

П  
К29

ISSN 1816-0387

# КАТАЛИЗ



# В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

## CATALYSIS IN INDUSTRY

## 5/2013



# «НИАП-КАТАЛИЗАТОР» – 55 ЛЕТ

ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР»– 55 лет .....	7	The 55 years anniversary of «NIAP-KATALIZATOR» company.....	7
--------------------------------------	---	---	---

## КАТАЛИЗ В ХИМИЧЕСКОЙ И НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

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

### Новый газофазный метод производства муравьиной кислоты. Испытания на пилотной установке .....

В промышленном масштабе муравьиная кислота производится из метилформиата многостадийными жидкофазными способами, характеризующимися большой капиталоемкостью и высокими затратами энергии. В Институте катализа разработан газофазный метод синтеза муравьиной кислоты каталитическим окислением формальдегида кислородом воздуха. Создана пилотная установка производительностью до 3 кг/ч муравьиной кислоты; ее схема и конструкции аппаратов полностью воспроизводят будущий промышленный процесс. Он включает две каталитические стадии: окисление метанола в формальдегид и окисление формальдегида в муравьиную кислоту. Метанол окисляется на коммерческом оксидном железо-молибденовом катализаторе в традиционных условиях. Окисление формальдегида в кислоту проводится на оксидном ванадий-титановом катализаторе при температурах 120–140 °С. В связи с узостью температурного интервала на второй стадии используются двухреакторная схема и частичное разбавление слоя инертной насадкой в первом из двух реакторов. Испытания проведены при концентрации метанола в исходной смеси 6–7 об.% и вариации температуры в реакторах окисления формальдегида. В оптимальных режимах выход кислоты составляет 87–88 % в расчете на превращенный формальдегид и 79–81 % – на превращенный метанол. Это достигается при полном превращении метанола и конверсиях формальдегида 96,5–98,5 %. Технология удовлетворяет требованиям «зеленой» химии.

**Ключевые слова:** окисление, формальдегид, муравьиная кислота, ванадий-титановый катализатор, пилотная установка.

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

### Синтез 2-метил-1,4-нафтохинона (витамин К3) с применением наноструктурированных золотосодержащих катализаторов в уксусной кислоте и в сверхкритическом диоксиде углерода .....

Исследовано получение 2-метил-1,4-нафтохинона (витамина К3) окислением 2-метилнафталина и 2-метил-1-нафтола с применением наноструктурированных золотых катализаторов, нанесенных на сверхсшитый полистирол (5 % Au/СПС). Изучено влияние температуры на процесс окисления; предпринята попытка замены стандартного растворителя – уксусной кислоты на экологически чистый сверхкритический диоксид углерода. Установлено, что при использовании сверхкритического CO<sub>2</sub> сохраняется высокая (близкая к 100 %) селективность окисления 2-метил-1-нафтола в целевой продукт, при этом конверсия увеличивается на 10–15 %. При окислении 2-метилнафталина использование сверхкритического CO<sub>2</sub> приводит к резкому снижению конверсии и селективности по целевому продукту, обусловленному тем, что в этих условиях не образуется надуксусная кислота, являющаяся основным окислителем в данном процессе. Показана возможность использования наноструктурированных золотых

## CATALYSIS IN CHEMICAL AND PETROCHEMICAL INDUSTRIES

Andrushkevich T.V., Popova G.Ya., Danilevich E.V., Zolotarsky I.A., Nakrohin V.B., Nikoro T.A., Stompel S.I., Parmon V.N.

### A new gas phase method for producing formic acid. Tests on a pilot installation .....

On an industrial scale the formic acid is produced from methyl formate by multi-stage liquid-phase methods characterized a high capital intensity and high energy costs. In Institute of Catalysis the gas-phase method was developed for the synthesis of formic acid by catalytic oxidation of formaldehyde by air oxygen. A pilot plant with the capacity up to 3 kg/h of formic acid was made, its scheme and design of apparatus fully reproduce the future industrial process. It includes two catalytic stages: oxidation of methanol to formaldehyde and the oxidation of formaldehyde to formic acid. Methanol is oxidized on the commercial iron oxide-molybdenum catalyst in a traditional conditions. The formaldehyde is oxidized to the acid on oxide vanadium-titanium catalyst at temperatures of 120–140 °C. Due to the narrow temperature range on the second step it is used a two-reactor scheme and the partial dilution of the bed with inert packing in the first reactor. Tests were performed at a 6–7 %vol. concentration of methanol in the mixture. and temperature variations in the formaldehyde oxidation reactor. In optimal conditions the acid yield is 87–88% per converted formaldehyde and 79–81 % – for methanol conversion. This is achieved at full methanol conversion, and conversion of formaldehyde 96,5–98,5 %. The technology meets the requirements of «green» chemistry.

**Keywords:** oxidation of formaldehyde, formic acid, titanium-vanadium catalyst, the pilot plant.

Shimanskaya E.I., Doluda V.Yu., Sulman E.M.

### Synthesis of 2-methyl-1,4-naphthoquinone (vitamin K3) using the nanostructured gold catalysts in acetic acid and supercritical carbon dioxide .....

Preparation of 2-methyl-1,4-naphthoquinone (vitamin K3) by oxidation of 2-methylnaphthalene and 2-methyl-1-naphthol using the nanostructured gold catalysts supported on hypercrosslinked polystyrene (5 % Au/SPS) was investigated. The effect of temperature on the oxidation process was studied; the attempt was made for replacement of the standard solvent – acetic acid to an environmentally friendly supercritical carbon dioxide. It is found that the use of supercritical CO<sub>2</sub> is high (near 100 %), selectivity of the oxidation of 2-methyl-1-naphthol to the desired product is stored, wherein the conversion is increased on 10–15 %. Oxidation of 2-methylnaphthalene using supercritical CO<sub>2</sub> leads to a drastic reduction of conversion and selectivity to the desired product, resulting from the fact that under these conditions peracetic acid (main oxidant) is formed. The possibility of using gold nanostructured catalysts for selective oxidation of 2-methyl-1-naphthol and

катализаторов для селективного окисления 2-метил-1-нафтола и 2-метилнафталина в 2-метил-1,4-нафтохинона (99 и 58 % соответственно).

**Ключевые слова:** 2-метилнафталин, 2-метил-1-нафтол, 2-метил-1,4-нафтохинон, пероксид водорода, сверхкритический диоксид углерода, катализатор, золото.

2-methylnaphthalene in 2-methyl-1,4-naphthoquinone (99 and 58% respectively).

**Keywords:** 2-methylnaphthalene, 2-methyl-1-naphthol, 2-methyl-1,4-naphthoquinone, hydrogen peroxide, supercritical carbon dioxide, catalyst, gold.

## ОТЕЧЕСТВЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

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

**Влияние промотирования кобальтом и цинком на гидрирующую и олигомеризующую активность Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора в процессе гидрирования БТК-фракции .....29**

Методами ИК-спектроскопии и термопрограммируемого восстановления исследовано влияние природы и содержания промотора на каталитическую активность и стабильность биметаллических Pd-Co/ $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pd-Zn/ $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов в реакции гидрирования диеновых и винилароматических углеводородов в БТК-фракции. Мольное соотношение Pd : Co(Zn) в приготовленных образцах – 1,0 : 0,5; 1,0 : 1,0; 1,0 : 1,5, содержание Pd – 0,5 мас.%. Носителем служил  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, модифицированный натрием (0,5 мас.%). Показано, что промотирование цинком и кобальтом приводит к исчезновению катионных форм палладия, благодаря чему снижается олигомеризующая способность активного компонента и, как подтвердили 100-часовые каталитические испытания, повышается стабильность катализатора. Исходя из результатов исследования, для проведения процесса гидрирования БТК-фракции в промышленных условиях рекомендован Pd-Co/ $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Na) катализатор с мольным соотношением Pd : Co = 1,0 : 1,0, для которого ожидаемый межрегенерационный период работы составляет 16 месяцев.

**Ключевые слова:** гидрирование, палладиевые катализаторы, биметаллические частицы, промотор.

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

**Исследование активности палладиевых катализаторов на основе нового низкозольного углеродного носителя в модельной реакции дегидрирования циклогексана в бензол.....38**

Целью данной работы было исследование возможности получения эффективных катализаторов на основе нового углеродного носителя, полученного из сажи и нефтяного пека. Приготовлены образцы носителя с использованием сажи марок П 234, П 514, П 701, Т 900. На основе полученных образцов, а также известных углеродных носителей – активного угля АГ-3 и Сибунита, взятых для сравнения, приготовлены палладийсодержащие катализаторы (1 мас.% Pd). Все образцы катализаторов испытаны импульсным методом в модельной реакции дегидрирования циклогексана в температурном интервале 250–400 °С. Установлено, что катализаторы на новом углеродном носителе обладают большей каталитической активностью, чем катализаторы на основе АГ-3 и Сибунита. Данный факт, а также характеристики предлагаемого носителя, а именно большие значения удельной площади поверхности (до 200 м<sup>2</sup>/г) и объема пор (0,4–1,0 см<sup>3</sup>/г), высокая механическая прочность (до 8 МПа), низкая зольность (менее 1 мас.%),

## DOMESTIC CATALYSTS

Khalilov I.F., Iljasov I.R., Gerasimova A.V., Lamberov A.A., Bikmurzin A.Sh., Shatilov V.M.

**Effect of promotion of cobalt and zinc to a hydrogenation and oligomerization activity of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst during BTX fraction hydrogenation .....29**

Influence of the nature and content of the promoter and catalyst activity and stability of Pd-Co/ $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pd-Zn/ $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bimetallic catalysts in the hydrogenation of diene and vinylaromatic hydrocarbon to BTX fractions was studied by IR spectroscopy and thermoprogrammed recovery. The molar ratio of Pd : Co (Zn) in the prepared samples – 1,0 : 0,5; 1,0 : 1,0; 1,0 : 1,5 the content of Pd – 0,5 wt.%. The support is  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modified by sodium (0,5 wt.%). It is shown that promotion of cobalt and zinc leads to the disappearance of palladium cation forms, which reduces oligomerization capacity of the active component, and as it was confirmed by the 100-hour catalyst test the stability of the catalyst increases. The results showed that for the hydrogenation process of BTX fraction in industrial conditions it is Pd-Co/ $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Na) catalyst with a molar ratio of Pd : Co = 1,0 : 1,0, for which the expected service cycle operation is 16 months.

**Keywords:** hydrogenation, palladium catalysts, bimetallic particles, promoter.

Kugatov P.V., Zhirnov B.S., Surovikin Yu.V.

**Investigation of activity of palladium catalysts based on the new low-ash carbon support in the model reaction of cyclohexane dehydrogenation to benzene .....38**

The aim of this study was to investigate the possibility to produce the effective catalysts based on new carbon support obtained from the soot and petroleum pitch. Samples of support using a soot marks P 234, P 514, P 701, T 900 are prepared. The palladium containing catalysts (1 wt.% Pd) were prepared on the basis of the obtained samples of supports, also well known carbon supports were taken for comparison – an active carbon AH-3 and Sibunit. All catalyst samples were tested in a model reaction of dehydrogenation of cyclohexane in the temperature range 250–400 °C by pulse method. It is established that catalysts on the new carbon support possess the greater catalytic activity than the catalysts, based on AH-3 and Sibunit. This fact, as well as characteristics of the proposed support, namely large values of specific surface area (up to 200 м<sup>2</sup>/g) and pore volume (0,4–1,0 см<sup>3</sup>/g), high mechanical strength (up to 8 МПа), low ash (less than 1 wt.%) show that this support is possible to produce an effective

свидетельствуют о том, что на его основе могут быть получены эффективные нанесенные металлические катализаторы для различных процессов нефтеперерабатывающей, химической и нефтехимической промышленности.

**Ключевые слова:** углеродный носитель для катализаторов, палладиевый катализатор, нефтяной пек, сажа.

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

**Биметаллический Au-Cu/CeO<sub>2</sub> катализатор: синтез, структура и каталитические свойства в избирательном окислении CO .....45**

Рассмотрена возможность приготовления биметаллических Au-Cu катализаторов разложением двойной комплексной соли  $[\text{Au}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Показано, что данный метод приготовления позволяет селективно получать наночастицы твердого раствора  $\text{Au}_{0,4}\text{Cu}_{0,6}$  на поверхности носителя. Состав частиц соответствует стехиометрии двойной комплексной соли. Свойства биметаллического Au-Cu/CeO<sub>2</sub> катализатора и монометаллических Au/CeO<sub>2</sub> и Cu/CeO<sub>2</sub> катализаторов были исследованы в процессе избирательного окисления CO в смеси, содержащей CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O. Эксперименты проводились в проточной каталитической установке в области температур 50–250 °C в смеси следующего состава, об. %: CO – 1; O<sub>2</sub> – 0,6; H<sub>2</sub>O – 10; CO<sub>2</sub> – 20; H<sub>2</sub> – 60 и He-баланс; при объемной скорости подачи (WHSV) 276 000 см<sup>3</sup>·г<sup>-1</sup>·ч<sup>-1</sup>. Биметаллический катализатор позволял окислять значительно большее количество CO при большей селективности в присутствии CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O в смеси по сравнению с монометаллическими катализаторами. Избирательное окисление монооксида углерода в присутствии водорода является перспективным методом глубокой очистки водородсодержащих газовых смесей от монооксида углерода. Очищенный водородсодержащий газ может использоваться для питания портативных энергоустановок на основе низкотемпературных протоннообменных мембранных топливных элементов, для синтеза аммиака и для процессов гидрирования в тонком органическом синтезе.

**Ключевые слова:** биметаллические катализаторы, Au-Cu катализаторы, золото-медные катализаторы, двойные комплексные соли, приготовление катализаторов, очистка от CO, избирательное окисление CO, получение водорода.

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

**Кинетика окисления монооксида углерода на промышленном медьсодержащем катализаторе для кипящего слоя .....54**

Катализаторы на основе оксидов переходных металлов являются наиболее перспективными для эффективного сжигания топлив в кипящем слое. Догорание коксового остатка является лимитирующей стадией горения топлива, которая характеризуется выделением монооксида углерода (CO) и его взаимодействием с кислородом на поверхности катализатора. Определение наблюдаемых кинетических параметров данного процесса позволит в дальнейшем оценивать эффективность работы катализатора и оптимизировать работу реактора кипящего слоя. В работе исследована кинетика окисления CO на промышленном катализаторе ШКЗ-1 (оксидный алюмомеднохромовый), используемом в настоящее время в реакторах кипящего слоя при сжигании топлив. Исследования проводили в условиях, когда внутренняя диффузия не оказывает влияния на скорость реакции. Кинетические параметры реакции оценивали по уравнению первого порядка

metal catalysts for various processes refining, chemical and petrochemical industries.

**Keywords:** carbon catalyst support, palladium catalyst, petroleum pitch, carbon black.

Potemkin D.I., Snytnikov P.V., Semitut E.Yu., Plyusnin P.E., Shubin, Yu.V., Sobyenin V.A.

**Bimetallic Au-Cu/CeO<sub>2</sub> catalyst: synthesis, structure and catalytic properties in selective oxidation of CO .....45**

The ability to prepare bimetallic Au-Cu catalysts by double decomposition of the complex  $[\text{Au}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  is considered. It is shown that this preparation method allows to selectively receive the nanoparticles of solid solution  $\text{Au}_{0,4}\text{Cu}_{0,6}$  on the surface of the support. The composition corresponds of the stoichiometry of dual complex salt. Properties of bimetallic Au-Cu/CeO<sub>2</sub> and monometallic Au/CeO<sub>2</sub> and Cu/CeO<sub>2</sub> catalysts were tested in the selective oxidation of CO in a mixture of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. Experiments were carried out in flow catalytic unit in the temperature range 50–250 °C in a mixture of the following composition vol. %: CO – 1; O<sub>2</sub> – 0,6; H<sub>2</sub>O – 10; CO<sub>2</sub> – 20; H<sub>2</sub> – 60 and He-balance, with the volume flow rate (WHSV) 276 000 см<sup>3</sup>·г<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>. The bimetallic catalyst allowed to oxidize significantly greater amount of CO at a higher selectivity in the presence of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O in a mixture over then the monometallic catalysts. The selective oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen is a promising method of deep cleaning hydrogen from gaseous mixtures of carbon monoxide. The purified hydrogen gas may be used to power portable power plants based on low temperature proton exchange membrane fuel cell, also for synthesis of ammonia and for hydrogenation processes in thin organic synthesis.

**Keywords:** bimetallic catalysts, Au-Cu catalysts, copper – gold catalysts, double complex salts, preparation of catalysts, removal of CO, selective oxidation of CO, production of hydrogen.

Chub O.V., Mokrinsky V.V., Reshetnikov S.I., Yazykov N.A., Dubinin Yu.V., Simonov A.D., Yakovlev V.A.

**Kinetics of oxidation of carbon monoxide on industrial copper-containing catalyst for fluidized bed .....54**

Catalysts based on transition metal oxides are the most promising for the efficient combustion of fuel in a fluidized bed. Afterburning coke is a limiting stage of fuel combustion, characterized by the release of carbon monoxide (CO) and its reacting with oxygen on the catalyst surface. Determination of the observed kinetic parameters of this process will further evaluate the efficiency of the catalyst, and optimize the performance of fluidized bed reactor. The study of the kinetics of CO oxidation on the industrial catalyst SCHKZ-1 (oxide aluminum-copper-chromium), currently used in the fluidized bed reactor when burning fuels. The studies carried out in conditions when the internal diffusion does not affect on the reaction rate. Kinetic parameters of the reaction were evaluated by a first order equation for CO and O<sub>2</sub>; the obtained values of activation energy and pre-exponential rate constants were respectively  $k_0 = 5,23 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ ,

по CO и O<sub>2</sub>; полученные значения энергии активации и предэкспоненты константы скорости реакции составили соответственно  $k_0 = 5,23 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ ,  $E = 32,8 \text{ кДж/моль}$ . Сопоставление с известными литературными данными показало их хорошую корреляцию.

**Ключевые слова:** кинетические параметры реакции, реакция окисления CO, оксидные катализаторы.

Полотнюк О-В.Я.

**К истории становления в Советском Союзе первого производства антрахинона. Часть 1. Разработка и внедрение промышленного производства антрахинона окислением антрацена кислородом воздуха в неподвижном слое катализатора .....59**

2 июля 1965 г. в Советском Союзе был успешно осуществлен пуск первой промышленной установки производства контактного антрахинона окислением антрацена в неподвижном слое катализатора производительностью 600 т/год. При расходе 113 кг/ч антрацена и массовом соотношении воздух : антрацен, равном 60 : 1, выход антрахинона по стадии контактирования составил 86 мол.%. В статье изложены некоторые детали промышленного освоения производства контактного антрахинона, а также результаты лабораторных исследований, связанных с разработкой крупнотоннажного реактора производительностью 5000 т продукта в год. Было показано, что промышленный катализатор КС-14 при температуре выше 370 °С меняет свой фазовый состав и валентное состояние ванадия, в связи с чем кинетика процесса окисления антрацена ниже и выше упомянутой температуры различна. Полученные кинетические уравнения были использованы в Институте катализа СО АН СССР при моделировании крупнотоннажного реактора производства антрахинона окислением антрацена в неподвижном слое катализатора. С целью выбора наиболее эффективного способа промышленного производства антрахинона на РПО «Краситель» были проведены сравнительные испытания двух промышленных методов производства антрахинона: в неподвижном и кипящем слоях катализатора. Выбор был сделан в пользу установки с неподвижным слоем. После распада СССР работы были прекращены, а в 2007 г. производство антрахинона (600 т в год) с неподвижным слоем катализатора на РПО «Краситель» было ликвидировано. В настоящее время в странах СНГ нет производства антрахинона контактным методом. О производстве антрахинона в кипящем слое катализатора будет рассказано во второй части статьи.

**Ключевые слова:** антрацен, антрахинон, катализатор, реактор, расходная норма антрахинона, фазовый состав катализатора, кинетика процесса, моделирование химического реактора.

$E = 32,8 \text{ кДж/моль}$ . A comparison with published data showed their good correlation .

**Key words:** kinetic parameters of reaction, CO oxidation reaction, oxide catalyts.

Polotnyuk O-V.Ya.

**To the history of the formation in Soviet Union, the first production of anthraquinone. Part 1. Development and introduction of anthraquinone manufacturing by oxidation of anthracene by oxygen of air in a fixed catalyst bed .....59**

Operation start of the first commercial plant production of contact anthraquinone by oxidation of anthracene in a fixed catalyst bed capacity 600 tonnes/year have been successfully implemented in the Soviet Union 2 July 1965. Yield of anthraquinone from contacting step was up to 86 mol.%, feed rate 113 kg/h and a weight ratio of air : anthracene equal 60 : 1. Details of industrial development of contact anthraquinone production, as well as the results of laboratory studies related to the development of large-capacity reactor output 5,000 t per year are set out in the article. It has been shown that the industrial catalyst KC-14 at a temperature more then 370 °C changes its phase composition and vanadium valence state, and therefore the kinetics of the oxidation of anthracene above and below that temperature varies. The resulting kinetic equations were used in the Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the USSR in the simulation of large-capacity reactor production of anthraquinone by oxidation of anthracene in a fixed bed catalyst. Comparative tests of both methods of industrial production of anthraquinone: stationary and fluidized catalyst beds were conducted in order to select the most effective method for industrial production of anthraquinone at RPO «Krasitel». The choice was made in favor of a fixed bed unit. After the collapse of the Soviet Union all works were stopped , and in 2007 the production of anthraquinone (600 tonnes ) with a fixed bed catalyst RPO «Krasitel» was eliminated. Currently, in CIS there is no production of anthraquinone by contact method. About the production of anthraquinone in a fluidized bed of catalyst will be discussed in the second part of the article.

**Keywords:** anthracene, anthraquinone, catalyst reactor, the expenditure rate of anthraquinone, phase composition of catalyst , kinetics of process , simulation of chemical reactor

## БИОКАТАЛИЗ

Проскурина О.В., Короткова О.Г., Рожкова А.М., Матыс В.Ю., Кошелев А.В., Окунев О.Н., Немашкалов В.А., Синицына О.А., Синицын А.П.

**Применение технологии «фьюжн» для создания высокоэффективных биокатализаторов на основе рекомбинантных штаммов гриба *Penicillium verruculosum* для конверсии целлюлозосодержащей биомассы .....65**

Гидролиз целлюлозосодержащей биомассы под действием биокатализаторов (ферментных препаратов, ФП) – один из самых перспективных и экологически чистых методов получения ряда полезных продуктов.

## BIOCATALYSIS

Proskurina O.V., Korotkova O.G., Rozhkova A.M., Matys V.Yu., Koshelev A.V., Okunev O.N., Nemashkalov V.A., Sinitsyna O.A., Sinitsyn A.P.

**Application of technology «fusion» to create a highly efficient biocatalysts based on recombinant strains of the fungus *Penicillium verruculosum* for the conversion of cellulose biomass .....65**

Hydrolysis of cellulose biomass under the action of biocatalysts (enzyme preparations) is one of the most advanced and environmentally friendly methods of obtaining a number of useful products. In this pa-



В данной работе использован принципиально новый подход к созданию рекомбинантных ФП с заданными свойствами, заключающийся в применении фьюжн-конструкции для клонирования генов целевых ферментов. На основе штамма гриба *Penicillium verruculosum* при использовании фьюжн-конструкции создан ряд ФП с различными свойствами, представляющими интерес, в первую очередь, как добавки для увеличения гидролитической способности базового целлюлолитического комплекса *P. verruculosum*. Совместное использование новых ФП и базового ФП *P. verruculosum* позволило увеличить его биокаталитическую (гидролитическую) эффективность по отношению к растительному целлюлозосодержащему сырью. При добавлении 20 % нового ФП к базовому без изменения суммарной дозировки ФП в реакционной смеси рост эффективности гидролиза целлюлозосодержащих субстратов (измельченной осиновой древесины и измельченной обессмоленной сосновой древесины) составляет до 70 %.

**Ключевые слова:** *Penicillium verruculosum*, фьюжн-конструкция, ферментный препарат, целлюлазный комплекс, биокатализатор, биоconversion целлюлозы.

Селищева С.А., Лебедев М.Ю., Решетников С.И., Трусов Л.И., Яковлев В.А.

**Кинетика процесса гидрооблагораживания триглицеридов жирных кислот рапсового масла в мягких условиях .....73**

Кинетика процесса гидрооблагораживания триглицеридов жирных кислот рапсового масла исследована в области температур 300–380 °С при временах контакта 0,38–0,10 ч и давлении водорода 1,0 МПа в реакторе проточного типа с неподвижным слоем катализатора с целью установления основных закономерностей процесса. Процесс осуществляли на несulfидированных никелевых катализаторах, представляющих большой практический интерес для получения зеленого дизеля. Кинетическая схема процесса с учетом целевых (алканов) и всех побочных кислородсодержащих продуктов предложена. Количественная оценка основных маршрутов гидрооблагораживания ТГЖК рапсового масла получена, что позволяет прогнозировать состав продуктов и для других условий проведения процесса.

**Ключевые слова:** биотопливо, гидрооблагораживание, гидрокрекинг, триглицериды жирных кислот, микроводоросли, рапсовое масло.

per, a new approach is used to create a recombinant enzyme preparations with the desired properties by using fusion-constructs for gene cloning of target enzymes. A number of enzyme preparations is based on the strain of the fungus *Penicillium verruculosum* using fusion-construct. The properties of these enzyme preparations are interest primarily as an additive to increase the capacity of the base hydrolytic cellulolytic complex *P. verruculosum*. Sharing new enzyme preparations and basic *P. verruculosum* allowed to increase its biocatalytic (hydrolytic) efficiency for the vegetable cellulose feed materials. By adding 20 % of the new enzyme preparation to the base without altering the total dosage of enzyme preparations in a reaction mixture the increasing of efficiency of hydrolysis of cellulose substrates (ground aspen wood and shredded pine wood deresined ) up to 70 %.

**Keywords:** *Penicillium verruculosum*, fusion-construct, enzyme, cellulase complex, biocatalyst, bioconversion of cellulose.

Selishcheva S.A., Lebedev M.Yu., Reshetnikov S.I., Trusov L.I., Yakovlev V.A.

**Kinetics of hydroforming of triglycerides of fatty acids of rapeseed oil under mild conditions .....73**

Kinetics of hydroforming of fatty acid triglyceride of rapeseed oil was investigated in the temperature range 300–380 °C with contact times 0,38–0,10 h and hydrogen pressure 1,0 MPa in the flow reactor with a fixed catalyst bed in order to establish the basic patterns of the process. The process was carried out on unsulfided nickel catalysts, which have a great practical interest to produce green diesel. Kinetic scheme of the process considering the target (alkanes) and all byproducts oxygen-containing products is offered. Quantitative assessment of the main routes hydroforming TGZHK rapeseed oil is obtained, which allows to predict the composition of the products and other process conditions.

**Keywords:** biofuels, hydrotreating, hydrocracking, and triglycerides of fatty acids, microalgae, rapeseed oil.

**ХРОНИКА**

**К 90-летию проф. Е.И. Клубуновского .....81**

**CHRONICLE**

**To the 90th anniversary of prof. E.I. Klabunovskii .....81**