достигнуто вследствие непрерывного извлечения из жидкой фазы водорода, повышенная концентрация которого ингибировала активность клеток [6].

На следующем этапе отобранное сообщество микроорганизмов использовали для отработки прототипа топливной ячейки.

Эксперименты по ферментации в прототипе биореакторного топливного элемента проводили в периодическом режиме культивирования в течение 3 сут. при использовании в качестве источника углерода глюкозы. Максимальное количество водорода выделялось уже после 24 ч культивирования и составляло 77 мМ Н₂ с 200 мл среды (концентрация в газовой фазе 18–24 %). При этом уже после 24 ч культивирования рН в топливной ячейке опускался с 7,2–7,0 до 4,5. Такое низкое значение рН приводило к ингибированию активного функционирования сообщества микроорганизмов.

После внесения инокулята в среду и смены газовой фазы измеряли потенциал разомкнутой цепи. Снижение его — показатель появления в среде водорода. На рис. 7 представлено изменение потенциала разомкнутой цепи (отн. Ag/AgCl) во времени после посева. Снижение потенциала разомкнутой цепи обусловлено постепенной активацией иммобилизованной гидрогеназы [2].

Практически полную активацию наблюдали в среднем через 12–16 ч после внесения инокулята. При этом потенциал менее, чем на 100 мВ отличается от потенциала обратимого водородного

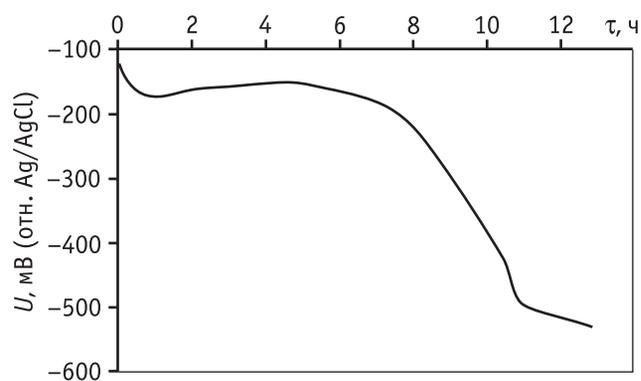


Рис. 7. Зависимость потенциала разомкнутой цепи от времени в биореакторе с бактериальным консорциумом

электрода (-640 мВ отн. Ag/AgCl при pH = 7), свидетельствуя, что реакция окисления водорода на ферментных электродах идет практически с той же эффективностью, как и на платине. В дальнейшем все эксперименты по изучению реакции окисления водорода на ферментных электродах проводили не менее, чем через 15 ч после внесения инокулята.

Полную вольтамперную характеристику ТЭ снимали через сутки при одновременном контроле pH и концентрации водорода в газовой фазе; pH, как правило, 4,0–4,5, концентрация водорода в газовой фазе 18–24 %. Вольтамперная характеристика для электрода, погруженного в среду культивирования микроорганизмов, при максимальной продукции водорода представлена на рис. 8, а.

Отличие потенциала разомкнутой цепи от нуля объясняется двумя факторами:

- снижением pH бактериальной среды до 5, что приводит к снижению активности гидрогеназы;

- относительно низкой активностью платины в реакции восстановления кислорода при pH = 5.

Максимальная мощность ТЭ составила 200 мкВт, что достигается при 400 мВ. Зависимость мощности от потенциала представлена на рис. 8, б.

Показано, что ферментный электрод на основе гидрогеназ может быть успешно использован для конверсии в электроэнергию водорода из среды культивирования термофильных целлюлозолитических микроорганизмов без каких либо дополнительных стадий. Максимальная мощность составила 200–250 мкВт/см². Топливный элемент сохраняет не менее 70 % первоначальной активности в течение не менее 72 ч. При этом значительная часть потери активности обусловлена сниже-

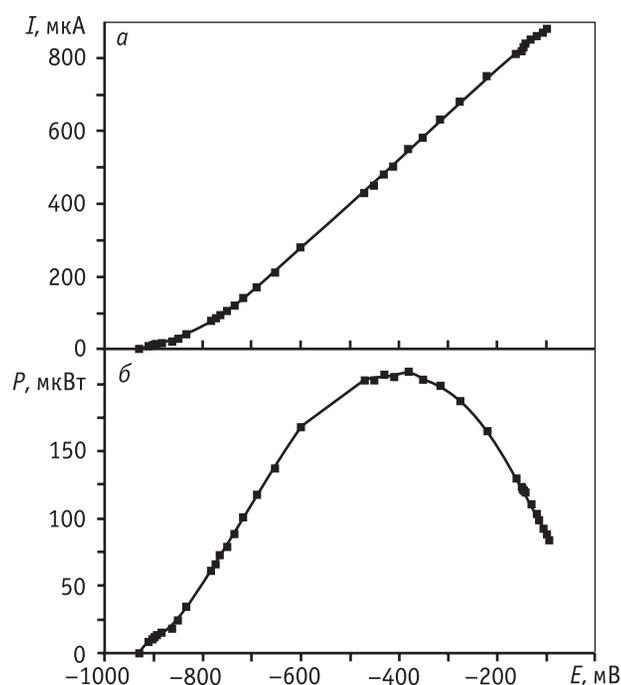


Рис. 8. Вольтамперная характеристика (а) и зависимость мощности от перенапряжения (б) водород-кислородного ТЭ, совмещенного с биореактором с гетеротрофным консорциумом (содержание водорода в газовой фазе 21,5 %, температура 60 °С)

нием pH. При возвращении pH до оптимального значения (7,0) электроды восстанавливали на 90 % первоначальную активность. Следовательно, для увеличения операционной стабильности необходимо добиться pH-стабилизации культуральной среды.

Заключение

В данной работе показана возможность микробной переработки органического сырья и отходов в биоводород. Выбраны культуры для осуществления данного процесса с максимальной эффективностью. Показана возможность интенсификации выделения водорода вследствие дегазирования культуральной жидкости с помощью ПВТМС-мембраны. Осуществлена конверсия биоводорода в электричество непосредственно в среде действия микроорганизмов. Максимальная мощность разработанного водород-кислородного реакторного топливного элемента составила 200–250 мкВт/см².

Работа проведена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 — 2013 годы. Государственные контракты №П558 и №П756.

Литература

1. *Тепляков В.В.* Прогнозирование газоразделительных свойств полимерных мембран // Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева. 1987. Т. XXXII. №. 6. С. 693.
2. *Karyakin A.A., Morozov S.V., Voronin O.G.* et al. The Limiting Performance Characteristics in Bioelectrocatalysis of Hydrogenase Enzymes // *Angewandte Chemie*. 2007. № 119. P. 7382.
3. *Морозов С.В., Воронин О.Г., Карякина Е.Е., Карякин А.А.* Водородные топливные электроды на основе ферментов // *Нано- и микросистемная техника*. 2006. №. 5. С. 9.
4. *Morozov S.V., Voronin O.G., Karyakina E.E.* et al. Tolerance to oxygen of hydrogen enzyme electrodes // *Electrochemistry Communications*. 2006. № 8. P. 851.
5. *Voronin O.G., van Haaster D.J., Karyakina E.E.* et al. Direct Bioelectrocatalysis by NADP-Reducing Hydrogenase from *Pyrococcus furiosus* // *Electroanalysis*. 2007. Vol. 19. № 21. P. 2264.
6. *Netrusov A., Abramov S., Sadraddinova E.* et al. Membrane-assisted separation of microbial gaseous fuels from renewable sources // *Desalination and Water Treatment*. 2010. № 14. P. 252.

УДК 602.4.582.28.582.28.577.114

БИОТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НОВОГО БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

© 2010 г. **Я.Э. Сергеева**¹,
Л.А. Галанина¹, **В.В. Лунин**²,
Е.П. Феофилова¹

¹ Институт микробиологии им. С.Н. Виноградского РАН, Москва

² Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

XXI век выдвинул перед человечеством новую проблему — замену нефтяного топлива, вызванную уменьшением мировых запасов нефти и выделением экологически вредных газов, образующихся при работе двигателей. Значимость решения указанной проблемы связана с тем, что по оценке специалистов к 2030 г. потребление энергии в мире вырастет на 60 %, для чего необходимо значительное увеличение запасов топлив, которые к тому времени могут быть достаточно исчерпаны. Поэтому в последние годы

усилия мирового сообщества направлены на поиск альтернативных видов топлив.

Один из видов биотоплива — биодизельное — метиловые эфиры жирных кислот (МЭЖК). Для получения МЭЖК используются растительные масла, метанол и щелочь (в качестве катализатора).

Наиболее широко применяется биодизельное топливо на основе масел сельскохозяйственных культур: сои (США, Бразилия), рапса (до 80 % от всего биодизельного топлива, произведенного в Европе), подсолнечника (ряд стран Европы, в том числе Франция, Италия). Число исследований возможности получения биодизельного топлива из разных возобновляемых природных источников неуклонно растет. Эти исследования касаются, главным образом, растительных масел (кокосового, соевого, рапсового, оливкового, арахисового). Животные жиры, хотя и упоминаются в некоторых работах, по сравнению с растительными маслами изучены в меньшей степени. В качестве исходного сырья для получения биодизельного топлива в ряде работ рассмотрены

Сергеева Я.Э. — канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник Учреждения Российской академии наук Института микробиологии им. С.Н. Виноградского РАН. Тел.: (499) 135-01-69. E-mail: yapaes2005@yandex.ru.

Галанина Л.А. — канд. биол. наук, науч. сотрудник того же института. Тел.: (499) 135-01-69.

Лунин В.В. — академик РАН, профессор, декан химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Тел.: (495) 939-35-71. E-mail: vvlunin@kge.msu.ru.

Феофилова Е.П. — докт. биол. наук, профессор, зав. лабораторией экспериментальной микологии Учреждения Российской академии наук Института микробиологии им. С.Н. Виноградского РАН. Тел.: (499) 135-75-42. E-mail: feofilov@inmi.host.ru.

бактерии, авто- и гетеротрофные водоросли. В последнее время внимание исследователей привлекли олеагенные дрожжи и мицелиальные грибы [1–6].

Современное биотехнологическое производство выдвигает ряд требований к микроорганизмам-продуцентам липидов [7]:

- содержание не менее 40 % липидов в совокупности с высокой продуктивностью;
- необходимость безотходной технологии получения липидов;
- представление большей части липидов триацилглицеринами (ТАГ);
- недефицитность и дешевизна компонентов среды для ферментации, не вызывающих потерю качества липидов;
- отсутствие полиненасыщенных жирных кислот (ПНЖК) в составе нейтральных липидов;
- возможность масштабирования процесса получения конечного продукта.

Анализ литературных данных показывает, что этим требованиям при создании биодизельного топлива наиболее соответствуют мицелиальные грибы. Их рассматривают как наиболее биотехнологичные продуценты XXI в. вследствие того, что:

- мицелиальные грибы растут с наибольшей скоростью (до 100 мкм/мин) и быстро накапливают большой объем биомассы;
- процесс культивирования грибов лучше отработан биотехнологически, нежели выращивание водорослей, и способен к большему масштабированию, чем культивирование растений;
- выход продукта не зависит от сезонных колебаний температуры и величины посевных площадей, возможно круглогодичное получение целевого продукта;
- можно варьировать ацильные цепи липидов, изменяя параметры среды и другие факторы (температуру культивирования, факторы роста, С:N);
- основную массу липидов составляют ТАГ, близкие по жирно-кислотному составу к рапсу;
- нейтральные липиды мицелиальных грибов не содержат ПНЖК;
- способ сохранения посевного материала (спор) и поддержание его в активном состоянии лучше отработаны в биотехнологии для грибов, чем для других продуцентов липидов.

Цель данной работы: скрининг среди мицелиальных грибов для выявления наиболее активного продуцента липидов; создание биотехнологии получения биодизельного топлива, установление его

основных характеристик и их соответствия используемому в странах ЕС биодизельному топливу на основе рапсового масла; удешевление биотехнологии получения биодизельного топлива заменой источников азота и углерода в среде ферментации на отходы пищевой промышленности, использование отходов (клеточных стенок грибов, глицерина) при получении биотоплива для удешевления стоимости конечного продукта.

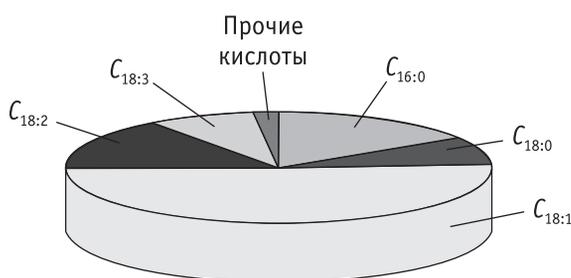
Выделение и анализ липидов в ходе исследований проводили согласно [8]. Состав и содержание индивидуальных жирных кислот липидов определяли методом ГЖХ, МЭЖК — на газо-жидкостном хроматографе «Кристалл 5000.1» капиллярной колонкой «Optima-240» (0,25 мм × 60 м × 0,25 мкм) фирмы «Macherey-Nagel». По данным о содержании индивидуальных жирных кислот рассчитывали степень ненасыщенности липидов, йодное число, низшую теплоту сгорания [9], цетановое число [10].

На первом этапе исследований отбирали олеагенные штаммы грибов, для чего проводили скрининг мицелиальных грибов. Основываясь на литературных данных, а также на результатах экспериментальных исследований в лаборатории экспериментальной микологии ИНМИ РАН, пришли к выводу, что представители *Basidiomycetes* и *Ascomycetes* не способны образовывать более 14–20 % липидов от веса сухой биомассы, поэтому основное внимание уделили представителям класса *Zygomycetes*, в частности пор *Mucorales*.

В результате проведенного скрининга среди представителей пор *Mucorales*, семейства *Cunninghamellaceae* был отобран штамм *Cunninghamella echinulata* ВКМ F-1204 (-). На пятые сутки культивирования на среде Галаниной [11] отобранный штамм образовал ~ 16 г/л биомассы и выход липидов составил 7 г/л, при содержании липидов в биомассе 47–50 %.

Одним из важных этапов исследований было определение состава и содержания жирных кислот липидов гриба *C. echinulata* (рисунок). Для анализа жирнокислотного состава использовали метод ГЖХ, реализуя который первоначально проводили реакцию переэтерификации для получения метиловых эфиров жирных кислот.

При этерификации липидов для получения метиловых эфиров жирных кислот предпочтительно использовать следующую технологию: перемешать в резервуаре липиды гриба, метанол и катализатор (KOH или NaOH) с массовым соотношением (90÷100):(9÷10):1; при этом из 1 т липидов и 111 кг



Состав и содержание (% от суммы) индивидуальных жирных кислот суммарных липидов мукорового гриба *C. echinulata* ВКМ F-1204 (-)

спирта в присутствии 12 кг катализатора получается приблизительно 970 кг (1100 л) МЭЖК (т.е. биодизельного топлива) и 153 кг первичного глицерина.

Процесс метанолиза проводят в кавитационном режиме. Для этого предварительно перемешанные компоненты (липиды, спирт и катализатор) обрабатывают в кавитационном реакторе при воздействии импульсов направленной кавитации. В результате разрыва молекул жирных кислот вследствие микровзрывов снижается вязкость, увеличивается цетановое число, улучшаются энергетические характеристики МЭЖК, а также значительно возрастает скорость и качество этерификации. Реакция идет при комнатной температуре без необходимости нагревания липидов и других компонентов. После кавитационного реактора обработанную смесь направляют в сепаратор для разделения смеси на две фракции: глицериновую и биодизельную (МЭЖК).

Было проведено сравнительное изучение состава липидов мукорового гриба *C. echinulata* ВКМ F-1204 (-) и масла рапса *Brassica napus*. Преобладающей фракцией нейтральных липидов как у рапса, так и у гриба являются ТАГ, хотя у последнего присутствуют фракции свободных жирных кислот (СЖК), свободных стеринов (ССт), диацилглицеринов (ДАГ). Основные характеристики биодизельного топлива на основе липидов грибов и масла рапса по сравнению с дизельным топливом представлены в таблице.

Низшая теплота сгорания биодизельного топлива на основе липидов гриба, была определена экспериментально (в РГГУ нефти и газа им. И.М. Губкина) и составила 37,13 МДж/кг.

Основываясь на полученных результатах и литературных данных (см. таблицу) можно сказать, что биодизельное топливо, полученное на основе липидов мукорового гриба *C. Echinulata*, по ряду по-

казателей соответствует требованиям европейских стандартов и сходно с наиболее широко используемым в странах ЕС биодизельным топливом на основе рапсового масла.

В работе намечены пути удешевления стоимости технологического процесса получения биодизельного топлива: 1) отказ от использования в ферментационной среде (где источник азота — нитрат аммония) глюкозы (хотя, благодаря новому способу получения глюкозы, в современной биотехнологии этот источник углерода считается экономически выгодным); 2) совмещения получения двух целевых продуктов в одной ферментации; 3) сокращения времени ферментации. Нам удалось дополнительно понизить стоимость процесса, используя биомассу гриба по прямому назначению, предварительно не извлекая липиды, а также установить возможность более полного извлечения липидов (повышения, соответственно, их выхода), благодаря совершенствованию системы растворителей.

Показано, что для удешевления стоимости среды ферментации, в частности замены глюкозы, можно использовать отходы пищевых производств: картофельные мезгу, шелуху, очистки, кофейный шлам, свекольный жом, подсолнечную лузгу и водные фильтраты этих отходов. Наиболее перспективны картофельная мезга, свекловичный жом и кофейный шлам, при использовании которых с одновременным внесением 0,2 % глюкозы, выход липидов увеличивается на 60 % по сравнению с контролем. При этом основные показатели биодизельного топлива остаются неизменными.

Значительное удешевление конечного продукта биотехнологического процесса возможно совместным получением нескольких целевых продуктов в одной ферментации.

Основные характеристики биодизельного топлива

Источник	Йодное число	Цетановое число	Теплота сгорания (МДж/кг)	Источник
Дизельное топливо	—	47	45,3	[12]
Биодизельное топливо (EN 14214)	≤ 120	≥ 51	≥ 35	[12]
<i>Brassica napus</i>	94–120	44–65	37,38	[9, 10, 13]
	114,9	51,74	37,31	Собственные данные
<i>Cunninghamella echinulata</i> ВКМ F-1204 (-)	90,81	55,68	37,27	

Известно, что при получении биодизельного топлива образуется отход — глицерин, который можно использовать, согласно нашим данным, в качестве добавки углерода в ферментационную среду. Выход биомассы при совместном использовании 2 г/л глицерина и картофельной мезги составляет приблизительно 20 %, липидов — 16 %. Повысить выход липидов до 25 % также удастся при дробном внесении глицерина.

Оставшаяся после извлечения липидов обезжиренная биомасса для получения хитина подвергается обработке по методу [14] с некоторыми модификациями: (без обработки ацетоном, хлороформом и спиртом). Отметим, что хитин муконовых грибов обладает рядом преимуществ по сравнению с хитином крабов, в частности более высокой ранозаживляющей активностью, в настоящее время он используется в медицине (препарат «Микоран») для лечения ожоговых ран, пролежней и незаживающих ран у больных диабетом [15]. Полученный хитин *C. echinulata* имеет элементный состав, %: N — 5,43, C — 42,72, H — 6,72, что достаточно близко к теоретически вычисленному по содержанию элементов в хитине. Угол вращения D-глюкозамина — $[-\alpha]_D^{20} = 68 \div 69^\circ$, ИК-спектры хитина *C. echinulata* показывают сильную вибрацию в области амид 1 (область 1656—1620 см^{-1}) и амид 2 (область 1550 см^{-1}), что характерно для хитина грибов. Хитин *C. echinulata* отличается также наличием дополнительного пика в области 1200—1000 см^{-1} .

Выход обезжиренной биомассы составляет не менее 40 % сухой. Выход хитина — около 3,5 %. Таким образом, возможность одновременного получения двух конечных продуктов — биодизельного топлива и хитина позволяет получить экологически более чистую технологию и уменьшить стоимость первого. Кроме того, обезжиренная биомасса *C. echinulata* помимо хитина содержит также ряд ценных полисахаридов, в частности, специфический для *Mucorales* гетерополисахарид — мукоран, который также представляет интерес для медицины и может быть востребован.

Дальнейшего улучшения биотехнологического процесса можно достичь сокращением сроков ферментации посредством «засева проснувшимися спорами» (суть способа в том, что перед засевом ферментера посевной материал подвергается инкубации с внесением стимуляторов прорастания, которыми могут быть D-глюкоза, L-пролин, некоторые жирные кислоты).

На основании этих данных было предложено использовать для смыва с косяков с конидиями гриба 0,2 %-ный раствор глюкозы и выдерживать пробирки с посевным материалом 20—30 мин при слабом встряхивании. Такой прием позволяет на 2—3 ч сократить длительность ферментации *C. Echinulata*. Сокращение сроков ферментации и, особенно, синхронизацию этого процесса обеспечивает также добавление миристиновой кислоты.

Итак, впервые в мире создана биотехнология получения биодизельного топлива с использованием в виде альтернативного топлива липидов мицелиальных грибов. По основным характеристикам созданное биодизельное топливо аналогично топливу на основе рапсового масла и удовлетворяет требованиям европейскому (EN 14214) и мировых стандартов.

Рекомендуемая биотехнология нуждается в доработках для достижения экономического эффекта, некоторые из них предложены выше. Учитывая возможность улучшения полезных свойств штамма-продуцента, получение нескольких целевых продуктов в одной ферментации (что приводит к созданию безотходной технологии), сокращение сроков ферментации и др., следует говорить о дальнейшем удешевлении стоимости биодизельного топлива и необходимости испытания процесса его получения в условиях опытных производств.

В заключение отметим следующее. Разработан биотехнологический способ производства биодизельного топлива на основе липидов мицелиальных грибов. Катализаторы получения липидов — грибы, относящиеся к царству *Fungi*, классу *Zygomycetes*, порядку *Mucorales*, семейству *Cunninghamellaceae*. Процесс ферментации осуществляется на среде, содержащей $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ — источник азота. Вместо глюкозы предполагается в качестве источника углерода использовать отходы пищевых производств и гидролизаты древесины. Процесс получения липидов не зависит от площадей и погодных условий, идет в ферментере 4—5 сут. при 27—28 °С. Выход липидов составляет 48—50 % сухой биомассы и представлен, в основном, нейтральными липидами — триацилглицеринами. Жирнокислотный состав этих липидов сходен с таковыми из рапса, преобладающей жирной кислотой является олеиновая. По основным характеристикам созданное биодизельное топливо соответствует европейским стандартам (EN 14214). Намечены основные пути удешевления процесса получения биодизельного

топлива и создания замкнутой, экологически более чистой технологии: утилизация отходов от целевого производства — глицерина, который может быть использован в ферментациях в качестве источника углерода, и отход после экстракции липидов из биомассы (клеточные стенки грибных гиф, содержащие аминополисахариды — хитин и хитозан — активное начало препарата «Микоран» для лечения ожоговых ран, пролежней и трофических язв при диабете).

Литература

1. *Liu B., Zhao Z.K.* Biodiesel production by direct methanolysis of oleaginous microbial biomass // *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2007. Vol. 82. № 8. P. 775.
2. *Li Q., Du W., Liu D.* Perspectives of microbial oils for biodiesel production // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2008. Vpl. 80. № 5. P. 749.
3. *D'Urso A., Bubbico R., Scarsella M., Bravi M.* Fungal Biomass-Based Production of Lipids for Biodiesel Synthesis // *Chem. Eng. Trans.* 2008. Vol. 14. P. 251.
4. *Meng X., Yang J., Xu X.* et al. Biodiesel production from oleaginous microorganisms // *Renewable Energy*. 2009. Vol. 34. № 1. P. 1.
5. *Raposo S., Pardro J., Lima-Costa M.E.* Oleaginous microorganisms as sustainable feedstock for biodiesel production // *New Biotechnology*. 2009. Vol. 25 (Suppl. 1). P. S276.
6. *Vicente G., Bautista F. L., Rodriguez R.* et al. Biodiesel production from biomass of an oleaginous fungus // *Biochemical Engineering Journal*. 2009. Vol. 48. № 1. P. 22.
7. *Феофилова Е.П.* Липиды мицелиальных грибов и перспективы развития олеобиотехнологии. II. Использование липидов грибов в биотехнологии // *Биологические науки*. 1991. №1. С. 5.
8. *Kates M.* Techniques in lipidology: isolation, analysis and identification of lipids. Second edition. Amsterdam: Elsevier Press. 1986.
9. *Семенов В.Г., Зинченко А.А.* Вычисление теплоты сгорания биотоплив по данным калориметрии и хроматографии // *Химия и технология топлив и масел*. 2006. № 6. С. 42.
10. *Vamgboye A.I., Hansen A.C.* Prediction of cetane number of biodiesel fuel from the fatty acid methyl ester (FAME) composition // *Int. Agrophysics*. 2008. Vol. 22. P. 21.
11. *Сергеева Я.Э., Галанина Л.А., Андриянова Д.А.* и др. Липиды мицелиальных грибов как альтернативный вид топлива для дизельного двигателя // *Микробиология*. 2008. Т. 44. № 5. С. 1.
12. Appendix B: Biodiesel Standarts // *The Biodiesel Handbook* / Eds. Knothe G., Gerpen J.V., Krahl J. Illinois: AOCS Press, 2005. P. 278.
13. *The Lipid Handbook.* / First edition Eds. Gunstone F. D., Harwood J. L., Padley F. B. London: Chapman and Hall., 1986.
14. *Феофилова Е.П., Терешина В.М., Меморская А.С.* Хитин мицелиальных грибов: методы выделения, идентификации и физико-химические свойства // *Микробиология*. 1995. Т. 64. № 1. С. 27.
15. *Феофилова Е.П., Терешина В.М., Меморская А.С.* и др. Новая отрасль биотехнологии — ранозаживляющие препараты на основе полиаминосахаров // *Микробиология*. 1999. Т. 68. № 6. С. 834.

Книги издательства «Калвис»:

ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ПАРАДИГМА ГЛАЗАМИ ИНЖЕНЕРА

Кальнер В.Д. М : Калвис, 2009. – 400 с. – ISBN 978-5-89530-014-5

В книге на основе официальных документов и результатов оценки изменения состояния биосферы вследствие хозяйственной деятельности человека показана необходимость участия каждого в сохранении и реабилитации окружающей природы и среды обитания.

Опираясь на точные знания инженера и исследователя, с которых начинается творческая мысль, автор приходит к изложению современных взглядов на окружающий мир. Анализируя историю возникновения и развития термина «экология» и его трансформацию в философское обобщение, автором сформулированы представления об экологическом мировоззрении и экологической культуре – основах для разработчиков и создателей современной товарной продукции и услуг, прослежены причины интенсивного нарастания экологического кризиса, деградации природы и рассмотрены пути их преодоления.

Книга рассчитана на широкий круг читателей, обеспокоенных катастрофическим загрязнением и деградацией окружающей среды. Будет полезна студентам и преподавателям всех специальностей, инженерам, конструкторам и технологам, представителям власти и бизнеса – всем, кто думает о смысле и качестве жизни своих современников и ближайших потомков.

По вопросам приобретения обращаться: ЗАО «Калвис»: тел.: (495) 955-01-97, e-mail: podpiska@kalvis.ru
«БИБКОМ» (Центральный коллектор библиотек): 115193, ул. Петра Романова, д.12. Тел.: (495) 995-95-77, e-mail: ckbib@ckbib.ru

УДК 66.098

МОРСКИЕ БИОРЕСУРСЫ – ПЕРСПЕКТИВНАЯ СЫРЬЕВАЯ БАЗА БИОТОПЛИВА

© 2010 г. **В.А. Галынкин,**
А.В. Гарабаджиу, А.Х. Еникеев,
М.М. Карасев, Г.В. Козлов

Санкт-петербургский государственный технологический институт
(технический университет)

ОАО «Гипрорыбфлот»

ЗАО «НИИ «Росбио», Санкт–Петербург

Введение

Одним из бурно развивающихся направлений биоэнергетики в настоящее время является производство биодизельного топлива (БдТ), представляющего смесь метиловых (реже этиловых) эфиров жирных кислот.

Для получения БдТ в качестве исходного сырья могут быть использованы разные растительные масла, а также животные жиры.

БдТ не содержит серы, поэтому при сгорании оно гораздо более экологично, чем традиционное углеводородное. Его цетановое число 51, на 6—9 ед. выше, чем нефтяного дизельного топлива.

Использование БдТ значительно увеличивает срок службы двигателя и топливного насоса (до 60 % от номинированного ресурса).

Дополнительный плюс БдТ — полная биологическая утилизация при попадании в естественную среду (оно полностью гидролизуется в почве в течение месяца), что исключает катастрофические последствия, часто наступающие при разливе неф-

тепродуктов. БдТ биоразлагаемо и не загрязняет природные водные системы.

Интерес к БдТ непропорционален его доле в топливном балансе. Процесс перехода к биотопливу закономерен, как в свое время переход от угля к нефти и, затем, к природному газу, поэтому производство БдТ будет увеличиваться и составит в 2020 г. 23 млн т [1]. Лидируют в производстве БдТ основные потребители нефтепродуктов — США и ЕС, а также некоторые страны, не располагающие собственными нефтегазовыми запасами.

Интерес к биотопливу, хотя и не такой активный, проявляют и традиционные экспортеры нефти именно из-за экологических свойств биотоплива. Производство БдТ налажено в ряде стран — экспортеров нефти: Азербайджане, Нигерии, Норвегии, Венесуэле, России и даже в Саудовской Аравии [2], зависящей от внешних поставок не нефти, а липидов.

Сырьевая база биодизельного топлива

Традиционными источниками получения БдТ в промышленности являются такие растительные культуры, как рапс [4] (рапсовое масло — наиболее устойчивое к низким температурам: без добавок до $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$), соя [5] и подсолнечник [6]. Используются также масла кукурузное [7], оливковое [8], солеросовое [9], хлопчатника [10], огуречника [6], микроводорослей [11] и др. [12]. Выбор сырья обусловлен, прежде всего, географическим положением будущего производства. Например, в Индии преимущест-

Галынкин В.А. – докт. тех. наук, профессор, зав. лабораторией технической микробиологии ОАО «Гипрорыбфлот». Тел.: (812) 595-44-17, факс: (812) 314-60-36. E-mail: 7731254@mail.ru.

Гарабаджиу А.В. – докт. хим. наук, профессор, проректор по НИР, зав. кафедрой ТМС ГОУ ВПО Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). Тел./факс: (812) 316-46-48. E-mail: gar-54@mail.ru.

Еникеев А.Х. – канд. мед. наук, ген. директор ЗАО «НИИ «Росбио». Тел./факс: (812) 412-14-39. E-mail: rosbio@inbox.ru.

Карасев М.М. – студент кафедры ТМС ГОУ ВПО Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). Тел.: (812) 494-93-29, факс: (812) 315-11-18.

Козлов Г.В. – канд. биол. наук, ст. преподаватель той же кафедры. Тел./факс: (812) 315-11-18. E-mail: kozlov_gv@mail.ru.

венно как источник сырья рассматривается ятрофа [13]; в Африке развивается производство БдТ на пальмовом масле [14]; в Китае в качестве сырья для получения БдТ из дерева *Aleurites fordii* производят тунговое масло [15], а из растения *Sapium sebiferum* получают так называемое stillingia-масло [16].

Максимальное количество липидного сырья, которое может быть произведено на планете за год, 51 млрд. л. Из них производство 47 млрд. л БдТ могло бы быть рентабельным при существующих ценах на импорт. Пять государств, занимающих лидирующие позиции: Малайзия, Индонезия, Аргентина, США и Бразилия, вместе обладающие 80 % от общего сырьевого потенциала БдТ, — ведущие производители пальмовых и соевых — двух самых распространенных в мире масличных культур [3].

Однако наиболее экологичны и экономически обоснованы стратегии производства БдТ из отработанных масел [7] и жировых стоков [17] в пищевой индустрии, а также из отходов рыболовства [8].

Во избежание использования для получения сырья сельскохозяйственных земель развиваются пиролиз, получение топлива из синтез-газа, однако продукты этих производств 2-го поколения нельзя назвать биотопливами: — они получены по химической технологии, биологическим является только сырье.

Разумеется, это верно и для БдТ 1-го поколения, однако продукты пиролиза биомассы или синтетическое горючее, получаемое из синтез-газа не обладают главным преимуществом БдТ — экологичностью. Кроме того, это процессы дороги и технически сложны.

Итак дилемма: технологии 1-го поколения просты и дешевы, но они оказывают давление на продовольственный рынок, технологии 2-го поколения более сложны, дороги и не дают экологических преимуществ.

Оптимальен вариант, когда используется сырье, не влияющее на продовольственный рынок, но переработка которого возможна на базе технологий 1-го поколения. Этим требованиям соответствуют отработанные жарочные масла (их доля 5 % в производстве БдТ), однако они содержат канцерогены, которые при переработке остаются в гидрофобной фазе — т.е. в топливе.

Одним из источников альтернативного липидного сырья могут быть морские биоресурсы — рыбы сорных пород, составляющие значительную часть

улова (например, в уловах на побережье Ямала доминирует ерш — его доля составляет 66,8 %) [19].

Вариантом переработки сорной рыбы может быть производство БдТ в прибрежных районах. Преимущества такой сырьевой базы: практически круглогодичная добыча сырья, независимость от погодных условий, экологическая безопасность, сохранение пахотных земель, повышение рентабельности промыслового флота и, самое главное, — безопасность для продовольственного рынка.

Нами разработана и прошла промышленные испытания технология производства БдТ из рыбьего жира с использованием в качестве катализатора метилата калия и ряд микроаппаратов для создания компактного биодизельного модуля, в том числе для рыболовецких судов.

Рыбий жир используется в промышленном масштабе как сырье для БдТ: в канадском городе Галифакс на смеси 80 % нефтяного дизельного и 20 % биодизельного топлив работают муниципальные автобусы [20]. Как и в случае растительных жиров, для получения качественного БдТ липиды нуждаются в рафинировании, однако применительно к рыбьему жиру, кроме удаления воды, фосфолипидов, есть еще один аспект — полиненасыщенные жирные кислоты. Очевидно, что экономически рационально ввести в технологический процесс стадию выделения этой весьма ценной фракции и перерабатывать на БдТ обедненный жир.

Другим источником липидного сырья могут быть одноклеточные водоросли — самые быстрорастущие растения на планете. Они отличаются чрезвычайно высоким массовым содержанием липидов — до 50 %, однако их искусственное разведение находится в стадии разработки и связано с рядом проблем: во-первых, свет проникает в толщу растительной массы лишь на 4 см; во-вторых, при использовании биореакторов возможны испарение воды и появление водорослей-сорняков [21].

Ферменты – перспективные катализаторы биодизельного топлива

В настоящее время практически все мировое производство БдТ построено на щелочном катализе. Однако при содержании в сырьевом масле более 0,5 % свободных жирных кислот (СЖК) образуются мыла, сильно снижающие выход БдТ и создающие проблемы при его очистке, для которой и так требуется очень много воды при промывке. Кроме то-

го, образующийся побочный продукт — глицерин сильно загрязнен (в основном, щелочью), и требуются дополнительные затраты на его очистку. Альтернативным является ферментативный метод получения БдТ с помощью липаз.

Преимущества липазного катализа: более мягкие условия (у большинства липаз температурный оптимум в области 20–50 °С); возможность переработки свободных жирных кислот в БдТ; простота рециклизации иммобилизованных липаз; не требуется промывок с большим расходом воды; возможность обработки влажного сырья; возможность генетического улучшения катализатора и его оптимизации под конкретные процессы.

Недостатки липазного катализа: высокая цена ферментов; большее время реакции; риск инактивации липаз метанолом/этанолом, а также образующимся в ходе реакции глицерином.

Несмотря на ряд проблем, липазный катализ — наиболее экологически безопасный и перспективный технологический процесс получения БдТ, позволяющий получать экологически безупречный продукт, не наносящий ущерба окружающей среде ни на стадии использования, ни на стадии производства.

На сегодня доступно множество коммерческих препаратов липаз. Наиболее широко используются:

— Novozym 435 — липаза, получаемая из *Candida antarctica*, иммобилизованная на макропористом полиметилметакрилате;

— Lipozyme RM IM — липаза, получаемая из *Rhizomucor miehei*, иммобилизованная на анионите;

— Lipozyme TL IM — липаза, получаемая из *Thermomyces lanuginosus*, иммобилизованная на гранулированном силикагеле.

Липазы по свойствам могут быть либо региоспецифичными, либо нет. Подавляющее большинство региоспецифичных липаз действуют на крайние 1,3-эфирные связи триглицерида, тогда как им трудно реагировать с центральной 2-связью. Lipozyme IM одна из наиболее широко используемых региоспецифичных липаз, а Novozym 435 — наиболее популярная неспецифичная липаза. Естественно, что при использовании 1,3-региоспецифичных липаз для производства БдТ не используется 2-е положение триглицерида, т.е. фактически выход продукта сокращается на треть. Однако это препятствие может быть уменьшено использованием ацил-миграции, т.е. стимулированием перехода ацильных

групп триглицеридов из положения 2 в свободные положения 1 или 3 с последующей реакцией с 1,3-региоспецифичной липазой. Ацил-миграция может быть индуцирована в определенных условиях. Это, например, задействование полярных носителей для иммобилизации, таких как ионообменные смолы (анионит в случае Lipozyme IM), или добавление силикагеля в реакционную среду. Так в [22] с использованием 1,3-региоспецифичной липазы Lipozyme TL при добавлении дополнительно 6 мас.% силикагеля в реакционную среду выход увеличился с 66 до 90 %. В некоторых исследованиях [23] был применен метод комбинированного использования 1,3-региоспецифичной (Lipozyme TL IM) и неспецифичной (Novozym 435) липаз. Учитывая, что стоимость Novozym 435 намного больше стоимости Lipozyme TL IM, можно снизить цену БдТ.

Из продуцентов липаз большое распространение в работах по трансэтерификации получили грибы: рода *Candida*: *C. antarctica* [5] (включая коммерческие препараты Lipozyme CALB L, Lipase SP435, Novozym 435), *C. rugosa* [24] и *C. sp.* 99–125 [29]; *Rhizomucor miehei* (ранее *Mucor mihei*) [5] (включая коммерческие препараты Lipozyme IM, Lipozyme RMIM); *Thermomyces lanuginosus* [22] (включая коммерческие препараты Lipozyme TL, Lipozyme-TLIM); *Rhizopus*: *R. niveus* и *R. oryzae* [24]; *Penicillium*: *P. camembertii* [24] и *P. expansum* [7]; *Aspergillus niger* [24]; *Saccharomyces cerevisiae* [25].

Несколько реже в качестве продуцентов липаз используют бактерии: *Burkholderia cepacia* (ранее *Pseudomonas cepacia*) [24] (включая коммерческие препараты Lipase PS-30); *Pseudomonas fluorescens* [24]; *Alcaligenes sp.* [4]; *Bacillus subtilis* [26]; *Chromobacterium viscosum* [27]; *Enterobacter aerogenes* [28]; *Photobacterium lipolyticum* [8].

Из животных ферментов нередко используется 1,3-региоспецифичная свиная панкреатическая липаза [9].

В отличие от других видов катализа трансэтерификации триглицеридов катализ липазами позволяет решить проблему СЖК: его скорость во много раз больше, чем кислотного катализа, и к тому же часть сырья (нередко весьма весомая, которую составляют СЖК и которую при щелочном катализе необходимо отделять и отбрасывать) при использовании липаз также переводится в эфиры, и таким образом, резко увеличивается выход БдТ. В связи с этим, ближайшее экономически выгодное применение липаз видится в переработке кислых масел.

Весьма интересны работы [30, 31] (исследователи проводили двухстадийный липазный катализ нерафинированного рапсового масла, насыщенного свободной олеиновой кислотой (77,9 %)), а также [23] (использовался побочный продукт рафинации соевого масла (28 % СЖК)).

С учетом вредных для процесса веществ, содержащихся в нерафинированном сырье, следует отметить фосфолипиды. Так при метанолизе неочищенного соевого масла иммобилизованной липазой из *Candida antarctica* (Novozym 435) было выяснено, что именно фосфолипиды, содержащиеся в растительной смоле, значительно ингибируют реакцию [31].

Экологически безупречное биодизельное топливо

В исследовании [32] было получено топливо, запатентованное исследователями как Ecodiesel-100. По сути, этот продукт — смесь двух частей этиловых эфиров жирных кислот (ЭЭЖК) и одной части моноглицеридов, с незначительным количеством диглицеридов и, как утверждается, по физико-химическим свойствам похож на дизельное топливо и БдТ, однако в ходе реакции его получения не образуется побочный продукт — глицерин. В целях исследования получения Ecodiesel-100, были проведены трансэтерификация подсолнечного масла 1,3-региоспецифичной свиной панкреатической липазой, иммобилизованной на сепиолите, и корреляция выхода продуктов с использованием спиртов. При этом выяснилось, что при использовании 96 %-ного этанола вместо абсолютного выход ЭЭЖК снижался с 60,7 до 35,3 %, т.е. практически вдвое за счет удвоения доли моно- и диглицеридов.

Ключевые проблемы биокатализа в производстве биодизельного топлива

Иммобилизация. На сегодня главный лимитирующий фактор применения липаз при производстве БдТ — их цена, она составляет более 90 % общей стоимости получаемых метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК) [4]. Использование свободных липаз экономически бессмысленно: катализатор ввиду трудности его выделения из реакционной смеси будет использоваться, как и при щелочном катализе, фактически одноразово. Таким образом, липазы должны использоваться повторно максимальное

число циклов. Для этого необходима их иммобилизация. При выборе носителя для иммобилизации следует руководствоваться экономическими соображениями. Относительно дешевы носители: силикагель [22], диатомит [27] и каолинит [33].

Оптимизация ацил-акцептора. Один из способов избежать инактивации липаз — проведение переэтерификации с использованием таких ацил-акцепторов, как метилацетат [34] и этилацетат [35], в качестве альтернатив метанолу и этанолу соответственно. При переэтерификации вместо глицерина образуется более ценный побочный продукт — триацетин.

Согласно [34], для превращения соевого масла использовался метилацетат (катализатор Novozym 435). Не было обнаружено никакого ингибирующего воздействия на липазы, получен выход 92 %, активность липаз оставалась стабильной более 100 циклов. При использовании метанола уже с молярным соотношением метанола с маслом более 1:1 наблюдалось значительное ингибирование липазы, тогда как с метилацетатом без ущерба для липаз применялось соотношение 12:1. При проведении реакции с нерафинированным соевым маслом и метанолом был получен выход лишь около 30 %, вследствие деактивации липаз фосфолипидами [31], которые не влияли на реакцию с метилацетатом, вероятно, из-за его большой концентрации (выход также 92 %).

В [35] при использовании этилацетата для получения БдТ из масла ятрофы и подсолнечника (катализатор — Novozym 435) наблюдались аналогичные преимущества по сравнению с этанолом. При переэтерификации активность липаз сохранялась более 12 циклов реакции, тогда как при этанолизе она терялась уже за шесть.

Тем не менее, стоимость этих ацил-акцепторов при переэтерификации на порядок выше, чем соответствующих спиртов, и, к тому же, обычно для реакции требуется большое молярное отношение ацил-акцептора к маслу.

Устранение влияния продуктов реакции. В некоторых работах утверждается, что липазы теряют часть активности из-за присутствия глицерина в реакционной среде, который, накапливаясь в реакторе, обволакивает поверхность ферментов. Для борьбы с этим предлагается удалять глицерин *in situ* диализом [36] или же вести трансэтерификацию в трет-бутаноле [23] или изопропанолу [37], которые растворяют глицерин, одновременно увеличивая растворимость спирта.

Реактивация биокатализатора. Деактивированная липаза может быть восстановлена выдерживанием в спиртах, содержащих три и более углеродных атома, предпочтительно 2-бутанол или трет-бутанол [38]. В данном исследовании авторам удалось восстановить этими спиртами соответственно около 56 и 75 % начальной активности полностью деактивированной липазы Novozym 435.

Морское сырье для биоэтанола

Морские биоресурсы перспективны и для получения топливного этанола. Технологии 2-го поколения, основанные на использовании лигноцеллюлозы (отходы сельского хозяйства и переработки древесины) даже при самом высоком уровне развития будут иметь фундаментальный недостаток — образование твердых отходов лигнина. Содержание лигнина в древесине хвойных и лиственных пород составляет соответственно 23—38 и 14—25 мас.% [39]. Этот недостаток в принципе невозможно устранить, даже используя генетически модифицированные культуры, поскольку минимальное содержание лигнина ограничено требованиями к механической устойчивости растений.

Альтернативным сырьем в прибрежных регионах может быть биомасса водорослей, которые обладают большей продуктивностью, чем наземные растения, поскольку у наземных растений фотосинтез происходит только в листе (хвое), а у водорослей в фотосинтезе принимает участие вся поверхность. Содержание углеводов у ламинариевых и фукусковых достигает 73—74 % [40] (в том числе целлюлозы до 20 % [41]). Продуктивность ламинарии по сухой массе 24,1 кг/м² в год; плантации этих водорослей в Баренцевом море ориентировочно могут давать 18 млн л биотоплива [42].

Ключевой проблемой является замена экологически опасного кислотного гидролиза ферментативным.

В состав клеточной стенки водорослей входят: целлюлоза, гемицеллюлоза, пектины, протеины [43], поэтому наиболее глубокая деструкция целлюлозы и других полисахаридов растительной биомассы возможна под действием комплексных полиферментных систем. Нами разработан процесс каскадного ферментативного гидролиза биомассы водорослей ламинарии сахаристой *Laminaria saccharina* с использованием коммерческих ферментных препаратов, представленных на российском

рынке (Dysticim BA, Zeremix 6XMG, Ultraflow L, Viscoflow MG, Cellolux-A, Ollzime BG). Совместное использование наиболее эффективных ферментов при оптимальных условиях позволило добиться выхода редуцирующих веществ 70 % от максимального в сырье [44].

Заключение

Интенсивное развитие индустрии БдТ и биотоплива вообще имеет не только технологические и экономические, но и этические, политические аспекты. Показано, что ведется поиск экологически безопасных катализаторов, технологий и источников сырья, не затрагивающих продовольственных интересов человека. Одним из вариантов развития биодизельной индустрии является биокаталитическая переработка морского сырья. Это направление позволит не только создать экологически и этически безупречные топлива, не наносящие вред ни продовольственному рынку, ни окружающей среде, но и отказаться от использования высокотоксичного метанола. Переход на ферментативный катализ позволит получать не только БдТ, но и глицерин, а также смесь аминокислот и пептидов (из белков морепродуктов) Данные продукты биологически активны и будут широко применяться в фармацевтике и в медицинской практике.

Литература

1. Федоренко В.Ф. Состояние и развитие производства биотоплива: Науч. Аналит. Обзор./ В.Ф. Федоренко, Ю.Л. Колчинский, Е.П. Шилова— М.: ФГНУ «Росинформагротех», 2007.
2. Электронный ресурс [Режим доступа: http://export.by/?act=s_docs&mode=view&id=1875&type=by-country&country_id=19&mode2=archive&doc=64, свободный].
3. Электронный ресурс [Режим доступа: <http://www.cbio.ru/modules/news/article.php?storyid=3178>, свободный].
4. Park E.Y., Sato M., Kojima S. // Enzyme Microb. Technol. 2006. Vol. 39. № 4. P. 889.
5. Nelson L.A., Foglia T.A., Marmer W.N. // J. Am. Oil Chem. Soc. 1996. Vol. 73. № 8. P. 1191.
6. Hernández-Martín E., Otero C. // Bioresour. Technol. 2008. Vol. 99, № 2. P. 277.
7. Li N.-W., Zong M.-H., Wu H. // Process Biochem. 2009. Vol. 44. № 6. P. 685.

8. Yang K.S., Sohn J.-H., Kim H.K. J. // Biosci. Bioeng. 2009. Vol. 107. № 6. P. 599.
9. Desai P.D., Dave A.M., Devi S. // Food Chem. 2006. Vol. 95. № 2. P. 193.
10. Royon D., Daz M., Ellenrieder G., Locatelli S. // Bioresour. Technol. 2007. Vol. 98. № 3. P. 648.
11. Li X., Xu H., Wu Q. // Biotechnol. Bioeng. 2007. Vol. 98. № 4. P. 764.
12. Watanabe Y., Shimada Y., Sugihara A. et al. // J. Am. Oil Chem. Soc. 2000. Vol. 77. № 4. P. 355.
13. Shah S., Gupta M.N. // Chem. Cent. J. 2008. Vol. 2. № 1.
14. Abigor R.D., Uaudia P.O., Foglia T.A. et al. // Biochem. Soc. Trans. 2000. Vol. 28. № 6. P. 979.
15. Xu G., Zhang B., Liu S., Yue // J. Agric. Sci. China. 2006. Vol. 5. № 11. P. 859.
16. Liu Y., Xin H., Yan Y. // Ind. Crops Prod. 2009. Vol. 30. № 3. P. 431.
17. Wu W.H., Foglia T.A., Marmer W.N., Phillips J.G. // J. Am. Oil Chem. Soc. 1999. Vol. 76. № 4. P. 517.
18. Breivik H., Haraldsson G.G., Kristinsson B. // J. Am. Oil Chem. Soc. 1997. Vol. 74. № 11.
19. Электронный ресурс [Режим доступа: <http://www.sraum.ru/content/view/590/12/>, свободный].
20. Электронный ресурс [Режим доступа: <http://www.komersant.ru/doc.aspx?DocsID=524632&print=true>, свободный].
21. Электронный ресурс [Режим доступа: <http://www.cbio.ru/modules/sections/index.php?op=viewarticle&artid=3354>, свободный].
22. Du W., Xu Y.Y., Liu D.H., Li Z.B. // J. Mol. Catal. B: Enzym. 2005. Vol. 37. № 1. P. 68.
23. Wang L., Du W., Liu D., Wang L., Li L., Dai N. // J. Mol. Catal. B: Enzym. 2006. Vol. 43. № 1. P. 29.
24. Yang J., Guo D., Yan Y. // J. Mol. Catal. B: Enzym. 2007. Vol. 45. № 3. P. 91.
25. Zeng H., Liao K., Deng X., Jiang H., Zhang F. // Process Biochem. 2009. Vol. 44. № 8. P. 791.
26. Ying M., Chen G. // Appl. Biochem. Biotechnol. 2007. Vol. 137. № 1. P. 793.
27. Shah S., Sharma S., Gupta M.N. // Energy Fuels. 2004. Vol. 18. № 1. P. 154.
28. Kumari A., Mahapatra P., Garlapati V.K., Banerjee R. // Biotechnol. Biofuels. 2009. Vol. 2. № 1.
29. Nie K., Xie F., Wang F., Tan T. // J. Mol. Catal. B: Enzym. 2006. Vol. 43. № 1. P. 142.
30. Watanabe Y., Pinsiroadom P., Nagao T. et al. // J. Mol. Catal. B: Enzym. 2007. Vol. 44. № 3. P. 99.
31. Watanabe Y., Shimada Y., Sugihara A., Tominaga Y. // J. Mol. Catal. B: Enzym. 2002. Vol. 17. № 3. P. 151.
32. Caballero V., Bautista F.M., Campelo J.M. et al. // Process Biochem. 2009. Vol. 44. № 3. P. 334.
33. Iso M., Chen B., Eguchi M., Kudo T., Shrestha S. // J. Mol. Catal. B: Enzym. 2001. Vol. 16. № 1. P. 53.
34. Du W., Xu Y., Liu D., Zeng J. // J. Mol. Catal. B: Enzym. 2004. Vol. 30. № 3. P. 125.
35. Modi M.K., Reddy J.R.C., Rao B.V.S.K., Prasad R.B.N. // Bioresour. Technol. 2007. Vol. 98. № 6. P. 1260.
36. Bako K.B., Kova F.C.S., Gubicza L., Hansco // J.K. Biocatal. Biotransform. 2002. Vol. 20. № 6. P. 437.
37. Xu Y., Du W., Zeng J., Liu D. // Biocatal. Biotransform. 2004. Vol. 22. № 1. P. 45.
38. Chen J.W., Wu W.T. // J. Biosci. Bioeng. 2003. Vol. 95. № 5. P. 466.
39. Фенгел Д. Древесина (химия, ультраструктура, реакции) [Текст]: пер. с англ. / Д. Фенгел, Г. Вегенер; под ред. А.А. Леоновича. — М.: Наука, 1988.
40. Mucci A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae / Thomas A. Davis, Bohumil Vollesky, Alfonso Mucci // Water Research. 2003. Vol. 37. P. 4311.
41. Воскобойников Г.М., Зубова Е.Ю. Биохимический состав промышленных бурых водорослей / Промысловые и перспективные для использования водоросли и беспозвоночные Баренцева и Белого морей. Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 1998. С. 306.
42. Петров М.С. Бурые водоросли в биотехнологии. СПб: Химия, 2002.
43. Kloareg B., Quatrano, R.S. Structure of the cell walls of marine algae and ecophysiological functions of the matrix polysaccharides // Oceanogr. Mar. Biol. Annual Rev. 1988. Vol. 26. P. 259.
44. Алексеева З.Ю., Еникеев А.Х., Галынкин В.А. и др. / Полиферментативный гидролиз полисахаридов водорослей *Laminaria sachariina*// Изв.СПбГТИ(ТУ) 2009. № 6 (32). С. 50.

УДК 66.071.6

МЕМБРАННЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ ИЗ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ ОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ

© 2010 г. **В.В. Тепляков**¹,
В.С. Хотимский¹, **А.В. Яковлев**¹,
М.Г. Шалыгин¹, **Л.Г. Гасанова**¹,
В.Б. Зенькевич², **А.И. Нетрусов**³

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

² НПК «Биотест», Кириши

³ Кафедра микробиологии биологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

Введение

Мировое потребление энергии увеличивается с каждым годом, при этом активно расходуются невозобновляемые запасы традиционных видов топлива, таких как нефть, уголь и природный газ. В настоящее время мировое потребление топлива (включая жилищное хозяйство, транспорт, сельское хозяйство и технику) составляет свыше 5 млрд. т в нефтяном эквиваленте, из которых только 0,5 % приходится на биотопливо. Однако по прогнозам на 2015 г. доля биотоплива возрастет более чем в 2 раза при общем росте потребления только на 15 % [1]. Использование ядерной энергии сопряжено с проблемами безопасности и утилизации ядерных отходов. Доля ветроэнергетики составляет пока около 2 %, и ее можно рассматривать лишь как вспомогательный

вариант. Для решения энергетических проблем активно развиваются технологии использования других возобновляемых источников энергии, одним из которых — перспективным и безопасным для окружающей среды и первичных природных ресурсов является растительная биомасса — в основном, отходы сельского хозяйства [2]. Из биомассы получают газообразное (биогаз, биоводород), жидкое (например, этанол, метанол, биодизельное) и твердое (дрова, солома) топлива.

Производство и использование биогаза (а также биоводорода) активно исследуется и развивается как альтернативная технология получения энергии. На примере биогазовых заводов показано, что при правильной организации процесса производства и они оказываются прибыльными. Согласно исследованиям, биогаз наиболее предпочтителен из-за высокого выхода полезной энергии на единицу занимаемой площади и гибкости по исходному сырью. Получают биогаз на заводах по переработке органического сырья: от сточных вод и бытовых отходов до отходов сельскохозяйственной промышленности. В Европе, например, в 2006 г. было произведено около $14 \cdot 10^9$ м³ биогаза, и его ежегодный прирост составляет 10—20 % [3].

Биогаз получают биологической переработкой органических материалов метаногенным сообществом бактерий в анаэробных условиях [4]. Биогаз содержит, в основном, CH₄ (50—70 об.%) и CO₂ (30—50 об.%) и небольшие количества примесей (H₂O, H₂S и NH₃).

В настоящее время наиболее популярно использование биогаза в когенерационных установ-

Тепляков В.В. — докт. хим. наук, профессор, зав. лабораторией физико-химии мембранных процессов Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева. Тел.: (495) 955-43-46. E-mail: tepl@ips.ac.ru.

Хотимский В.С. — канд. хим. наук, зав. лабораторией синтеза полимерных мембран того же института. Тел.: (495) 955-42-11. E-mail: hotimsky@ips.ac.ru.

Яковлев А.В. — аспирант, мл. науч. сотрудник лаборатории физико-химии мембранных процессов того же института. Тел.: (495) 955-42-29. E-mail: ayakovlev@ips.ac.ru.

Шалыгин М.Г. — канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник той же лаборатории. Тел.: (495) 955-42-29. E-mail: mshalygin@ips.ac.ru.

Гасанова Л.Г. — канд. хим. наук, науч. сотрудник лаборатории физико-химии мембранных процессов того же института. Тел.: (495) 955-43-46. E-mail: gasanova@ips.ac.ru.

Зенькевич В.Б. — председатель научно-производственного кооператива «Биотест» (187110, Ленинградская обл., г. Кириши, пр-т Победы, 40). Тел./факс: (813 68) 25-081. E-mail: luti@yandex.ru.

Нетрусов А.И. — докт. биол. наук, профессор, зав. кафедрой микробиологии биологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Тел.: (495) 939-27-63. E-mail: anetrusov@mail.ru.

ках для комбинированного производства тепла и электроэнергии. Такой выбор обоснован при непосредственной близости потребителей тепла, однако в большинстве случаев это требование невыполнимо. Как следствие, избыток тепла должен быть рассеян в атмосферу, что снижает общую эффективность получения энергии и требует дополнительных затрат электроэнергии. Избавиться от этого недостатка можно кондиционированием (удалением примесей) биогаза до уровня природного газа с последующей его закачкой в сеть газопроводов для доставки потребителям с минимальными затратами и использования в жилищном хозяйстве и промышленности. В соответствии с ISO 13686, для закачки метана в сетевые магистрали содержание примесей в нем не должно превышать: кислорода — 0,5 %; диоксида углерода — 2,0 %; азота — 5,0 %; сероводорода — 5 мг/м³; кремния — 10 мг/м³ (общ.). Начальное содержание примесей в биогазе существенно превосходит требования (особенно по CO₂), поэтому этап кондиционирования необходим перед подачей биогаза в газовую сеть. При кондиционировании биогаза необходимо обеспечить невысокую стоимость процесса очистки, не превышающую стоимости метана, получаемого из других источников, что делает невыгодным применение методов классической сорбции, вымораживания и пр. Как наиболее перспективные системы кондиционирования газообразного биотоплива (биогаза и биоводорода) рассматриваются традиционные газоразделительные мембранные системы, а также газо-жидкостные мембранные контакторы (МК).

При производстве жидкого биотоплива возникает проблема очистки спиртов, поскольку их содер-

жание в получаемых водно-органических смесях составляет ≤ 10 мас.%, необходима дополнительная стадия, обеспечивающая выделение целевых компонентов. Перспективны для этой цели процессы первапорации и пароразделения, основанные на мембранной технологии.

Выделение газообразных энергоносителей стандартными мембранными системами

Суть мембранного разделения в избирательном пропускании мембраной разных компонентов газовой смеси при условии разницы давлений подаваемого и отбираемого потоков. Диоксид углерода проходит через мембрану лучше, чем метан, поэтому во время движения потока биогаза вдоль мембраны концентрация CO₂ в нем уменьшается, а CH₄ возрастает, что позволяет добиться извлечения метана требуемой чистоты.

Предварительный выбор материала мембраны для разделения биогаза может быть сделан с использованием диаграммы Робсона (рис. 1), отражающей селективность разделения смеси в зависимости от уровня проницаемости полимерного материала.

Как видно из рис. 1, селективность может достигать нескольких сотен, но при этом мембранный материал будет малопроницаемым (практически барьерным) [5]. Практическое использование в качестве мембран находят только несколько материалов (табл. 1).

Отметим, что первая практическая реализация мембранного кондиционирования биогаза с использованием рулонных мембранных модулей на основе ацетат-целлюлозных мембран состоялась более 30 лет назад [8]. Мембранная установка про-

Таблица 1

Свойства непористых полимерных газоразделительных мембран [5–7]

Фирма-производитель	Материал мембраны	Проницаемость газов, л/(м ² ·ч·атм.)			Селективность CO ₂ /CH ₄
		N ₂	CO ₂	CH ₄	
«UBE» (Япония)	Полиимид (60 °С)	9,1	240	6,1	40
«Generon» (США)	Тетрабромполикарбонат (25 °С)	1,8	45	1,3	35
«Synara» (США)	Ацетат целлюлозы (25 °С)	5,0	185	5,4	35
«Monsanto» (США)	Полисульфон (35 °С)	3,8	104	3,8	27
Кусковский химический завод	Поливинилтриметилсилан (25 °С)	120	2600	250	10
ООО «Владипор»	Ариллат-силоксановый сополимер (SILAR®) (25 °С)	190	2000	545	3,7

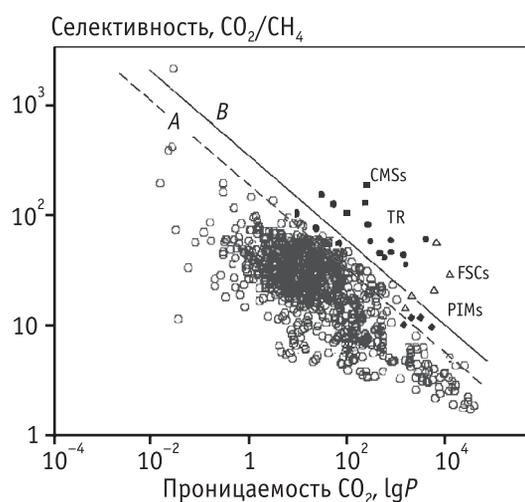


Рис. 1. Диаграмма Робсона для пары газов CO_2/CH_4 : А – верхняя граница на 1991 г., В – то же на 2008 г., CMS_s – углеродные молекулярные сита, TR – термоперегретые полимеры, FSCs – полимеры с фиксированным переносчиком, PIMs – полимеры с внутренней микропористостью. 1 баррер = 10^{-10} см³ (н.у.)/(см·с·см.рт.ст.)

работала полтора года и имела производительность 60 н.м³/ч, обеспечивая получение метана чистотой 96,5 об.% при давлении 1,7–3,0 МПа.

Пример современного процесса мембранного кондиционирования биогаза (рис. 2) — на биогазовом заводе в пригороде Вены [9]. Производительность завода по исходному биогазу около 1000 м³/ч. Для кондиционирования использованы разные разделительные методы: для удаления воды и аммиака — конденсация, сероводорода — реагентный, основной примеси — CO_2 — мембранный.

В 2008 г. в Европе работало 80 заводов по кондиционированию биогаза, обеспечивающих общую

мощность в 200 МВт (в пересчете на тепло), что эквивалентно потреблению 170 млн м³ природного газа в год [10].

Несмотря на высокие показатели разделения, отметим, что в биогазе присутствует ряд органических компонентов: алканы и циклоалканы, галогенированные углеводороды, кетоны, ароматические соединения, терпены, тиолы (меркаптаны), силоксаны, алкилсульфиды, летучие жирные кислоты и спирты [4, 11]. Известно, что диапазон селективности мембран (например, на основе полиимидов) для смесей органических паров с воздухом 20–500 [12], следовательно, при мембранном кондиционировании биогаза концентрация органических примесей в нем будет уменьшаться. Однако эти компоненты даже в малых концентрациях могут существенно воздействовать на материал мембраны и изменять ее разделительные характеристики, приводя к значительному понижению проницаемости CO_2 [13]. С учетом зависимости характеристик мембран от присутствия и содержания примесей в биогазе, и того, что эти зависимости исследовались лишь для небольшого числа мембран и органических соединений [12, 14, 16], становится ясным, что выбор мембраны, обеспечивающей эффективное кондиционирование биогаза — задача непростая.

Так же один из серьезных недостатков мембранного разделения — необходимость применения энергозатратной стадии компримирования газовой смеси перед ее подачей в мембранный модуль для обеспечения приемлемого уровня производительности, поскольку поток газа через мембрану пропорционален приложенному перепаду давления. Применение же мембран с высокой проницаемос-

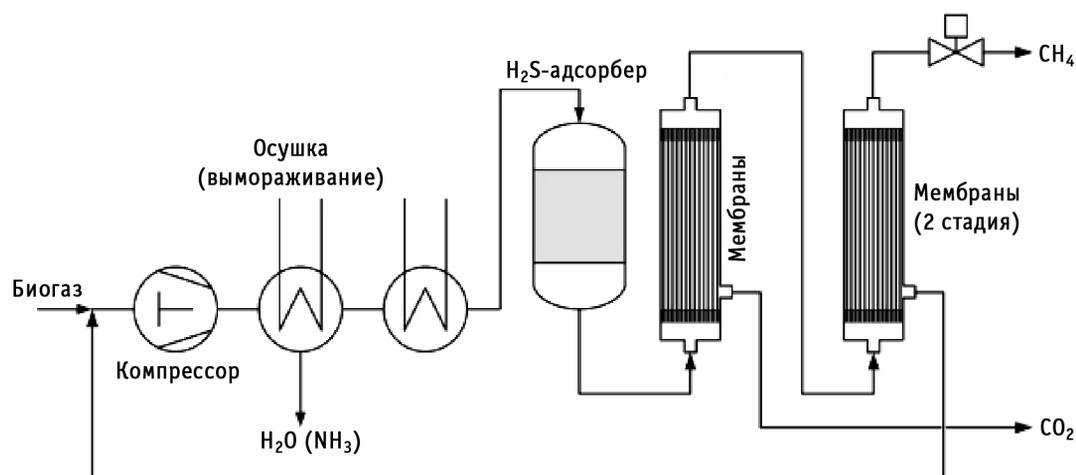


Рис. 2. Схема процесса выделения метана из биогаза

тью невыгодно из-за их низкой селективности (см. табл. 1), поскольку возникает необходимость в увеличении числа стадий разделения, требующих повторного компримирования.

Газожидкостные мембранные контакторы для кондиционирования биогаза и биоводорода

Основные направления развития газоразделительных систем — повышение факторов разделения и степени извлечения компонентов, а также уменьшение энергоемкости процесса. Положительный эффект может быть достигнут сочетанием разделительных методов, например, абсорбции и мембранной технологии в газожидкостных МК. В газожидкостном МК массообмен между газовой и жидкой фазами идет через мембрану (рис. 3). Такая разделительная система объединяет преимущества абсорбционных методов разделения — высокую селективность, широкий спектр известных абсорбентов и мембранных методов — известную и постоянную площадь массообмена, высокую плотность упаковки и возможность независимого регулирования потоков по обе стороны мембраны.

Изучение разделения смесей с использованием МК наиболее развито в области МК с пористыми мембранами из-за их коммерческой доступности и малого сопротивления массопереносу по сравнению с непористыми [17]. Но работа с такими МК требует очень точного контроля трансмембранного перепада давления во избежание проникновения жидкости в поры мембраны, которое приводит к значительному увеличению сопротивления мембраны массопере-

носу и уносу абсорбента. В ряде работ показано, что жидкость со временем проникает в поры гидрофобной мембраны, даже если поддерживается соответствующее трансмембранное давление, поэтому применение непористых мембран предпочтительно. Так как в МК основное сопротивление массопереносу, начиная с некоторого уровня, как правило, сосредоточено в жидкой фазе, проницаемость непористой мембраны не влияет на характеристики МК. К сожалению, широкое исследование и применение перспективных МК с непористыми мембранами сдерживается отсутствием коммерчески доступных высокопроницаемых непористых мембран, которые, к тому же должны быть стабильны при контакте с абсорбентами.

Результаты теоретического исследования разделения CO_2 -содержащих газовых смесей при помощи рециркуляционной системы (рис. 4) на основе двух МК с непористыми мембранами показывают, что возможно одновременное достижение высоких факторов разделения и степеней извлечения компонентов в широких диапазонах составов и потоков исходной газовой смеси [18]. Установлено, что разделительные характеристики такой системы нелинейно зависят от операционных параметров, а ключевым является поток жидкого абсорбента (см. рис. 4). Зависимости разделительных характеристик системы от потока жидкого абсорбента во многих случаях имеют экстремум, соответствующий оптимальным условиям разделения. Такое свойство систем на основе МК обеспечивает им высокую гибкость и легкость приведения к оптимальным режимам разделения регулированием потока абсорбента. Это особенно важно в случае применения газоразделительных систем для кондиционирования биогаза (либо биоводорода),

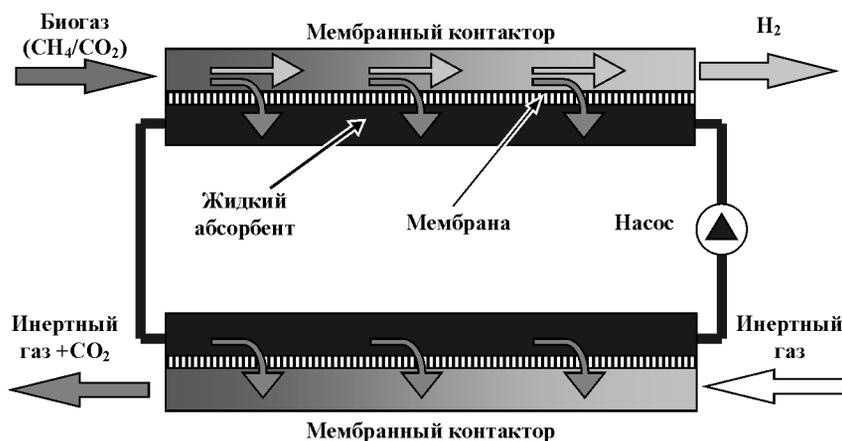


Рис. 3. Схема рециркуляционной системы на основе двух МК для разделения биогаза

поскольку производительность биореакторов и состав биогазовых смесей непостоянны.

Перспективным представляются исследования, которые ведутся в рамках Шестой рамочной программы ЕЭС (проект «HYVOLUTION»), по нетермальному получению водорода из непищевой растительной биомассы [19]. Блок мембранных контакторов в этом случае позволяет получить очищенный до 95 % водород, при его начальной концентрации 70–80 % без компримирования.

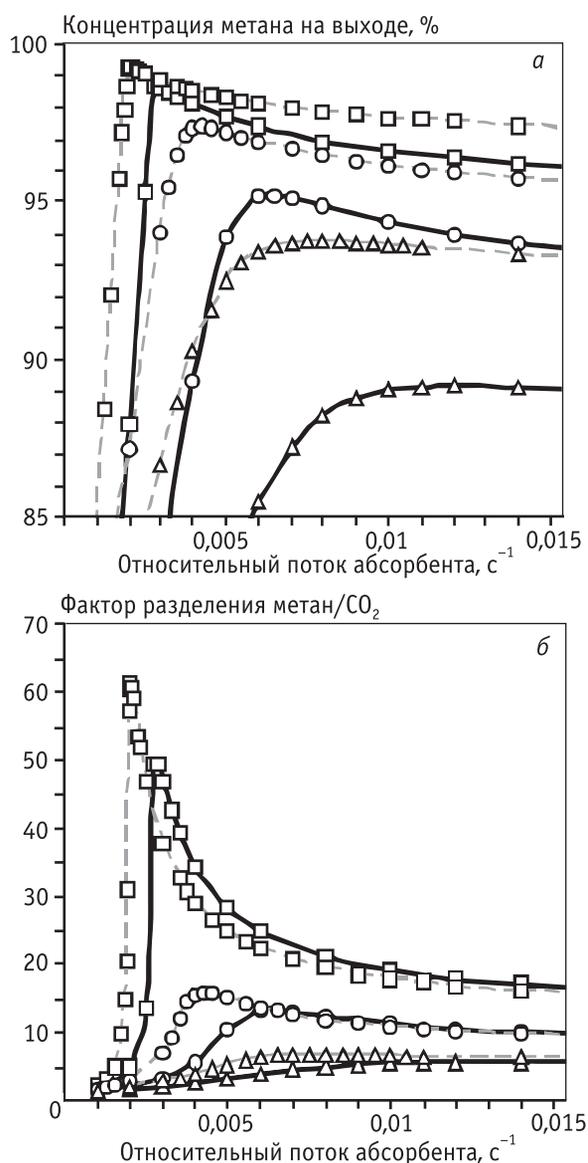


Рис. 4. Зависимость выходной концентрации метана (а) и фактора разделения метан/CO₂ (б) от относительной скорости жидкого абсорбента, состава биогаза (штриховые линии – 70% метана / 30% CO₂; сплошные – 60% метана/40% CO₂) и относительного входного потока биогаза (□ – 0,1 с⁻¹; ○ – 0,15 с⁻¹; △ – 0,2 с⁻¹)

Мембранные системы для концентрирования (выделения) жидких энергоносителей

Биологической переработкой органических отходов можно получать кроме биогаза жидкие энергоносители — биоэтанол и биобутанол.

Получение биоэтанола. Энергии, получаемая при сгорании 1 кг этанола, составляет 65 % энергии, получаемой при сгорании 1 кг бензина. Одна-

ко у этанола более высокое октановое число (102), которое непропорционально увеличивается при смешивании с бензином; например октановое число смеси с 20 % этанола 119 [20]. Биопроизводство этилового спирта основано на сбраживании моносахаридов, источником которых является углеводсодержащее сырье — меласса, крахмал- и целлюлозосодержащее, сбраживаемые в анаэробных условиях при 32–34 °С. Наличие свыше 7–8 об. % спирта ингибирует процесс и требует его удаления из реакционной среды.

Получение биобутанола. Ферментация углеводов в ацетон, бутанол и этанол (АБЭ-ферментация) с помощью сольвентогенных клостридий — хорошо известный процесс. В начале XX в. ацетонобутиловое производство по объему выпускаемой продукции было вторым после получения этанола с использованием дрожжей. Конечное соотношение продуктов АБЭ-ферментации может варьироваться, но максимальная концентрация бутанола не превышает 20 г/л, так как в дальнейшем происходит отравление культуры и ингибирование процесса [21].

В перспективе бутанол может заменить бензин в качестве топлива даже в большей степени, чем этанол, по своим физико-химическим свойствам (табл. 2), экономичности и безопасности. Бутанол может быть смешан с бензином в более высоких пропорциях, чем этанол, и использоваться в существующих автомобилях без модификации системы формирования воздушно-топливной смеси. При сгорании бутанола выделяется больше энергии на рабочий цикл, чем при сгорании этанола, метанола (см. табл. 2).

Потребление бутанола в мире растет, и в 2007 г. составило 2,5 млн т, из них 46 % в странах Азии, 24 % — Америки, 20 % — Европы. Прогнозируемый объем потребления на 2012 г. — 4,0 млн т [20].

Выделение спиртов методом первапорации. При выделении спиртов непосредственно во время процесса брожения существенно повышается производительность ферментера и конверсия сырья. Однако из всех возможных методов разделения для этой цели наиболее подходят отдувка и первапорация. Данные методы наименее энергозатратны по сравнению с другими. Метод первапорационного разделения жидкостей заключается в том, что жидкая смесь (питающий поток) приводится в контакт с непористой мембраной. Проникшие через мембрану пары (пермеат), обогащенные хорошо проникающими компонентами разделяемой смеси, отбираются в ви-

Таблица 2
Сравнительные характеристики топлив [20]

Топливо	Плотность энергии, МДж/л	Воздушно-топливное число	Теплота испарения, МДж/кг	Октановое число	
				R ^{*1}	M ^{*2}
Бензин	32,0	14,6	0,36	91–99	81–89
Бутанол	29,2	11,1	0,43	96	78
Этанол	19,6	9,0	0,92	107	96
Метанол	16,0	6,4	1,20	106	92

*¹ Исследовательское.
*² Моторное.

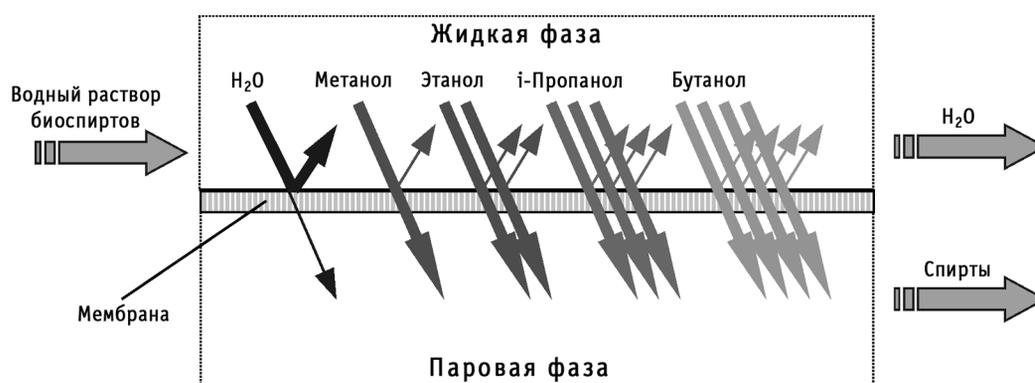


Рис. 5. Схема первапорационного процесса

де пара с обратной стороны мембраны, а обедненная данным компонентом жидкость (ретентат) отводится из модуля. На рис. 5 — пример сравнительной проницаемости воды и спиртов в случае применения органофильных мембран [22].

Для выделения спиртов из ферментационных смесей методом первапорации требуются органофильные мембраны с повышенным сродством к органическим веществам, т.е. более проницаемые по целевым органическим компонентам, чем по воде. Характеристики полимерных мембран, применяемых при первапорационном выделении спиртов, представлены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, ПДМС и мембраны на основе силиконовых каучуков (например, коммерческие мембраны MPF-50) наиболее изучены в качестве органоселективных материалов для выделения биоэтанола и биобутанола. Перапорационные факторы разделения (селективности) бинарных смесей через мембраны на основе ПДМС по парам этанол-вода и бутанол-вода составляют 7 и 40, соответственно [23]. Введением гидрофобного цеолита (силикалита) в такие мембраны могут быть достигнуты

еще более высокие факторы разделения (например, для смеси бутанол-вода более 100 [23]). Мембраны на основе силиконовых каучуков имеют стабильные характеристики при разделении ферментационных смесей, однако потоки пермеата через мембрану не достаточно высоки для их практического применения. Перспективным полимером для этих целей является ПТМСП, селективный по отношению к органическим компонентам.

Основная проблема применения первапорации для извлечения спирта во время непрерывной ферментации состоит в зарастании мембранного модуля микроорганизмами при прокачке через него культуральной жидкости. В случае организации процесса с помощью отдувки эта проблема отсутствует, но факторы разделения при этом ниже [26]. В связи с этим представляется целесообразным применение комбинации отдувки с последующим мембранным выделением спирта из паровой фазы, так как фазовые диаграммы состава смесей вода-этанол и вода-бутанол благоприятны в области малых концентраций (рис. 6).

Таблица 3

Характеристики полимерных мембран при первапорационном разделении водно-спиртовых смесей

Материал, толщина селективного слоя	Фактор разделения спирт/вода	Поток через мембрану, г/(м ² ·ч)	Температура, исходное содержание спирта	Лит. источник
ПДМС* ¹ , 20 мкм (микропор. подложка)	6,7	18	25 °С, 3 % этанола	[23]
ПТМСП* ² , 20-70 мкм	21,2	79	25 °С, 3 % этанола	[23]
ПДМС, 20 мкм (микропор. подложка)	6,4	39	25 °С, 6 % этанола	[23]
ПТМСП, 20-70 мкм	13,7	149	25 °С, 6 % этанола	[23]
Непористая силикалит-силиконовая композиционная мембрана, 100 мкм	31	8	30 °С, 1 % бутанола	[24]
PERVAP-1070d, 29 мкм	44	50	30 °С, 1 % бутанола	[24]
Полиуретан	14,5	88	50 °С, 1 % бутанола	[24]
ПДМС	143	70	50 °С, 1 % бутанола	[24]
ПДМС мембрана, импрегнированная силикалитом GFT	58	225	40 °С, 5 % бутанола	[24]
Блок-сополимер простого эфира с амидом	33,4	278	50 °С, 1 % бутанола	[24]
ПТМСП	61	436	25 °С, 6 % бутанола	[25]

*¹ Полидиметилсилоксан.
*² Политриметилсилпропин.

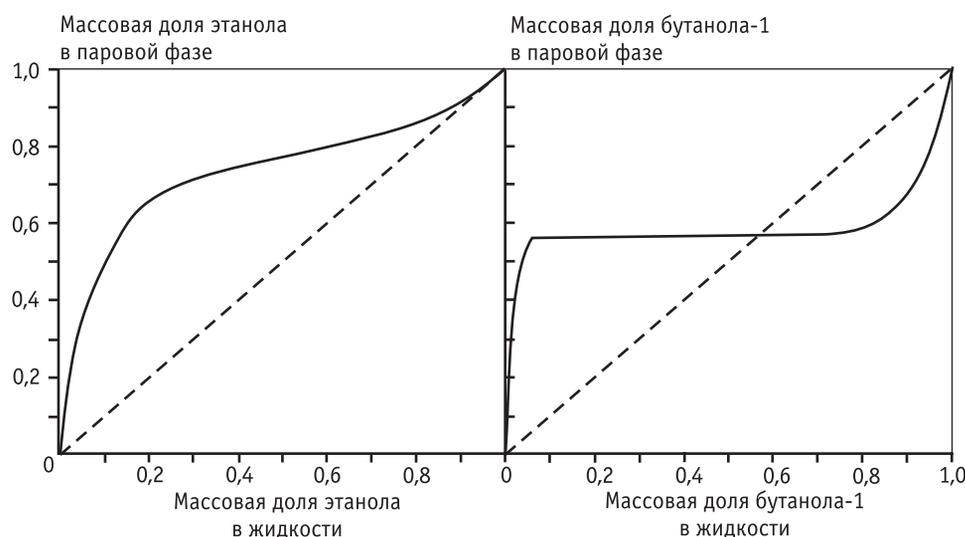
**Рис. 6.** Фазовые диаграммы состава смесей вода–этанол и вода–бутанол

Схема предлагаемого комбинированного мембранного процесса для выделения жидких энергоносителей через паровую фазу, находящегося на данный момент в стадии исследования, представлена на рис. 7.

Из которого видно, что газ-носитель (в данном случае азот) переносит пары, уже обогащенные спиртом при фазовом переходе, в мембранный мо-

дуль, где установлена органофильная мембрана. В мембранном модуле происходит извлечение паров спирта из потока, а газ-носитель с парами воды возвращают в биореактор. По энергозатратам такой процесс близок к первапорации, поскольку дополнительная энергия, необходимая для циркуляции газа-носителя, невелика по сравнению с энергией, затрачиваемой на конденсацию и вакуумирование.

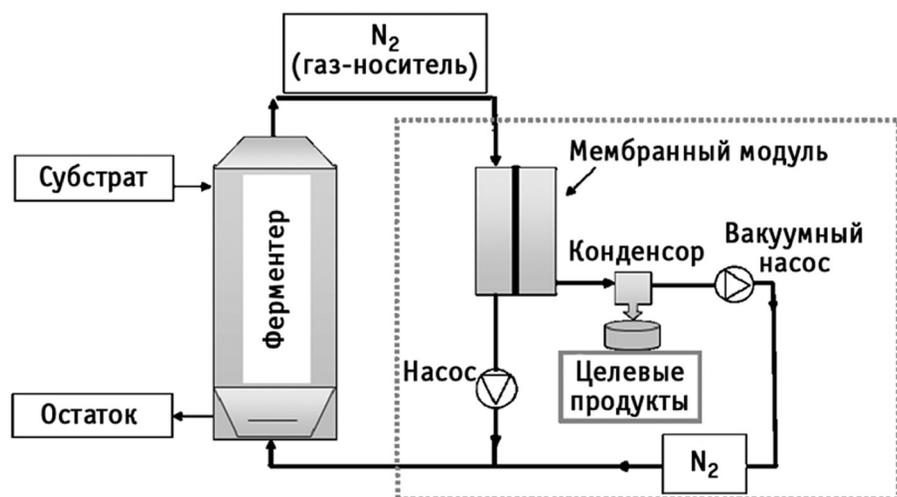


Рис. 7. Схема процесса непрерывного извлечения спиртов из паровой фазы непосредственно во время ферментации

Заключение

В развитии решения проблемы получения высококачественного биотоплива предложены малоэнергосодержащие мембранные системы для кондиционирования биогаза, созданные на основе разработок Института нефтехимического синтеза РАН с участием микробиологов и специалистов в области биомашиностроения. Новизна работы заключается в создании оригинальных активных мембранных высокоселективных систем (мембранных контакторов) для разделения биогаза (биоводорода), использующих жидкие носители, обратимо реагирующие с диоксидом углерода. Представлены результаты моделирования таких систем, работающих в режиме рециркуляции, что обеспечивает замкнутый процесс.

Применение мембранных технологий для получения энергоносителей из альтернативных возобновляемых источников весьма перспективно. Это относится к получению как газообразного, так и жидкого биотоплива, но в каждом конкретном случае, безусловно, требуется обоснованный подход для определения необходимости использования той или иной мембранной системы в общей схеме процесса получения энергоносителей. Для выделения энергоносителей из газовых и/или жидких водно-органических сред рекомендованы высокопроницаемые непористые полимерные мембраны на основе ПВТМС и ПТМСП. Получающиеся концентраты энергоносителей могут быть переработаны в углеводородное топливо с применением комплексных

металлоокисдных катализаторов в процессах сухого риформинга или паровой конверсии.

В статье использованы результаты работ, выполненных при частичной поддержке грантов РФФИ №№ 08-03-92495, 08-03-92503, 08-03-92497, гранта NATO CLG N983361 и гранта IP FP6 019825 «HYVOLUTION». В рамках работ по Госконтракту № 02.526.11.6010. На основе результатов фундаментальных исследований, благодаря сотрудничеству Ассоциации «АСПЕКТ» впервые создана МК демонстрационная система для очистки биогаза.

Литература

1. World Energy Outlook 2008. IEA Publications. 2008.
2. Ягафарова Г.Г., Насырова Л.А. // Нефтегазовое дело. 2006. № 3-4. С. 235.
3. Le Journal Des Energies Renouvelables. 2008. Vol. 186. P. 45.
4. Weiland P. // Applied Microbiology and Biotechnology. 2010. Vol. 85. P. 849.
5. Stern S.A. // Journal of Membrane Science. 1994. Vol. 94. P. 1.
6. Тепляков В.В. // Журнал ВХО им. Д.И.Менделеева. 1987. № 6. С. 693.
7. Baker R.W. Membrane technology and application. N.-Y. Mc. Grow Hill. 2000.
8. Schell W.J., Houston C.D. // Energy Progress. 1983. Vol. 3. P. 96.
9. <http://www.virtuellesbiogas.at/node/384>.
10. Beil M., Hoffstede U., Klaas U. // Energie | wasser praxis. 2009. Vol. 1. P. 44.

11. *Allen M.R., Braithwaite A., Hills C.C.* // Environmental Science & Technology. 1997. Vol. 31. P. 1054.
12. *Feng X., Sourirajan S., Tezel H., Matsuura T.* // Journal of Applied Polymer Science. 1991. Vol. 43. P. 1071.
13. *Wind J.D., Paul D.R., Koros W.J.* // Journal of Membrane Science. 2004. Vol. 228. P. 227.
14. *Paul H., Philipsen C., Gerner F., Strathmann H.* // Journal of Membrane Science. 1988. Vol. 36. P. 363.
15. *Yeom C.K., Lee S.H., Song H.Y., Lee J.M.* // Journal of Membrane Science. 2002. Vol. 198. P. 129.
16. *Borisevich O.B., Syrtsova D.A., Teplyakov V.V. et al.* // Desalination. 2004. Vol. 163. P. 267.
17. *Soon-Hwa Yeon, Ki-Sub Lee, Bongkuk Sea, Yu-In Park, Kew-Ho Lee.* // Journal of Membrane Science. 2005. Vol. 257. P. 156.
18. *Shalygin M., Yastrebov R., Golub A. et al.* // Proc. of the EMS Conference. Montpellier, France. 2009. P. 455.
19. <http://www.biohydrogen.nl/everyone>.
20. *Тарасов В.И.* // Материалы IV Международного Конгресса «Топливный биоэтанол 2009». 2009.
21. *Сергеев В.Н.* // Производство спирта и ликероводочных изделий. 2002. № 4. С. 5.
22. *Волков В.В., Мчедлишвили Б.В., Ролдугин В.И. и др.* // Российские нанотехнологии. 2008. № 11-12. С. 67.
23. *Leland M. Vane.* // Journal of Chemical technology & Biotechnology. 2005. Vol. 80. P. 603.
24. *Srinivasan K. et al.* // Chemical Engineering Science. 2007. Vol. 62. P. 2905.
25. *Fadeev A.G. et al.* // Journal of Membrane Science. 2001. Vol. 186. P. 205.
26. *Ezeji T.C., Qureshi N., Blaschek H.P.* // World Journal of Microbiology & Biotechnology. 2003. Vol. 19. P. 595.

КОНФЕРЕНЦИЯ «КАТАЛИЗ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ: ЗАДАЧИ, ПУТИ РЕШЕНИЯ»

4–5 августа 2010 г., Ангарск, Россия

По инициативе Института катализа Сибирского отделения РАН и при поддержке Минпромторга России и ОАО «Роснефть» была проведена конференция, на которой обсуждались вопросы состояния и перспективы развития катализаторной промышленности в России. Конференция проходила на базе отдыха «Ангара», расположенной вблизи озера Байкал. Организаторами конференции выступили Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (Новосибирск) и ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза» (Ангарск).

В работе конференции приняли участие представители 25 промышленных предприятий, Минпромторга России, ГК «Роснотех», институтов Российской академии наук (РАН), ОАО «Корпорация «Росхимзащита», компания «Sasol Germany GmbH».

С докладами на конференции выступили председатель Научного совета по катализу Российской академии наук академик В.Н. Пармон, генеральные директора ведущих катализаторных заводов в области нефтепереработки, нефтехимии, азотной

промышленности, представители зарубежных компаний и катализаторных производств. ООО «Новокуйбышевский завод катализаторов» представлял ген. директор О.В. Левин, ОАО «АЗКиОС» — ген. директор И.Д. Резниченко, ОАО «НИАП-Катализатор» — ген. директор А.И. Правдин, ООО «Салаватский катализаторный завод» — технический директор И.И. Лукьянчиков, ОАО «Корпорация Росхимзащита» — зам. ген. директора по науке С.Б. Путин, ОАО НИИ «Ярсинтез» — заместитель ген. директора Г.Р. Котельников, «Sasol Germany GmbH» — менеджер А. Малышев.

Ряд выступлений был посвящен проблемам обеспечения российских производств катализаторов оборудованием и сырьем. По инициативе ГК «Роснотех» состоялась презентация и обсуждение дорожной карты «Использование нанотехнологий в каталитических процессах нефтепереработки», разработанной форсайт-центром Высшей школы экономики (докладчик П.Б. Рудник).

С большим аналитическим докладом «Исследования и разработки по катализу в России» выступил

академик В.Н. Пармон. В докладе было отмечено, что доля каталитических процессов в ряде важнейших отраслей химической промышленности составляет 90 %. Мировое производство продукции на основе каталитических процессов — 4 трлн. долл., в России эта сумма оценивается в 300 млрд. долл. Подавляющая часть рынка катализаторов в России принадлежит зарубежным компаниям (для некоторых процессов эта доля составляет до 90 %). Между тем сбалансированный и эффективный рост химического, нефтехимического и нефтеперерабатывающего комплексов России возможен только при наличии собственной диверсифицированной каталитической подотрасли. В докладе были представлены разработки Института катализа СО РАН, касающиеся промышленного освоения катализаторов и каталитических технологий нового поколения для базовых процессов нефтепереработки и производства сырья для нефтехимии.

В докладе И.Д. Резниченко «Современные катализаторы нефтехимии и нефтепереработки» на примере продукции ОАО «АЗКиОС» показана конкурентоспособность отечественных катализаторов на предприятиях нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Номенклатура выпускаемых ОАО «АЗКиОС» катализаторов составляет более 60 наименований, в том числе: катализаторы риформинга бензиновых фракций, изомеризации бензинов, гидрокрекинга и депарафинизации дизельных фракций. Большую долю в ассортименте занимают катализаторы гидроочистки дизельного топлива, прямогонного бензина, Pd-содержащие катализаторы гидрирования диеновых, ацетиленовых углеводородов, катализаторы защитного слоя, а также сорбенты хлора. Отмечен высокий уровень технического сопровождения каталитических процессов специалистами завода, участвующими в загрузке, пуске и мониторинге каталитических процессов с последующей выдачей рекомендаций и корректировкой процессов.

Большой интерес вызвал доклад О.В. Левина «Новое поколение Al—Co—Mo-катализаторов Новокуйбышевского завода катализаторов для получения моторных топлив качества Euro-3, Euro-4», в котором были представлены результаты промышленной эксплуатации катализаторов гидроочистки нефтяных фракций, синтезированных по оригинальной технологии введения гидрирующих металлов в алюмооксидную матрицу. Отмечено, что комплекс мероприятий по совершенствованию пригото-

вления носителя и нанесения активной фазы, а также модернизации технологического и лабораторного оборудования позволили создать и внедрить высокоэффективные катализаторы гидрогенизационных процессов, способные обеспечить качество моторных топлив на уровне Euro-3 и Euro-4.

В докладе С.Б. Путина «Катализаторы в системах жизнеобеспечения» приведены результаты разработок ОАО «Корпорация Росхимзащита» по созданию функциональных наноструктурированных химических продуктов и материалов, позволяющих в значительной степени улучшить технические и эксплуатационные возможности существующих средств химической защиты и систем жизнеобеспечения. Показано, что разработанная отечественная технология синтеза сорбентов на основе цеолитов Li—LSX и Ca—LSX для авиационных средств жизнеобеспечения конкурентоспособна с зарубежными аналогами.

А. Малышев представил доклад «Современные алюмооксидные носители производства катализаторов», в котором рассмотрены основные способы получения гидроксидов и оксидов алюминия, обсуждены разные методы регулирования их свойств, а также области применения, подробно представлена широкая гамма алюмооксидных носителей, полученных по алкоколятной технологии.

В докладе А.И. Правдина «Обеспечение катализаторами предприятий азотной промышленности» были приведены интересные статистические данные, характеризующие распределение долей рынка катализаторов для предприятий азотной промышленности между иностранными и отечественными производителями. Отмечено, что примерно половину катализаторов для азотной промышленности поставляют иностранные компании. Доля рынка иностранных производителей катализаторов для первичного парового риформинга 70 %, а для вторичного — 75 %.

Несмотря на экспансию зарубежных фирм, ООО «НИАП-Катализатор» разработаны новые промышленные катализаторы для производства аммиака, конверсии углеводородного сырья, превращения метанола, очистки газов, а также освоено их промышленное производство. По катализаторам конверсии углеводородного сырья ООО «НИАП» удерживает почти 40 % рынка, прежде всего за счет освоения принципиально новой технологии производства носителей катализаторов.

И.И. Лукьянчиков, выступавший с докладом «Состояние и перспективы развития производства катализаторов», подробно доложил о состоянии производства и применения катализаторов для установок каталитического крекинга. В докладе была представлена информация о новом улучшенном катализаторе каталитического крекинга Ц-600-У, применение которого в установках каталитического крекинга позволяет повысить выход светлых нефтепродуктов и увеличить октановое число бензинов.

Г.Р. Котельников выступил с докладом «Производство и эксплуатация катализаторов дегидрирования», в котором представил основные достижения в области процессов получения мономеров для каучуков и пластмасс, а также катализаторов для этих процессов. Отмечено, что разработанные и выпускающиеся ОАО НИИ «Ярсинтез» катализаторы дегидрирования для производства стирола, дивинилбензола и метилстирола обеспечивают технико-экономические параметры работы, соответствующие лучшим мировым аналогам.

А.С. Бобрин сделал подробный доклад о современных лабораторных и пилотных установках, позволяющих проводить испытания катализаторов в режимах, максимально приближенных к промышленным.

В рамках конференции были организованы круглые столы, посвященные обеспечению российских производств катализаторов оборудованием и сырьем, где с краткими сообщениями и дискуссиями выступили представители отечественных предприятий и организаций, производящих и использующих катализаторы, а также ведущие ученые, чьи разработки близки к практическому применению.

В дискуссиях принимали активное участие представители промышленных предприятий и институтов Российской академии наук: А.С. Носков (ИК СО РАН), К.И. Чернышев (ЗАО «Промышленные катализаторы»), Г.Р. Котельников (ОАО НИИ «Ярсинтез»), Р.П. Кочеткова (НПО «Катализ»), О.А. Парахин (ООО НПК «Синтез»), О.Е. Голов (ООО «Салаватский катализаторный завод»), А.А. Максич (ООО «РАН Комплект»), В.А. Нефедов (ОАО «Катализатор»), Л.Г. Данилова («Süd-Chemie Alvigo Catalysts»), Д.А. Медведев (ООО «Щелковский катализаторный завод»), В.А. Лихолобов, А.С. Белый (ИППУ СО РАН), Е.А. Чернышева (ОАО «ВНИПИнефть»), Даминов А.С. (ОАО «Завод редких металлов»). По итогам состоявшейся конференции было принято решение, публикуемое ниже.

Следующая конференция будет проведена в 2011 г. на Алтае на базе ООО «НПК «Синтез».

А.П. Кагырманова,

А.С. Носков (председатель организационного комитета конференции)

РЕШЕНИЕ КОНФЕРЕНЦИИ «КАТАЛИЗ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ: ЗАДАЧИ, ПУТИ РЕШЕНИЯ» (4–5 августа 2010 г., г. Ангарск)

Участниками конференции отмечена серьезнейшая техническая зависимость российских предприятий нефтепереработки, химии и нефтехимии от поставок катализаторов узким кругом зарубежных компаний, производящих катализаторы. Эта зависимость представляет серьезную угрозу экономической безопасности России, так как, например, даже при краткосрочных (3–6 мес.) прекращении или задержке поставок импортных катализаторов возможна остановка крупнейших производств моторных топлив и полимеров.

Однако Россия сохранила необходимый научный, производственный потенциал и способна устранить указанную зависимость от импортных поставок катализаторов.

Для преодоления критической зависимости от импорта и дальнейшего развития производства катализаторов до уровня, обеспечивающего экономическую и технологическую безопасность России, требуется следующее:

— создание условий для приоритетного использования промышленными предприятиями отечественных научных разработок в области катализа, включая создание независимого национального испытательного центра для сравнительной оценки качества катализаторов, экспертные заключения которого учитывались бы потребителями катализаторов при проведении тендеров;

— создание системы, обеспечивающей возможность комплексного проектирования и модернизации

ции катализаторных производств на современном технологическом уровне;

— высокое качество отечественных прекурсоров (сырья) — солей редких металлов, оксиды и пр. для приготовления промышленных катализаторов;

— углубление международной кооперации российских исследователей и производителей в области исходных материалов для производства катализаторов;

— создание системы подготовки и переподготовки высококвалифицированных кадров в области технологий производства катализаторов;

— оснащение российских заводов современными средствами измерения и контроля качества катализаторов, а также современной аналитической базой.

По итогам конференции даны поручения Институту катализа СО РАН:

1. Организовать инвентаризацию экспериментальной базы российских производителей катализаторов, включая установки и методики оценки качества продукции, в том числе каталитических свойств, а также пилотные установки тестирования каталитических процессов. Для этого:

— подготовить и направить в адрес производителей катализаторов соответствующие опросные листы;

— производители катализаторов должны обеспечить своевременную, согласно требованиям ИК СО РАН, подготовку и передачу запрашиваемой информации.

2. Подготовить необходимые документы совместно с Торгово-промышленной палатой России для обращения в Таможенный комитет для защиты российских производителей катализаторов.

3. Подготовить необходимые документы для формирования направления «Технологии химической переработки и промышленный катализ» в составе ФЦП «Национальная технологическая база» на 2012—2016 гг. с целью разработки катализаторов, оборудования для их производства, новых каталитических процессов, в том числе для систем жизнеобеспечения и защиты человека.

Согласно решениям конференции:

1. Следует развивать сотрудничество с ГК «Роснотех» в целях:

— развития российского рынка катализаторов;

— обеспечения административной и финансовой поддержки создания системы независимой экспертизы реального уровня промышленных катализаторов российского производства и проведения такой экспертизы;

— подготовки необходимых документов для законодательной поддержки российских производителей катализаторов.

2. Участники конференции одобряют деятельность Института катализа Сибирского отделения РАН и ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза» по организации и проведению конференций отечественных производителей катализаторов и считают целесообразным проводить их регулярно.

3. Следующую конференцию российских производителей катализаторов провести на Алтае на базе ООО НПК «Синтез» в III квартале 2011 г. При подготовке ее программы учесть результаты реализации решений настоящей конференции и проблемы комплексного проектирования линий по производству катализаторов и необходимого для этого оборудования.

В.Н. Пармон

Руководитель конференции, академик РАН