



ШКОЛА МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ
Новые каталитические процессы глубокой
переработки углеводородного сырья и биомассы

“Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы”

**НАУЧНАЯ
ПРОГРАММА**

24-25 СЕНТЯБРЯ 2018 г.

Томск, Россия



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН

Российский научный фонд

Вторая школа молодых ученых
«Новые каталитические процессы глубокой
переработки углеводородного сырья и биомассы»

24-25 сентября 2018 г.

Томск, Россия

Научная программа

Сборник тезисов

Новосибирск-2018

Организаторы



ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА
ИМ. Г.К. БОРЕСКОВА



Российский
научный
фонд



Национальный
исследовательский
Томский
государственный
университет



ОМСКИЙ
НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИЙ
ЗАВОД

Научный руководитель школы молодых ученых:

Академик РАН Пармон Валентин Николаевич,
Институт катализа СО РАН, Новосибирск

Научная программа школы включает в себя пленарные лекции

Официальный язык русский

Временная карта Второй школы молодых ученых "Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы "	
24 сентября 2018 г., понедельник	
13:00-14.15	Регистрация
14:15-14:30	Открытие
	<i>Председатель: Водянкина О.В.</i>
14:30-15:00	ПЛ-1 Пармон Валентин Николаевич
15:00-15:30	ПЛ-2 Исмагилов Зинфер Ришатович
15:30-16:00	ПЛ-3 Климов Олег Владимирович
16:00-16:30	кофе-перерыв
	<i>Председатель: Яшник С.А.</i>
16:30-17:00	ПЛ-4 Дахнави Эльдар Мусаевич
17:00-17:30	ПЛ-5 Чесноков Владимир Викторович
17:30-18:00	ПЛ-6 Дубинин Юрий Владимирович
25 сентября 2018 г., вторник	
	<i>Председатель: Сорокина К.Н.</i>
10:00-10:30	ПЛ-7 Восмериков Александр Владимирович
10:30-11:00	ПЛ-8 Яшник Светлана Анатольевна
11:00-11:30	ПЛ-9 Булушев Дмитрий Александрович
11:30-12:00	кофе-перерыв
	<i>Председатель: Булушев Д.А.</i>
12:00-12:30	ПЛ-10 Тарабанько Валерий Евгеньевич
12:30-13:00	ПЛ-11 Сорокина Ксения Николаевна
13:00-13:15	Заккрытие

Научная программа

24 сентября 2018 г., понедельник

Малый конференц-зал Научной библиотеки ТГУ
г. Томск, пр. Ленина, 34а, первый этаж

14.15-14.30 ОТКРЫТИЕ ШКОЛЫ

Председатель:

д.х.н. Водянкина Ольга Владимировна,

Томский государственный университет, Томск, Россия

14.30-15.00 ПЛ-1

Академик РАН Пармон Валентин Николаевич

**Каталитические процессы в условиях сильных
физических воздействий**

Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

15.00-15.30 ПЛ-2

Член-корр. РАН Исмагилов Зинфер Ришатович

Исмагилов З.Р.^{1,2}, Бахтизин Р.Н.³, Мухин В.М.⁴,

Козлов А.П.¹

**Научные основы производства игольчатого кокса
и углеродных сорбентов из нефтяного сырья и из
ископаемых углей**

*1 - Институт углехимии и химического
материаловедения ФИЦ УУХ СО РАН, Кемерово,
Россия*

*2 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск,
Россия*

*3 - Уфимский государственный нефтяной
технический университет, Уфа, Россия*

4 - НПО «Неорганика», Электросталь, Россия

- 15.30-16.00** **Пл-3**
к.х.н. Климов Олег Владимирович
Катализаторы для гидрогенизационных процессов переработки нефтяных фракций: существующий уровень и перспективы развития
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
- 16.00-16.30** **кофе-перерыв**
Председатель:
к.х.н. Яшник Светлана Анатольевна,
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
- 16.30-17.00** **Пл-4**
д.х.н. Дахнави Эльдар Мусаевич
Роль каталитических процессов в ключевых стадиях промышленного синтеза капролактама
Томский государственный университет, Томск, Россия
- 17.00-17.30** **Пл-5**
д.х.н. Чесноков Владимир Викторович
Каталитические методы обезвреживания хлорпроизводных углеводородов
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
- 17.30-18.00** **Пл-6**
к.х.н. Дубинин Юрий Владимирович
Сжигание в кипящем слое катализатора - универсальная технология переработки органического сырья
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

25 сентября 2018 г., вторник

Малый конференц-зал Научной библиотеки ТГУ
г. Томск, пр. Ленина, 34а, первый этаж

Председатель:

к.б.н. Сорокина Ксения Николаевна,

Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

10.00-10.30 **Пл-7**

д.х.н. Восмериков Александр Владимирович

**Процессы и катализаторы конверсии природных
углеводородных газов в практически важные
продукты**

Института химии нефти СО РАН, Томск, Россия

10.30-11.00 **Пл-8**

к.х.н. Яшник Светлана Анатольевна

**Подходы к регулированию каталитических
свойств Си-замещенных цеолитов в пероксидном
окислении органических экотоксикантов и
функционализации метана**

Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

11.00-11.30 **Пл-9**

к.х.н. Булушев Дмитрий Александрович

**Получение водорода из муравьиной кислоты на
гетерогенных катализаторах**

Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

11.30-12.00 **кофе-перерыв**

Председатель:

к.х.н. Булушев Дмитрий Александрович,

Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

12.00-12.30 ПЛ-10

д.х.н. Тарабанько Валерий Евгеньевич

**Получение малотоннажных химических
продуктов и биотоплив из древесины**

Институт химии и химической технологии

СО РАН, Красноярск, Россия

Федеральный исследовательский центр

«Красноярский научный центр СО РАН»,

Красноярск, Россия

12.30-13.00 ПЛ-11

к.б.н. Сорокина Ксения Николаевна

**Перспективные источники возобновляемого
сырья и их биотехнологическая переработка в
востребованные продукты**

Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

Новосибирский государственный национальный

исследовательский университет, Новосибирск,

Россия

13.00-13.15 ЗАКРЫТИЕ ШКОЛЫ

ТЕЗИСЫ ПЛЕНАРНЫХ ЛЕКЦИЙ

ПЛ-2 Исмагилов Э.Р., Бахтизин Р.Н., Мухин В.М., Козлов А.П. Научные основы производства игольчатого кокса и углеродных сорбентов из нефтяного сырья и из ископаемых углей.....	9
ПЛ-3 Климов Олег Владимирович Катализаторы для гидрогенизационных процессов переработки нефтяных фракций: существующий уровень и перспективы развития....	13
ПЛ-4 Дахнави Эльдар Мусаевич Роль каталитических процессов в ключевых стадиях промышленного синтеза капролактама.....	15
ПЛ-5 Чесноков Владимир Викторович Каталитические методы обезвреживания хлорпроизводных углеводородов.....	18
ПЛ-6 Дубинин Юрий Владимирович Сжигание в кипящем слое катализатора - универсальная технология переработки органического сырья.....	21
ПЛ-7 Восмерилов Александр Владимирович Процессы и катализаторы конверсии природных углеводородных газов в практически важные продукты.....	24
ПЛ-8 Яшник Светлана Анатольевна Подходы к регулированию каталитических свойств Si-замещенных цеолитов в пероксидном окислении органических экотоксикантов и функционализации метана.....	27
ПЛ-9 Булушев Дмитрий Александрович Получение водорода из муравьиной кислоты на гетерогенных катализаторах.....	30
ПЛ-10 Тарабанько Валерий Евгеньевич Получение малотоннажных химических продуктов и биотоплив из древесины.....	32
ПЛ-11 Сорокина Ксения Николаевна Перспективные источники возобновляемого сырья и их биотехнологическая переработка в востребованные продукты.....	35

НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ПРОИЗВОДСТВА ИГОЛЬЧАТОГО КОКСА И УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ ИЗ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ И ИЗ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ

Исмагилов З.Р.^{1,2}, Бахтизин Р.Н.³, Мухин В.М.⁴, Козлов А.П.¹

*1 - Институт углехимии и химического материаловедения ФИЦ
УУХ СО РАН, Кемерово, Россия*

2 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

*3 - Уфимский государственный нефтяной технический
университет, Уфа, Россия*

4 – АО «ЭНПО «Неорганика», Электросталь, Россия

Игольчатый кокс – высокотекстурированный углеродный материал, используется для получения крупногабаритных графитированных электродов, применяемых при выплавке стали в электродуговых печах.

Основным условием получения высококачественного игольчатого кокса является квалифицированный подбор и подготовка исходного сырья коксования. В качестве сырья традиционно используются малосернистые остатки термодеструктивного происхождения: дистиллятные крекинг-остатки, смолы пиролиза, тяжелые газойли каталитического крекинга с современных установок FCC

Кинетическая модель термолиза тяжелых нефтяных остатков с образованием двухфазной системы и учитывающая растворяющую силу среды удовлетворительно описывает экспериментальные данные коксообразования, однако не объясняет причину получения из различных видов сырья различных по структурной организации нефтяных коксов.

Вопрос, каким образом из изотропных органических материалов, например, углеводородов нефтяного или угольного происхождения при термической обработке образуется анизотропный графит, долгое время оставался без ответа. Лишь в начале 60-х годов Брукс и Тейлор показали, что это происходит благодаря формированию в материале промежуточного мезофазного состояния.

Сам факт существования мезоморфного состояния означает образование в карбонизируемой массе, вследствие протекания специфических химических реакции, молекул определенного сорта, удовлетворяющих интервалу некоторых структурных характеристик. Это означает, что в процессе термических превращений образуются молекулы, «пригодные» для построения анизотропной жидкокристаллической фазы. Далее, из этих молекул образуются отдельные, сначала небольшие, области анизотропной фазы. По мере дальнейшего протекания реакций термической деструкции карбонизируемой массы, сферы мезофазы растут в размерах, как за счет изотропной среды, так и в следствие коалесценции отдельных сфер мезофазы.

Существенное повышение прочностных и плотностных свойств (α , значит, и микропористости) активных углей может быть достигнуто при использовании в качестве связующего каменноугольных пеков, которые имеют содержание кокса в 2,5-3,0 раза выше, чем каменноугольные смолы.

Основным сырьем для производства АУ по технологии углепекковой композиции является битуминозный уголь следующего качества:

- содержание влаги – не более 5 %;
- содержание золы – не более 3 %;
- содержание летучих веществ – 27-31 %.

Вторым компонентом является каменноугольный пек, имеющий следующие характеристики:

- температура размягчения – 90 °С;
- содержание летучих веществ – 55-60 %;
- содержание коксика – 30 %.

Россия располагает огромными запасами каменных углей битуминозного типа (Ж, Д, Г, ГЖ, ОС, КС) в Кузбассе. Также в районе Кузбасса имеются мощные производства каменноугольных пеков. Поэтому именно на этой сырьевой базе и была начата разработка отечественной углепекковой технологии получения активных углей с использованием метода парагазовой активации.

ПЛ-2

В качестве связующего использовали гранулированный каменноугольный пек ОАО «Алтай-Кокс» (г. Заринск) со следующими характеристиками:

- температура размягчения – 87 °С;
- коксовые остатки – 65,5 %;
- содержание золы – 0,1 %.

Технологический процесс получения активного дробленого угля на основе углепекковой композиции включает следующие стадии:

- подготовка сырья;
- совместное дробление каменного угля и пека;
- размол смеси каменного угля и пека;
- формование углепекковой композиции в брикеты;
- дробление брикетов и их рассев;
- карбонизация дробленых частиц;
- активизация карбонизата и отсева от пыли;
- анализ готового продукта.

Получение угля активного дробленого УПК на основе углепекковой композиции проводилось на лабораторном оборудовании.

Активацию карбонизата проводили в среде водяного пара в ретортной печи, изготовленной из нержавеющей стали, при температуре 860 °С, со скоростью подъема температуры 10 °С/мин и продолжительностью изотермической выдержки 5-6 часов.

Таблица - Характеристика активных углей, полученных из разных марок каменного угля

Мар-ка КУ	Выход, %	Δ , г/дм ³	П, %	V_{Σ}		$V_{ми}$		Адсорбционная способность по		Θ , по бензолу, мин
				см ³ /г	см ³ /см ³	см ³ /г	см ³ /см ³	йоду, %	МГ, мг/г	
Д	28,8	462	88	0,91	0,42	0,39	0,18	85	253	57
Ж	24,3	448	84	0,93	0,41	0,37	0,16	80	241	53
СС+Т	26,7	453	87	1,02	0,46	0,32	0,15	74	217	50

Как следует из данных, приведенных в таблице, наилучшие показатели пористой структуры и адсорбционных свойств как в газовой фазе (ВЗД по бензолу), так и в жидкой фазе (адсорбционная

способность по йоду и метиленовому голубому), имеет образец активного угля на основе каменного угля марки Д. Этот же образец характеризуется наибольшим выходом готового продукта. Суммарный анализ выполненного исследования позволяет рекомендовать для получения опытно-промышленной партии и оптимизации технологии каменный уголь марки Д как основу разрабатываемой углепекковой композиции.

Таким образом, скорейшая организация новых производств АУ в Российской Федерации на базе отечественного каменноугольного сырья (прежде всего, Кузбасса), безусловно, даст мощный толчок развитию производительных сил и обеспечению эффективной защиты окружающей среды.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках соглашения RFMEFI61317X0079.

КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ: СУЩЕСТВУЮЩИЙ УРОВЕНЬ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ

Климов О.В.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

klm@catalysis.ru

Гидрогенизационные каталитические процессы развиваются опережающими темпами по сравнению с другими группами процессов нефтепереработки. Причинами этого являются как повышенные выходы целевых светлых нефтепродуктов, так и их качество, удовлетворяющее современным и перспективным стандартам, недостижимые без использования гидрогенизационных процессов. Под влиянием множества факторов, среди которых наиболее важными являются:

- постоянное возрастание экологических и химмотологических требований к качеству получаемых нефтепродуктов;
- необходимость увеличения выходов целевых продуктов;
- постоянное увеличение глубины переработки нефти, обуславливающее необходимость вовлечения в переработку всё больших количеств труднопревращаемых вторичных фракций;
- необходимость снижения энергоёмкости гидрогенизационных процессов;

происходит постоянное совершенствование катализаторов гидрогенизационных процессов.

В настоящем докладе рассмотрены современные отечественные катализаторы гидроочистки дизельного топлива [1], вакуумного газойля [2] и бензина каталитического крекинга [3], а также катализаторы первой [4] и второй [5] стадий гидрокрекинга вакуумного газойля, проведено сопоставление эксплуатационных характеристик этих катализаторов с промышленными образцами ведущих мировых производителей и определены основные направления дальнейшего совершенствования катализаторов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А17-117041710077-4).

Литература:

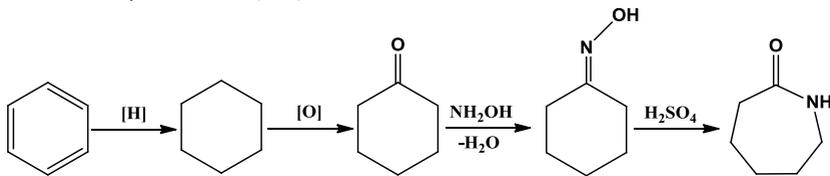
- [1] O.V. Klimov, K.A. Nadeina, Yu.V. Vatutina, E.A. Stolyarova, I.G. Danilova, E.Yu. Gerasimov, I.P. Prosvirin, A.S. Noskov, *Catalysis Today* 307 (2018) 73.
- [2] O.V. Klimov, K.A. Nadeina, P.P. Dik, G.I. Koryakina, V.Yu. Pereyma, M.O. Kazakov, S.V. Budukva, E.Yu. Gerasimov, I.P. Prosvirin, D.I. Kochubey, A.S. Noskov, *Catalysis Today* 271 (2016) 56.
- [3] K.A. Nadeina, O.V. Klimov, I.G. Danilova, V.Yu. Pereyma, E.Yu. Gerasimov, I.P. Prosvirin, A.S. Noskov, *Applied Catalysis B : Environmental* 223 (2018) 22.
- [4] M.O. Kazakov, K.A. Nadeina, I.G. Danilova, P.P. Dik, O.V. Klimov, V.Yu. Pereyma, E.Yu. Gerasimov, I.V. Dobryakova, E.E. Knyazeva, I.I. Ivanova, A.S. Noskov, *Catalysis Today* 305 (2018) 117.
- [5] P.P. Dik, O.V. Klimov, I.G. Danilova, K.A. Leonova (Nadeina), V.Yu. Pereyma, S.V. Budukva, D.D. Uvarkina, M.O. Kazakov, A.S. Noskov, *Catalysis Today* 271 (2016) 154.

РОЛЬ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В КЛЮЧЕВЫХ СТАДИЯХ ПРОМЫШЛЕННОГО СИНТЕЗА КАПРОЛАКТАМА

Дахнави Э.М.

*Национальный исследовательский Томский государственный
университет, Томск, Россия
dahnavi@mail.ru*

Все российские производственные мощности по капролактаму (390 тыс.т., 2017 г.) базируются на технологии промежуточного образования циклогексанона (Анон) из циклогексана (ЦГ), с его дальнейшим оксимированием и перегруппировкой получаемого оксима в капролактаме (КЛ) по схеме:



Несмотря на некоторые достижения в области усовершенствования, производство КЛ все еще остается очень энергоемким с высокими расходными нормами сырья и с образованием большого количества побочных и сопутствующих продуктов. Выход целевых продуктов в каждой стадии распределяются следующим образом: бензол → ЦГ – 99.27 %, ЦГ → Анон – 72.07 %, Анон → КЛ – 97.43 %. Общий выход КЛ на поданный бензол, в среднем, составляет около 70 %, что свидетельствует о невысоком уровне данного промышленного процесса. Таким образом, наиболее «слабым звеном» в рассматриваемой технологической цепочке является стадия окисления ЦГ, и для увеличения эффективности всего производства необходимо улучшить показатели синтеза и выделения Анона из реакционной массы.

Особенности стадии окисления заключается в низкой селективности образования целевых продуктов – гидропероксида

циклогексила (ГПЦГ), циклогексанола (Анол) и Анона даже при невысокой степени превращения ЦГ ($0.04 \div 0.06$) за один проход. Анализ реакционной массы окисления (РМО) показывает, что селективность окисления составляет $75 \% \div 85 \%$. Сопоставление выхода Анона с селективностью стадии окисления приводит к заключению о том, что значительная часть целевых продуктов теряется на стадии разделения РМО и выделения Анона.

В процессе окисления ЦГ в качестве катализатора, в основном, используется нафтенат кобальта. Основная проблема, возникающая при использовании данного катализатора, заключается в том, что в условиях промышленного процесса он выпадает в осадок в виде адипината кобальта с дальнейшим осмолением стенок реакторов и трубопроводов, а целевые продукты (Анол, Анон и ГПЦГ) образуются в «неудобных» соотношениях для получения Анона с максимальным выходом. В частности:

- относительно высокая концентрация Анола в РМО приводит к увеличению энергоемкости стадии дегидрирования Анола в Анон и частичным потерям Анона, хотя используемый катализатор обеспечивает около 99 % селективности,
- в «дозревателях» концентрация катализатора настолько мала, что разложение ГПЦГ происходит, в основном, термически с низкой конверсией и селективностью,
- наличие кислот и эфиров в РМО предопределяет необходимость использования процессов нейтрализации и омыления в присутствии щелочи, что приводит к потерям целевых продуктов как химически (в частности, протекание реакции альдольной конденсации с образованием димеров и тримеров Анона, которые составляют основу отхода – «Х-масел»), так и физически (унос с отходами).
- частое засорение оборудования смолистыми веществами и солями затрудняет очистку и приводит к непроизводительным простоям.

По этой причине ведущие мировые производители капролактама отказались от нафтената кобальта или вовсе перешли на некаталитическое окисление ЦГ (в частности, технология компании «DSM»). В настоящее время разрабатываются различные катализаторы селективного окисления ЦГ, наиболее перспективными являются бинарные каталитические системы. В их присутствии конверсия ЦГ за проход достигается более 10 % с обеспечением селективности по целевым продуктам на уровне 90 % ÷ 95 %, что вселяет надежду на коренные улучшения производства капролактама.

Важно отметить, что замена одного катализатора на другой не решает существующие проблемы производства, она должна сопровождаться комплексным использованием новых подходов инжиниринга, что позволит достичь успеха.

Особое место в данной работе уделено обсуждению результатов лабораторных исследований и вопросам селективного окисления циклогексана в присутствии различных каталитических систем, моделирования и масштабирования ключевых стадий, а также показаны пути достижения высоких показателей производства капролактама.

Литература:

- [1] «Евразийский химический рынок» - международный деловой журнал № 154 (07) / 2017
- [2] http://tcj.ru/wp-content/uploads/2014/02/2003_10_73-75_Sovremennoe.pdf
- [3] Hermans I., Peeters J., Jacobs P.A. Autoxidation of Hydrocarbons : From Chemistry to Catalysis. 2008. P. 124–132.
- [4] Европейский патент WO 2010/069870 от 30.01.2012 (заявитель – Dsm Ip Assets B.V., Нидерланды)

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ХЛОРПРОИЗВОДНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Чесноков В.В.

*Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
chesn@catalysis.ru*

В последние десятилетия проблемы защиты окружающей среды от вредных промышленных отходов приобрели решающее значение при создании химических производств. Одной из таких проблем является утилизация или уничтожение отходов, содержащих хлорпроизводные углеводороды. Исследование новых каталитических систем в данной области могло бы позволить разработать новый способ разложения хлоруглеводородов не только с целью утилизации, но и для получения из них ценных химических продуктов.

Целью настоящей работы является разработка каталитических методов обезвреживания хлорпроизводных углеводородов.

Опираясь на знания о механизме «карбидного цикла» образования углеродных нановолокон (УНВ) [1], был разработан метод обезвреживания хлорпроизводных углеводородов. Было установлено, что переработку хлоруглеводородов и их смесей на катализаторах, содержащих металлы подгруппы железа, возможно, осуществлять в двух различных технологических режимах:

– в режиме разложения по механизму «карбидного цикла» до УНВ и HCl (в условиях стехиометрического количества H₂);

– в режиме гидродехлорирования (в условиях избытка H₂) с получением HCl и смеси углеводородов, не содержащих хлор.

Показана применимость метода для утилизации как алифатических, так и ароматических хлорпроизводных углеводородов.

Изучены причины дезактивации катализаторов на основе Ni, Co и Fe в процессе разложения хлорпроизводных углеводородов и определена наименьшая температура (T_{мин}) стабильной работы для каждого катализатора. Показано, что для эффективного разложения

хлоруглеводорода $C_xH_yCl_z$ по карбидному механизму необходимо, чтобы выполнялось условие: $y/z \geq 2$, в противном случае требуется добавление H_2 в реакционную смесь. Установлено, что добавление избытка водорода значительно понижает параметр $T_{мин}$, а также подавляет процесс отложения углерода на катализаторе. Изучена возможность замены водорода, используемого для гидродехлорирования, на более дешевый природный газ.

Выявлена взаимосвязь механизмов гидродехлорирования и «карбидного цикла» на примере разложения хлороформа, 1,2-дихлорэтана и хлорбензола на катализаторе Ni/Al_2O_3 . Показано, что с повышением доли водорода в смеси происходит быстрый переход от карбидного механизма разложения хлоруглеводорода к маршруту гидродехлорирования. Определены условия для получения максимального выхода этилена в реакции гидродехлорирования 1,2-дихлорэтана на алюмоникелевом катализаторе, а также условия для переработки хлорбензола с преимущественным получением бензола.

Исследована структура и морфология углеродных отложений, образующихся в ходе разложения хлоруглеводородов на Ni- и Co-содержащих катализаторах. Обнаружена несовершенная, «рыхлая» структура графитовых нановолокон, получающихся таким образом, дано объяснение причин их возникновения и показана перспективность использования этого материала в области адсорбции водорода.

Спроектирована и запущена укрупненная демонстрационная установка, предназначенная для переработки хлоруглеводородов и их смесей. Проведены пилотные испытания по разложению 1,2-дихлорэтана в режиме «карбидного цикла» и гидродехлорирования и рекомендованы технологические параметры для процесса утилизации в обоих режимах.

Помимо метода разложения по механизму «карбидного цикла», в работе разработан альтернативный метод переработки моногалогензамещенных углеводородов на ультрадисперсном оксиде магния с получением олефинов. Проведен углубленный

термодинамический анализ возможности протекания реакции дегидрогалогенирования различных изомеров галогензамещенного бутана. На примере изомеров хлорбутана изучены закономерности протекания и механизм реакции дегидрохлорирования в присутствии нанодисперсного оксида магния. Обнаружено, что появление хлорида магния в результате хлорирования MgO приводит к переходу от согласованного (или слитного) механизма E2 к стадийному механизму E1.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ в рамках научного проекта № 17-73-30032.

Литература:

[1] В.В. Чесноков, Р.А. Буянов, Успехи химии, 69 (2000) 675.

СЖИГАНИЕ В КИПЯЩЕМ СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА - УНИВЕРСАЛЬНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ОРГАНИЧЕСКОГО СЫРЬЯ

Дубинин Ю.В.

*Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
dubinin@catalysis.ru*

На сегодняшний день существует множество способов термической переработки энергоемких материалов, в том числе топлив и отходов. Большая часть из них основана на прямом высокотемпературном окислении в печах различного типа. Общим недостатком всех традиционных способов сжигания топлива является высокая температура процесса – от 1000 °С до 2000 °С. Неизбежным следствием высоких температур является загрязнение атмосферы токсичными продуктами сгорания (оксиды азота и серы, СО, сажа, бензпирены).

Кроме того, в настоящее время большой интерес вызывает включение в топливные ресурсы не использовавшихся ранее низкокачественных топлив, включая техногенные отходы и возобновляемую биомассу. Использование таких материалов сильно затруднено или невозможно вследствие их свойств (низкая калорийность, высокая влажность) и высокой экологической опасности процесса их переработки. Таким образом, необходима современная технология утилизации различного рода топлив и отходов, сочетающая в себе высокую эффективность и соответствие всем существующим экологическим стандартам.

В Институте катализа СО РАН разработан нетрадиционный способ сжигания жидких, газообразных и твердых топлив в присутствии катализаторов, который позволяет ликвидировать многие недостатки высокотемпературного сжигания топлив. В основу способа заложено сочетание четырех принципов: применение катализаторов полного окисления веществ; сжигание топлив в псевдооживленном (кипящем) слое частиц катализатора; сжигание смесей топлива и воздуха в соотношении, близком к

стехиометрическому; совмещение тепловыделения и теплоотвода в едином псевдооживленном слое. Каталитическое горение принципиально отличается от горения в традиционном понимании, так как органические вещества окисляются на поверхности твердых катализаторов без образования пламени. Это обусловлено резким возрастанием скорости химических реакций в результате промежуточного химического взаимодействия катализатора с участниками реакции. При этом достигается снижение температуры полного сгорания до 500-700 °С, что позволяет уменьшить эрозионный износ теплообменников, размещенных в слое, и снизить требования к конструкционным материалам. Метод низкотемпературного каталитического окисления различных топлив и отходов в псевдооживленном слое позволяет исключить большинство недостатков традиционных способов сжигания. В том числе: проводить процесс в автотермическом режиме, т.е. без затрат дополнительного топлива; снизить габариты и металлоемкость аппаратов более чем в 15 раз; ликвидировать или резко уменьшить образование газовых выбросов, загрязненных токсичными органическими веществами в том числе диоксинами, оксидами углерода, азота и серы.

Технология сжигания в кипящем слое катализатора успешно зарекомендовала себя как эффективный способ получения тепла. В настоящее время, на базе данной технологии, построены и эксплуатируются пять котельных разной мощности: две в кемеровской области (1 и 3 Гкал/час), одна в алтайском крае (3 Гкал/час) и одна в амурской области (6 Гкал/час). Данные котельные работают на сжигании угля в кипящем слое катализатора и демонстрируют значительную выгоду по сравнению с традиционными слоевыми котельными, выражающуюся в меньшем потреблении электроэнергии, меньшем расходе угля, меньшей стоимости производимого тепла. Огромным преимуществом также выступает высокая экологическая безопасность данной технологии: концентрация вредных выбросов

ПЛ-6

в разы ниже соответствующих показателей для традиционных слоевых котельных.

Кроме того, на основании технологии каталитического сжигания в условиях кипящего слоя, была проведена работа по проектированию специализированного комплекса утилизации иловых осадков очистных сооружений для ОАО «Омскводоканал». Тепловая мощность спроектированного комплекса составляет 4 МВт. Проект прошел стадии государственной и экологической экспертизы и находится на стадии внедрения.

ПРОЦЕССЫ И КАТАЛИЗАТОРЫ КОНВЕРСИИ ПРИРОДНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ В ПРАКТИЧЕСКИ ВАЖНЫЕ ПРОДУКТЫ

Восмериков А.В.

*Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия
pika@ipc.tsc.ru*

В настоящее время в мире остро стоит вопрос о необходимости замены нефти на альтернативные источники углеводородов. Разведанных запасов нефти при сохранении современных темпов роста её добычи и потребления хватит на 40-50 лет, причём в некоторых странах истощение нефтяных запасов прогнозируется в более короткие сроки. Природный газ, доказанные запасы которого в мире оцениваются в 144 трлн м³ и в России в 47,6 трлн м³, является перспективным источником энергии на ближайшие 100-150 лет. Сегодня природный газ, основным компонентом которого является метан, в основном, используется как топливо. Однако потенциальная его ценность как химического сырья существенно выше, чем как энергоносителя. Он может служить базой для производства большинства органических соединений, получаемых при переработке нефти. В то же время современные методы его переработки оказываются недостаточно эффективными для реализации этого потенциала, так как они приводят к получению продуктов, себестоимость которых выше, чем аналогов нефтяного происхождения. Другим потенциальным источником углеводородов является попутный нефтяной газ (ПНГ), извлекаемый вместе с нефтью при её добыче. Помимо метана он содержит широкую фракцию легких углеводородов – смесь этана, пропана, бутанов, пентанов и т.д., поэтому является важным ресурсом для газохимии. В настоящее время ПНГ используется для выработки тепла и электроэнергии, для поддержания пластового давления, а также для получения газодифракционированием определенных фракций, направляемых на дальнейшую переработку.

При этом четвертая часть ПНГ (порядка 15-25 млрд м³ в год) сжигается на факелах, нанося огромный ущерб окружающей среде.

Перспективным направлением рационального использования природных углеводородных газов представляется одностадийный каталитический синтез из них ароматических соединений. Однако прямая конверсия этих газов в высшие углеводороды ограничена, в связи с высокой устойчивостью и низкой реакционной способностью метановой фракции. Осуществить их химическое преобразование в жидкие органические соединения невозможно без применения полифункциональных катализаторов, основным компонентом которых являются высококремнеземные цеолиты семейства пентасила. Процесс получения жидких продуктов из углеводородных газов на цеолитсодержащих катализаторах включает ряд параллельных и последовательных реакций: крекинга, дегидрирования, олигомеризации, диспропорционирования, циклизации и другие, протекающих по кислотно-основному механизму на активных центрах различной природы. Состав получаемых продуктов, а также закономерности его изменения в зависимости от условий проведения реакции указывают на то, что образование ароматических углеводородов проходит через несколько стадий. На первой стадии протекают реакции крекинга и дегидрирования, приводящие к образованию стабильных продуктов – метана, этана и водорода, а также низших олефинов, которые вступают в дальнейшие превращения с образованием ароматических углеводородов и поликонденсированных соединений (кокса).

Низшие олефиновые мономеры – этилен и пропилен, относятся к числу наиболее важных и востребованных рынком химических продуктов. Традиционно основное количество низших олефинов получают энергозатратным методом пиролиза в трубчатых печах легкого углеводородного сырья. Выход олефинов ($C_2H_4 + C_3H_6$) в зависимости от состава используемого углеводородного сырья не превышает 44 ÷ 55%, процесс сопровождается образованием значительных количеств метана, в особенности при пиролизе

пропана и более тяжелых углеводородов. Температура процесса составляет 800-900 °С при времени протекания в десятки доли секунды и разбавлении сырья водяным паром. Существенным недостатком процесса пиролиза является низкая селективность и образование значительного количества побочных продуктов.

Альтернативным способом получения низших олефинов является превращения газообразных углеводородов на катализаторах, приготовленных на основе цеолитов различного структурного типа. В ряду таких катализаторов наиболее исследованы металлзамещенные Y-цеолиты в кислотной и основной форме, алюмофосфаты (APO-5 и APO-18) и алюмосиликаты (ZSM-5, ZSM-8, ZSM-11). Проведение процессов в их присутствии позволяет достигать более высокого выхода целевого продукта, при этом температура проведения реакции, как правило, существенно ниже, чем для традиционного пиролиза. Модификация цеолитов позволяет существенно повысить выход целевого продукта и снизить образование нежелательных продуктов. Селективность образования этилена и пропилена из алканов C₂-C₄ на цеолитах, модифицированных Mn, P и In, может достигать 60 ÷ 70%. Предварительные специальные обработки цеолита увеличивают выход низших олефинов в 2-5 раза, что связано со снижением кислотности катализатора и, главным образом, с разрушением его сильных брэнстедовских кислотных центров.

Итак, наиболее перспективными направлениями использования низших алканов являются как комплексное получение одновременно смеси ароматических углеводородов, бензола и сухого газа, так и этилена с пропиленом. Промышленная реализация способов каталитической переработки природных углеводородных газов обеспечит не только высокий экономический эффект и способствует удовлетворению растущих потребностей рынка в указанных продуктах, но также приведет к улучшению экологической обстановки в регионах их добычи и производства.

ПОДХОДЫ К РЕГУЛИРОВАНИЮ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ Cu-ЗАМЕЩЕННЫХ ЦЕОЛИТОВ В ПЕРОКСИДНОМ ОКИСЛЕНИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ЭКОТОКСИКАНТОВ И ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ МЕТАНА

Яшник С.А., Таран О.П., Пармон В.Н.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

yashnik@catalysis.ru

Медь-замещенные цеолиты интенсивно изучаются в силу широкого спектра их практического применения, включающего как процессы очистки газовых выбросов и водных стоков от экотоксикантов, так и синтеза востребованных органических соединений. Каталитические характеристики Cu-содержащих цеолитов в реакциях глубокого и селективного окисления органических соединений контролируются окислительными свойствами Cu-структур, зависящими от электронного состояния иона меди, наличия в Cu-структурах реакционноспособного кислорода или способности к его активации, взаимодействия Cu-структур с каркасом цеолита, условиями процесса.

Разрабатываемые нами подходы к регулированию каталитических свойств Cu-замещенных цеолитов основаны, преимущественно, на химических аспектах регулирования структуры медьсодержащих центров в ходе синтеза Cu-цеолитов и экспериментальной информации о взаимосвязи структуры центров с их свойствами. Целенаправленно выбирая способ (ионный обмен, поликонденсация в порах) и условия (концентрация, pH, температура и др.) постсинтетического модифицирования цеолита ионами Cu(II) можно стабилизировать в матрице цеолита изолированные ионы Cu(II), би- и полиядерные оксо/гидроксо кластеры ионов Cu(II) в каналах цеолита, а также нанодисперсные частицы оксида/гидроксида меди на поверхности кристаллитов цеолита. Например, в 0.1 М водных растворах солей меди с pH ниже 5 и в их аммиачных растворах с pH более 11.5 реализуются идеальные условия ионного обмена, результатом которого

является стабилизация изолированных ионов Cu^{2+} в катион-обменных позициях цеолита. Водные и водно-аммиачные растворы солей меди с pH 5 – 10.5 содержат не только комплексы $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, но и их гидролизованные формы ($[\text{Cu}(\text{OH})]^{+}$, $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2]^{2+}$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$), поэтому при синтезе Cu-цеолита формируются Cu^{2+} -структуры с внекаркасным кислородом, различающиеся размером и локализацией. Крупные гидроксидоподобные наночастицы $\text{Cu}_x(\text{OH})_y$ осаждаются на внешней поверхности кристаллитов цеолита, но целенаправленно изменяя pH после завершения ионного обмена можно ввести их в канал цеолита.

Многообразие структурных типов цеолита, различающихся пространственной организацией и размером каналов, а также химический состав каркаса цеолита и размер его кристаллитов (для одного структурного типа), определяют специфичность взаимодействия комплексов меди с обменными ионами цеолита, кислотные свойства, доступность формирующихся структур меди для реагентов, а, следовательно, дают еще одну возможность регулирования функциональных свойств Cu-цеолитов.

Выбор оптимальных реакционных условий, в частности pH среды, тоже позволяет контролировать окислительные свойства Cu-замещенных цеолитов.

Например, изолированные ионы Cu^{2+} в Cu-ZSM-5 эффективно катализируют пероксидное окисление муравьиной кислоты, фенола, родамина БЖ в кислой реакционной среде по радикальному механизму, аналогичному механизму окисления органических субстратов реактивом Фентона. На плоско-квадратных оксидных кластерах меди, родамин БЖ эффективно окисляется пероксидом водорода в щелочной среде; реакция протекает по молекулярному механизму через образование пероксокомплексов меди. Родамин БЖ не проникает в каналы цеолита Cu-ZSM-5, имеющие размер 0.54x0.56 нм, но хорошо адсорбируется на поверхности цеолита. Скорость его окисления определяется количеством адсорбированного красителя, силой его

взаимодействия с поверхностью катализатора, а также концентрацией активных радикалов и реакционноспособного кислорода на поверхности. Первые два фактора, главным образом, зависят от pH реакционной среды, величины и кислотных свойств поверхности, а последний – от электронного состояния ионов меди в каналах Cu-ZSM-5 и pH среды. В кислой среде, H_2O_2 разлагается по радикальному механизму (с образованием OH^\cdot и HO_2^\cdot), катализируемому ионами Cu^{2+} , а в щелочной среде – скорость разложения H_2O_2 уменьшается в 3-4 раза и энергия активации увеличивается с 60-62 до 71-75 кДж/моль вследствие образования пероксокомплексов Cu(II) . Cu-ZSM-5 с преимущественной стабилизацией изолированных ионов Cu^{2+} могут окислять родамин 6Ж в щелочной среде, но после завершения индукционного периода, в ходе которого структура центров, по-видимому, перестраивается до биядерных комплексов меди.

Cu-цеолиты катализируют окисление метана пероксидом водорода до метанола, муравьиной кислоты и других оксигенатов (формальдегид гидрата, метилгидропероксида), в качестве побочного продукта образуется CO_2 . Активность и селективность процесса контролируется как составом катализатора и структурой его Cu-центров, так и pH реакционной среды. Подщелачивание среды способствует образованию метилгидропероксида, окисляемого далее до формальдегида; для изолированных ионов Cu^{2+} наблюдается слабая тенденция к увеличению селективности образования метанола. На основании полученных результатов можно предположить, что в кислых условиях реакция окисления метана (аналогично реакциям глубокого окисления органических соединений) протекает по радикальному механизму, а щелочной среде – через образование пероксокомплексов меди.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ в рамках научного проекта № 17-73-30032.

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА ИЗ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ НА ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Булусhev Д.А.

*Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
dmitri.bulushev@catalysis.ru*

Получение водорода из муравьиной кислоты вызывает особый интерес в последнее время. Это связано с тем, что эта кислота может быть использована для хранения водорода (4.4%) и может быть получена из биомассы [1] или гидрированием CO_2 [2] при низких температурах (<373 К). В данной презентации будет рассмотрено газофазное разложение кислоты. Для этой реакции необходимы катализаторы и условия, которые определяют высокие скорости и селективности процесса по отношению к водороду и CO_2 . Перспективными носителями являются углеродные пористые материалы, поскольку их поверхность высока и они инертны по отношению к кислым и щелочным средам. Кроме того имеется возможность их допирования кислородом или азотом с целью изменения активности катализатора.

В наших работах рассмотрено влияние природы активного металла и носителей для катализаторов на каталитические свойства. Предложены пути увеличения активности и селективности через допирование углеродного носителя азотом [3, 4], а также катализаторов ионами щелочного металла [5, 6]. Рассмотрены механизмы допирования.

Муравьиная кислота также может быть использована в качестве донора водорода вместо молекулярного водорода для различных реакций. Хранение кислоты, её транспортировка и использование не требуют таких сложных подходов, как для молекулярного водорода. В докладе показана возможность применения муравьиной кислоты для синтеза топлив.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ в рамках научного проекта № 17-73-30032.

Литература:

- [1] D.A. Bulushev, J.R.H. Ross, *ChemSusChem*, 11 (2018) 821.
- [2] D.A. Bulushev, J.R.H. Ross, *Catal. Rev.*, (2018),
<http://dx.doi.org/10.1080/01614940.2018.1476806>.
- [3] D.A. Bulushev, M. Zacharska, A.S. Lisitsyn, O.Y. Podyacheva, F.S. Hage, Q.M. Ramasse, U. Bangert, L.G. Bulusheva, *ACS Catal.*, 6 (2016) 3442.
- [4] M. Zacharska, L.G. Bulusheva, A.S. Lisitsyn, S. Beloshapkin, Y. Guo, A.L. Chuvilin, E.V. Shlyakhova, O.Y. Podyacheva, J.J. Leahy, A.V. Okotrub, D.A. Bulushev, *ChemSusChem*, 10 (2017) 720.
- [5] D.A. Bulushev, M. Zacharska, Y. Guo, S. Beloshapkin, A. Simakov, *Catal. Commun.*, 92 (2017) 86.
- [6] L. Jia, D.A. Bulushev, S. Beloshapkin, J.R.H. Ross, *Appl. Catal. B*, 160 (2014) 35.

ПОЛУЧЕНИЕ МАЛОТОННАЖНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ И БИОТОПЛИВ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ

Тарабанько В.Е.

*Институт химии и химической технологии СО РАН,
Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный
центр СО РАН», Красноярск, Россия
veta@icct.ru*

Исследование процессов переработки возобновляемого растительного сырья в биотоплива – один из основных современных трендов в области химических технологий. Эта масштабная (~ 10^8 тонн в год) и актуальная проблема затмевает более скромную (~ 10^4 - 10^6 тонн в год) задачу переработки основных полимерных компонентов древесины (лигнина, целлюлозы и гемицеллюлоз) в продукты тонкого органического синтеза. Однако такие продукты, как фурфурол, левулиновая кислота в настоящее время получают из растительных углеводов, а не из нефти или угля, и эта ситуация не изменится в перспективе. Цель настоящего доклада заключается в оценке современного состояния исследований в названных областях и перспектив развития процессов переработки растительного сырья.

Древесина состоит из трех основных полимерных компонентов – целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина. Основные методы и продукты их переработки представлены на схеме 1.



Схема 1. Продукты переработки древесины и растительного сырья в биотоплива и малотоннажные продукты

Совершенно очевидно, что применение даже самых простых технологий переработки растительного сырья в биотоплива упирается в высокую стоимость обоих по сравнению с ценами нефтепродуктов и других традиционных энергоносителей. Вторая почти столь же очевидная проблема – масштаб необходимых ресурсов сырья. С этих позиций перспективны процессы переработки древесины в более дорогие малотоннажные продукты. Среди них можно отметить такие традиционные продукты, как ванилин и сиреневый альдегид из лигнина, леулиновую кислоту из целлюлозы и фурфурол из пентозных гемицеллюлоз. За исключением ванилина, получение этих продуктов целесообразно только из древесины или иного

растительного сырья. Другая возможность переработки древесины, сочетающая моторные топлива в качестве цели и высокую рентабельность процессов – получение дорогих топливных присадок, синтез которых из нефти может быть менее экономичен. Среди них можно отметить этилфурфуриловый эфир и фурфуриламин (октановые числа 110 и 194 соответственно), разветвленные углеводороды для зимнего дизельного топлива и др.

Основная часть настоящей лекции посвящена развитию новых эффективных методов прямой, двухступенчатой переработки древесины в перечисленные выше ванилин, сиреневый альдегид, левулиновую кислоту и фурфурол. Принципиальный результат проведенных исследований [1] состоит в том, что найдены компромиссные условия получения и ванилина, и целлюлозы в каталитическом процессе окислительной делигнификации древесины. Ванилин и целлюлоза в разработанном процессе получены с весьма высокими выходами, более 70 % от теоретически возможных пределов. Показано, что ферментативный гидролиз получаемой таким методом целлюлозы дает до 70 % редуцирующих веществ, которые могут быть далее переработаны в этанол, что значительно выше литературных данных по гидролизу перемороженной сульфатной целлюлозы.

На примере одного и того же ферментного комплекса показано, что целлюлоза, продукт разработанного процесса окисления древесины в ванилин, гидролизует в глюкозу намного легче по сравнению как с исходной древесиной, так и промышленными видами целлюлозы.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФН (проект № 17-73-30032), РФФИ, Правительства Красноярского края и Краевого фонда науки проекта (проект № 16-43-242102).

Литература:

[1] Tarabanko V.E., Tarabanko N. Catalytic oxidation of lignins into the aromatic aldehydes: general process trends and development prospects. *Int. J. of Molecular Sciences*, 2017, v. 18, p. 2421; doi:10.3390/ijms18112421.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ И ИХ БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА В ВОСТРЕБОВАННЫЕ ПРОДУКТЫ

Сорокина К.Н.^{1,2}

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

*2 – Новосибирский государственный национальный
исследовательский университет, Новосибирск, Россия*

sorokina@catalysis.ru

В связи с увеличением в последние десятилетия мирового энергопотребления и ограниченностью запасов природного ископаемого сырья, возникает потребность в использовании новых возобновляемых источников энергии. В числе перспективных видов сырья для получения биотоплива и химических веществ в настоящее время используются энергетические сельскохозяйственные культуры, а также продукты и отходы переработки биомассы (в том числе крахмал, отходы сельскохозяйственного производства, багасса). Для получения сахаров используется ряд подходов, позволяющих эффективно гидролизовать предварительно активированную растительную биомассу, с использованием как химических, так и биологических катализаторов (ферментов целлюлаз). Рассмотрены свойства различных биотехнологических методов ферментации деполимеризованной биомассы, в том числе SHF, SSF, NSSF, SSFF, SSCF и CBP. Результатом ферментации является получение ряда веществ, применяющихся как в качестве биотоплива (этанол, н-бутанол, изобутанол), а также химических веществ (2,3-бутандиола, молочной и янтарной кислот). Показано, что подход, связанный с консолидированной переработкой биомассы (CBP) в востребованные вещества является перспективным для прямого получения химических веществ путем ее ферментации, но пока уступает другим способам переработки по своей эффективности. Развитие методов генетической инженерии микроорганизмов и применение методов системной биологии в будущем позволит

решить проблему создания более эффективных продуцентов и создать более совершенные биотехнологические процессы, позволяющие получать биотопливо и мономеры для химического синтеза.

Другим перспективным видом возобновляемого сырья являются микроводоросли. Этот источник сырья обладает высокой скоростью воспроизводства и способностью накапливать значительное количество высокоэнергетических липидов за счет высокой фотосинтетической активности. В среднем, липиды микроводорослей обладают достаточной энергетической ценностью (около 35800 кДж/кг), которая составляет 80 % от аналогичного показателя для нефти. Известно, что в оптимальных условиях некоторые виды микроводорослей могут накапливать от 20 до 60 % липидов или до 40 % крахмала по массе, а также способны продуцировать побочные продукты с высокой добавленной стоимостью, в том числе: пигменты, белки, углеводы и биополимеры. Показано, что это топливо на практике позволяет не только сократить выделение CO_2 в атмосферу на 124 %, но и содержит меньше серы, а также имеет более высокое цетановое число. Несмотря на высокий уровень накопления липидов микроводорослями, производство биодизельного топлива на их основе пока остается нерентабельным из-за высокой стоимости получения липидов (затраты на экстракцию растворителями, культивирование, недостаточная продуктивность). Применение как химических катализаторов, так и биологических (ферментов липаз) позволяет достигнуть высокого выхода метиловых эфиров жирных кислот из масла микроводорослей. Другим перспективным продуктом, получаемым из биомассы микроводорослей, являются углеводы (в том числе крахмал). Обработка биомассы микроводорослей с использованием ферментов (амилаз) или прямая ферментация углеводов с использованием микроорганизмов позволяет получать этанол, также применяющийся в качестве биотоплива.

Показано, что стоимость получения биомассы микроводорослей для подобных целей может быть снижена до конкурентоспособного уровня (по сравнению с традиционными топливами) за счет использования процесса ее комплексной биопереработки (англ. «biorefinery»), где происходит полная переработка всех ее сахаров и липидов в востребованные продукты. Кроме того, актуальным является повышение эффективности накопления целевых веществ штаммами микроводорослей путем их генетической модификации и метаболической инженерии. Это направление является малоизученным из-за малого уровня экспрессии рекомбинантных белков при модификации хромосомной ДНК, нестабильностью их экспрессии, отсутствием молекулярных векторов для их генетической инженерии для большинства используемых штаммов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФ в рамках научного проекта № 17-73-30032.

