

На правах рукописи

Яковлев

Вадим Анатольевич

Переработка биомассы в микро- и мезопористые углеродные материалы и в биотоплива с применением гетерогенных катализаторов гидрооблагораживания и перэтерификации

02.00.15 – Кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук

Новосибирск – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук

Официальные оппоненты: Гехман Александр Ефимович, доктор химических наук, член-корреспондент РАН, профессор, заведующий лабораторией металлокомплексного катализа Института общей и неорганической химии РАН

Кузнецов Борис Николаевич, доктор химических наук, профессор, первый заместитель директора Института химии и химической технологии СО РАН

Садыков Владислав Александрович, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией глубокого окисления Института катализа СО РАН

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук

Защита диссертации состоится 15 мая 2013 года в 15:00 часов на заседании диссертационного совета Д 003.012.01, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института катализа СО РАН.

Автореферат разослан

18 февраля 2013 г.

Учёный секретарь

диссертационного совета, д.х.н.



О.Н. Мартьянов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Возобновляемость и доступность при рациональном природопользовании прочно закрепили за растительной биомассой альтернативное второе место после ископаемого сырья в общем мировом балансе энергопотребления на обозримое будущее. Одним из наиболее перспективных подходов к переработке древесины является пиролиз, использование которого позволяет получать из биомассы углеродные материалы и жидкие органические продукты.

При использовании медленного пиролиза (скорость нагрева менее 10-50°С/мин) с последующей активацией углеродного материала различными методами основными продуктами являются углеродные материалы с развитой структурой. При этом высокозольная биомасса наиболее интересна для использования в качестве сырья для получения пористых углеродных материалов, поскольку минеральная компонента выступает в роли темплата и с ее помощью можно управлять пористостью получаемых материалов. Наиболее распространенной биомассой с высокой зольностью является рисовая шелуха (далее – РШ), содержащая 15 – 23 вес. % аморфного диоксида кремния. С другой стороны, РШ является крупномасштабным отходом сельского хозяйства (более 100 млн. тонн в год), который с трудом поддается горению, поэтому утилизация РШ в рисосеющих странах является *актуальной задачей*.

В случае быстрого пиролиза лигноцеллюлозной биомассы (скорость нагрева до 1000°С/сек, время контакта 0,5-1 сек) термодеструкция биополимеров происходит не полностью, и выход жидких продуктов может достигать 70-80%. Жидкие продукты быстрого пиролиза, называемые также бионефтью, представляют собой сложную многокомпонентную смесь различных кислородорганических соединений. Несмотря на такие недостатки как высокая кислотность (рН=2-3), термическая нестабильность, несмешиваемость с нефтепродуктами, бионефть обладает более высокой волюметрической энергетической емкостью (21 МДж/л для бионефти и 13.4 МДж/л для древесных пеллет), чем древесина, ее проще транспортировать и перерабатывать. Особенный интерес может представлять ее

переработка совместно с нефтяными фракциями на стандартном нефтеперерабатывающем оборудовании. Однако для этого необходимо предварительное облагораживание бионефти с целью снижения высокого содержания кислорода (20-40% без учета воды, содержание которой составляет 15-30%), а также повышения содержания водорода. На данный момент существует несколько способов удаления кислорода (деоксигенации) из бионефти – каталитический крекинг, гидрооблагораживание и декарбоксилирование, из которых наиболее универсальным способом является гидрооблагораживание, под которым подразумевается совокупность трех процессов: гидродеоксигенация, гидрирование и гидрокрекинг. В настоящее время для исследования процесса гидродеоксигенации бионефти используют традиционные катализаторы гидрообессеривания - сульфидированные Co – Mo и Ni – Mo катализаторы. Однако основной проблемой данных катализаторов является восстановление Co- или Ni- содержащих активных центров до металлического состояния, что приводит в свою очередь к закоксовыванию и дезактивации катализатора. Причиной восстановления Co или Ni является низкое содержание серы в бионефти, что не позволяет поддерживать сульфидный катализатор в активной форме. Другим типом катализаторов гидродеоксигенации бионефти являются системы на основе благородных металлов (Rh, Pt, Pd, Ru). Они лишены недостатков катализаторов гидрообессеривания, однако из-за высокой стоимости данные катализаторы не перспективны для переработки бионефти. В связи с этим разработка новых дешевых несulfидных катализаторов гидрооблагораживания является *актуальной задачей* и может послужить ключевым фактором для развития технологий переработки биомассы в целом.

Рассматривая процессы получения биотоплив необходимо отметить, что на настоящий момент наиболее широко используемыми видами биотоплив являются биоэтанол и биодизель. Если разработка эффективного процесса получения биоэтанола позиционируется как задача для биотехнологов, то получение биодизеля по технологии, лишенной основных недостатков используемого «гомогенного» способа, является задачей исследователей, специализирующихся в области гетерогенного катализа. Применение гетерогенных катализаторов переэтерификации триглицеридов жирных кислот

метанолом позволяет избежать недостатков гомогенного способа: низкое качество биодизеля и глицерина, образование значительных объемов стоков, а также высокие требования к исходному сырью. Несмотря на то, что гетерогенные катализаторы переэтерификации растительных масел широко представлены в литературе, в основном разработки в данном направлении находятся на лабораторном уровне, и катализаторы тестируются в статических автоклавах с интенсивным перемешиванием. В большинстве случаев вопросы стабильности катализаторов не рассматриваются, несмотря на то, что основной проблемой гетерогенных катализаторов в данных процессах является выщелачивание активного компонента. В связи с этим, проведение исследования процесса получения биодизеля в проточном режиме в реакторе с неподвижным слоем катализатора и определение причин его дезактивации являются *актуальными задачами*.

Также, в последнее время интенсифицировались исследования в области получения углеводородов, получивших название Green diesel или SuperCetane и позиционируемых как альтернатива авиационному керосину типа Jet-1 или отечественному ТС-1. Данные углеводороды получают двухстадийной переработкой растительных масел и их производных. На первой стадии липиды подвергаются гидрокрекингу на сульфидированных Ni-Mo и Co-Mo катализаторах с получением линейных алканов ряда C₁₄-C₁₈. На второй стадии алканы изомеризуются до изомерных углеводородов ряда C₁₁-C₁₅, которые и получили название «зеленый дизель» (Green diesel). Проблемы на стадии гидрокрекинга аналогичны проблемам использования сульфидированных катализаторов в процессах переработки бионефти. В связи с этим разработка несulfидных катализаторов гидрокрекинга (гидрооблагораживания) липидов растительного происхождения является также *актуальной задачей*.

Настоящая работа посвящена исследованиям, направленным на получение из биомассы с одной стороны ценных продуктов на примере наноструктурированных углеродных материалов, а с другой стороны, на решение ряда проблем каталитической переработки некоторых видов биосырья в биотоплива в рамках поиска новых каталитических систем, отвечающих современным требованиям.

Цель и задачи работы

Целью данной работы было исследование некоторых перспективных процессов переработки биомассы в углеродные материалы с развитой пористостью и в углеводороды топливного назначения с акцентом на разработку новых типов катализаторов гидрооблагораживания и переэтерификации. В работе отрабатываются подходы синтеза и исследуются микропористые (глава 1) и мезопористые углеродные материалы (глава 2) из высокозольной биомассы – рисовой шелухи, исследуются катализаторы декарбоксилирования (глава 3), проводится поиск перспективных каталитических систем гидрооблагораживания бионефти и ее модельных соединений (глава 4), разрабатываются подходы к их модифицированию с целью улучшения их свойств (глава 5), а также исследуются катализаторы переэтерификации и гидрооблагораживания триглицеридов жирных кислот и их производных (глава 6). В работе решались следующие задачи:

В направлении получения наноструктурированных углеродных материалов из биомассы

1. Определение наиболее перспективного биосырья для получения углеродных материалов с развитой структурой.
2. Определение подходов к переработке биосырья с целью получения различных типов углеродных материалов с различными текстурными характеристиками.
3. Исследование свойств углеродных материалов и определение наиболее перспективных областей их применения.

В направлении разработки катализаторов для процессов получения биотоплив

4. Определение наиболее «горячих» направлений в области получения биотоплив, в которых существуют проблемы с применением гетерогенных каталитических систем.
5. Формулирование требований к катализаторам переэтерификации и гидрооблагораживания с учетом свойств перерабатываемого сырья и

определение подходов по улучшению свойств существующих катализаторов (или синтезу новых) для удовлетворения данных требований.

6. Проведение поэтапного улучшения свойств катализаторов по схеме - наработка → тестирование → модифицирование - с использованием модельных субстратов и последующая апробация катализаторов на реальном сырье.

7. Определение параметров исследуемых процессов и выявление основных закономерностей влияния условий процесса и природы катализатора на эффективность целевых процессов.

Научная новизна

В работе предложен новый, простой и экологически чистый подход к утилизации рисовой шелухи (РШ) путем карбонизации в реакторе с кипящим слоем катализатора глубокого окисления ИК-12-73 при 450 – 600°C и временах контакта около 1 с. Данный подход позволил получить и исследовать углерод-кремнез мные композиты (C/SiO₂) с площадью удельной поверхности $A_{БЭТ}$ до 250 м²/г, и гомогенно распределенными между собой рентгенаморфными фазами углерода и SiO₂, что делает привлекательным применение таких материалов в качестве дешевых бифункциональных адсорбентов, а также предшественников углерод- и кремнийсодержащих материалов.

Разработан оригинальный способ получения мезопористых углеродных материалов путем обработки карбонатом натрия и/или калия при 750 – 1000°C углерод-кремнез мных композитов, в которых кремнез мная фаза выступает в роли темплата. Полученные мезопористые материалы обладают развитой пористостью и высокой удельной поверхностью: $A_{БЭТ}$ до 1700 м²/г, объемом пор V_{Σ} до 1,5 см³/г. Была показана возможность их применения в качестве носителей для катализаторов в процессах декарбонирования и гидродеоксигенации кислородсодержащих органических соединений.

Предложен способ получения из РШ микропористых углеродных материалов с удельной поверхностью, рассчитанной методом БЭТ, до 3500 м²/г и объемом микропор до 1,9 см³/г, путем щелочной активации

C/SiO₂. С помощью метода нелокальной теории функционала плотности было показано, что данные материалы обладают удельной поверхностью, близкой к предельной. Тестирование микропористых углеродных материалов показало их высокую сорбционную емкость по отношению к водороду – 6,3 вес. % (при 77 К и 5,0 МПа) и к метану – 41 вес. % (при 273 К и 6,0 МПа), а также возможность их использования в качестве анодной массы для суперконденсаторов.

В области разработки катализаторов переработки продуктов превращения биомассы в углеводороды топливного назначения в ходе работы были получены следующие оригинальные результаты. Был разработан ряд более эффективных нанесенных Ni-Cu катализаторов гидрооблагораживания жидких продуктов пиролиза растительной биомассы (бионефти), чем промышленные Ni-содержащие катализаторы гидрирования и сульфидированный Ni-Mo/Al₂O₃ (KF 846, Albemarle Catalyst Co). Синтезированные катализаторы позволяют снижать содержание кислорода в бионефти с 40 до 12 % вес., так же, как и промышленные катализаторы на основе благородных металлов. Высокая активность Ni-Cu катализаторов в процессе гидрооблагораживания связана с образованием твердого раствора Ni_{1-x}Cu_x, присутствие которого снижает коксуемость катализатора и способствует восстановлению NiO при более низких температурах (~300°C). Была также показана высокая активность в гидрооблагораживании бионефти Ni-Cu-систем (типа Ni-Cu/SiO₂), полученных золь-гель методом, с высоким содержанием переходных металлов, которые по своей активности в целевом процессе превзошли используемые ранее катализаторы. Был предложен способ дальнейшего улучшения золь-гель Ni-содержащих каталитических систем с помощью модифицирования фосфором и молибденом. Введение P и Mo в состав катализаторов позволило значительно улучшить механическую прочность и коррозионную стойкость катализатора в кислой среде, а также стабильность катализатора к коксованию за счет образования фаз фосфидов Ni и восстановлению молибдена на поверхности до Mo⁰.

При разработке катализаторов превращения липидов растительного происхождения в биотоплива была предложена гетерогенная каталитическая система основной природы для

переэтерификации рапсового масла метанолом, представляющая собой гексаалюминаты $M\text{-Al-O}$ ($M = Sr, Ba$), прокаленные при 1200°C . Данные системы в проточном режиме при температуре 200°C и давлении 2,0 МПа метанола позволяют достигать 95-98% степени превращения глицеридов с получением метиловых эфиров жирных кислот. В работе предлагается технологическая схема, включающая одноступенчатую переэтерификацию рапсового масла со степенью превращения 90-95% с последующим гидрооблагораживанием непрореагировавших глицеридов и части эфиров жирных кислот. Предлагаемый подход позволяет получать два типа биотоплив: биодизель и высокоцетановые углеводороды, которые при необходимости могут быть подвергнуты дальнейшей изомеризации с получением высококачественного авиационного керосина типа Jet-1. В качестве катализатора второй стадии предложен катализатор $\text{Ni-Cu/CeO}_2\text{-ZrO}_2$, который при давлении 8,0 МПа H_2 и температуре $340\text{-}360^\circ\text{C}$ позволяет достигать полной конверсии липидов растительного происхождения в линейные алканы ряда $\text{C}_{15}\text{-C}_{18}$.

Практическая значимость работы

С практической точки зрения значимость работы заключается, с одной стороны, в разработке экологически безопасного метода утилизации шелухи риса, а, с другой стороны, в использовании рисовой шелухи в качестве высокозольного возобновляемого сырья для получения трех типов углеродных материалов. Нарботка данных материалов возможна в масштабах пилотного производства на базе Института катализа СО РАН, а также может быть коммерциализована в Краснодарском крае, где производство РШ составляет 180 тыс. т/год. Полученные микропористые углеродные материалы могут быть использованы в качестве сорбентов трудносорбируемых газов, таких как H_2 , CH_4 , а также как анодная масса суперконденсаторов. Мезопористые углеродные материалы из рисовой шелухи могут найти применение в качестве носителей катализаторов, а также в виде наполнителей в электротехнике.

В работе продемонстрирована возможность использования несulfидированных никельсодержащих катализаторов в гидрооблагораживании бионефти. Эффективность разработанных

каталитических систем не уступает, а по некоторым параметрам превосходит эффективность промышленных катализаторов, используемых для гидрооблагораживания бионефти. Никельсодержащие катализаторы положительно зарекомендовали себя также в гидрооблагораживании производных триглицеридов жирных кислот до линейных алканов ряда C_{15} - C_{18} , которые могут быть использованы в процессе изомеризации для производства компонентов авиационного керосина типа Jet-1 или ТС-1. В работе разработан гетерогенный катализатор получения биодизеля для процесса переэтерификации рапсового масла метанолом. Предлагается сопряженная технологическая схема, позволяющая получать два типа углеводородов – биодизель (смесь метиловых эфиров жирных кислот) через переэтерификацию растительных масел и алканы ряда C_{15} - C_{18} . Расчет теплового и массового баланса предлагаемой двухступенчатой схемы переработки растительных масел показал, что имеется возможность организации теплосопряженной схемы с учетом сжигания побочного продукта – метана, что позволяет полностью компенсировать энергозатраты на эндотермические стадии двухстадийного процесса.

В целом полученные данные о катализаторах гидрооблагораживания и переэтерификации позволяют считать направление каталитической переработки растительных масел и бионефти перспективным для дальнейшего внедрения. Кроме того, разработка эффективных гетерогенных катализаторов переэтерификации, с одной стороны, и катализаторов гидрооблагораживания бионефти, с другой стороны, позволит интенсифицировать развитие других направлений биоэнергетики, например, переработку липидов микроводорослей, талового масла, отходов масложировой и пищевой промышленности в компоненты авиационного керосина, дизельного топлива и бензиновых фракций.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Разработка подходов получения из высокосолевой биомассы на примере рисовой шелухи широкого ряда углеродных материалов с развитой пористостью, включая углерод-кремнезёмные композиты

с гомогенным распределением фаз, микропористые углеродные материалы с предельной удельной поверхностью и полученные методом темплатного синтеза углеродные материалы с высокой долей мезопор.

2. Катализаторы гидрооблагораживания продуктов пиролиза биомассы (бионефти) в продукты топливного назначения и основные корреляции между физико-химической природой катализаторов гидрооблагораживания и их каталитическими свойствами. Разработка подходов к модифицированию катализаторов гидрооблагораживания с целью увеличения их стабильности, а также способов гидрообработки бионефти и анализа продуктов ее переработки.
3. Разработка стабильных гетерогенных катализаторов переэтерификации триглицеридов жирных кислот и катализаторов гидрооблагораживания их производных для получения биодизеля и алканов топливного назначения с определением основных зависимостей между природой катализаторов и их активностью и стабильностью.

Апробация работы

Результаты работы обсуждались на конкурсе научно-исследовательских работ ИК СО РАН в 2008 и 2009 годах. Материалы работы докладывались на всероссийских и международных конференциях, среди которых 14th European Biomass Conference (Франция, 2005), XVII International Conference Chemreactor-17 (Греция, 2006), II International Symposium on Carbon for Catalysis: Carbocat II (Санкт-Петербург, 2006), III International Conference “Catalysis: Fundamentals and Application” (Новосибирск, 2007), Moscow International conference “Biofuel-2007” (Москва, Россия, 2007), International conference “Scenarios for a co-ordinated approach to sustainable cooperation with the eastern neighbors of the EU” (Москва, Россия, 2007), International Conference on Carbon – CARBON’08 (Япония, 2008), IUPAC Conference “Green Chemistry” (Москва, Россия, 2008), International ICS-UNIDO conference “Biofuels and bio-based chemicals” (Италия, 2008), XVIII International Conference on Chemical

Reactors "Chemreactor-18" (Мальта, 2008), ASEAN-Russia Workshop on Renewable Energy for CLMV (Лаос, 2008), Indo-Russian workshop "Catalysis for bio-mass conversion and environmental engineering" (Индия, 2009), Russian-Indian Symposium "Catalysis and environmental engineering" (Новосибирск, 2009), 9-ый Петербургский международный Форум ТЭК (Санкт-Петербург, Россия, 2009), II Международная научно-техническая конференция «Альтернативные источники сырья и топлива» (Беларусь, 2009), 17th European Biomass Conference & Exhibition (Германия, 2009), 4th International Conference on Green and Sustainable Chemistry (Китай, 2009), VII-Международный автомобильный научный форум (МАНФ-2009) (Москва, Россия, 2009), International conference catalysis for sources fuel, energy, chemicals (Санкт-Петербург, Россия, 2010), Symposium on Thermal and Catalytic Sciences for Biofuels and Biobased Products TCS-2010 (США, 2010), XIX International Conference Chemreactor-19 (Австрия, 2010), III Международный форум по нанотехнологиям (Москва, Россия, 2010), Международный форум «Энергетика будущего» (Москва, Россия, 2010), 2-й Международный конгресс – Партнеринг и выставка по биотехнологии и биоэнергетике (Москва, Россия, 2010), International conference "Renewable Wood and Plant Resources: Chemistry, Technology, Pharmacology, Medicine" (Санкт-Петербург, Россия, 2010), International conference "Nanostructured catalysts and catalytic processes for the innovative energetic and sustainable development" (Новосибирск, Россия, 2011), XXIII Симпозиум "Современная химическая физика" (Туапсе, Россия, 2011), Indo-Russian Expert Meeting "Nanostructured Catalysts for Chemical processing and Environmental Protection" (Индия, 2011), Международный Конгресс "Биомасса: топливо и энергия-2012" (Москва, Россия, 2012), ICS workshop "Waste-to-energy production: lignocellulosic biofuels from agro-waste" (Италия, 2012), IX International conference «Mechanisms of Catalytic reactions» (Санкт-Петербург, Россия, 2012), XX International Conference on Chemical Reactors "Chemreactor-20" (Люксембург, 2012) а также на семинарах по проекту FP-6 № 518312 BIOSOUP (Co-processing of upgraded bio-liquids in standard refinery units), в рамках которого выполнялась часть настоящей работы.

Публикации

Материалы диссертационной работы опубликованы в 27 статьях в рецензируемых журналах, в 14 патентах РФ и патенте Нидерландов и в 43 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях.

Личный вклад автора

Автор непосредственно принимал участие в выборе объектов исследования, определял круг методов исследования и каталитических испытаний, формулировал и принимал участие в постановке задач, руководил организацией экспериментов, обсуждал и обобщал результаты с другими участниками исследований, определял направления дальнейших исследований.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, выводов, списка литературы, включающего 458 библиографических наименования, и приложения. Работа изложена на 371 странице и включает 68 рисунков и 66 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Во введении кратко описана ситуация в области переработки биомассы и определено место данной работы среди других. Сформулирована цель работы и определены задачи исследования в направлении получения углеродных материалов из биомассы и разработки катализаторов получения биотоплив. Приведены основные результаты диссертационной работы и рекомендации по их применению.

Глава 1. Синтез и исследование микропористых углеродных материалов с предельной удельной поверхностью из высокозольной биомассы

В начале главы приведен обзор литературных источников по получению и исследованию микропористых углеродных материалов, преимущественно из биомассы. Выделены два основных способа

получения микропористых углей: способ парогазовой активации и химической активации, включая активацию кислотными агентами и щелочную активацию соединениями натрия и калия. Рассмотрены закономерности влияния параметров процедуры получения на текстурные характеристики микропористых углеродных материалов. Из анализа литературных данных был сделан вывод, что метод активации углеродного предшественника гидроксидами калия или натрия позволяет получать микропористые угли с предельно возможной для углеродных материалов удельной поверхностью.

Вторая часть главы посвящена описанию экспериментальной части исследований. Приведено описание процедуры получения углерод-кремнезёмных нанокмозитов путем карбонизации высокозольной биомассы (рисовой шелухи - РШ) в реакторе с кипящим слоем катализатора, а также приготовления микропористых углеродных материалов через щелочную активацию углерод-кремнезёмных композитов. В экспериментальной части также приведены методы анализа структурных и адсорбционных характеристик получаемых углеродных материалов.

В третьей части главы приведены полученные результаты и их обсуждение. На первоначальном этапе работы были отработаны методы синтеза углерод-кремнезёмных композитов при температуре 450 – 600°C со временем контакта (τ) около 1 сек и отношением O_2/C (α) около 2. В таблице 1 представлены текстурные характеристики композитов в зависимости от температуры карбонизации. С ее повышением увеличивается степень выгорания углеродсодержащей фазы (повышается зольность конечного образца). Максимальные значения удельной поверхности и объема пор были получены для образцов при температурах карбонизации 550 и 600°C. Очевидно, что развитие поверхности композитов происходит за счет быстрой газификации исходной биомассы, причем температура определяет интенсивность данного процесса, что прослеживается из данных таблицы 1.

Таблица 1 – Текстуальные характеристики углерод-кремнезёмных нанокмполитов, полученных карбонизацией рисовой шелухи в реакторе с кипящим слоем при температуре 450 – 600°С, $\tau \sim 1$ сек.

Температура кипящего слоя, °С	$A_{БЭГ}^1$, м ² /Г	V_{Σ}^2 , см ³ /Г	V_{μ}^3 , см ³ /Г	Средний размер пор, нм	Зольность, %	Зольность по РФЭС, %
450	32	0,04	~ 0	5,3	35	40
500	176	0,15	0,03	2,6	56	59
550	246	0,21	0,05	2,6	69	70
600	233	0,22	0,04	2,8	76	74

Примечания: ¹ – удельная поверхность; ² – суммарный объём пор; ³ – объём микропор.

Исследование углерод-кремнезёмных композитов методом ИК-спектроскопии показало наличие фрагментов С–Н и кислородсодержащих функциональных групп, концентрация которых снижалась при увеличении температуры из-за их разложения при нагреве. Методом РФЭС было выявлено наличие значительных количеств кислородсодержащих функциональных групп, а также присутствие связи Si–С. Кроме того, из определенных РФЭС соотношений атомных концентраций [O]/[Si] и [O]/[C] были рассчитаны значения приповерхностной зольности, которые приведены в таблице 1. Учитывая данные РФА о рентгеноаморфности полученных композитов и то, что данные объемной зольности близки к значениям поверхностной зольности, был сделан вывод о гомогенном распределении углеродной и кремнезёмной фаз в частице композита. Таким образом, для использования углерод-кремнезёмных композитов в качестве бифункциональных сорбентов рекомендуется карбонизировать РШ при температурах 550-600°С, когда развитие поверхности карбонизата максимально. Однако для получения микропористых углеродных материалов был выбран композит, полученный карбонизацией РШ при 500°С из-за более высокого содержания углерода в композите, что позволило получать угли с более высоким выходом.

При исследовании влияния параметров процесса получения микропористых углеродных материалов на их текстурные характеристики было определено, что оптимальной температурой

карбонизации предшественника является 500°С, а наиболее эффективным агентом на стадии активации – КОН. Определяющее влияние на текстуру углей оказывает температура активации, о чем свидетельствуют данные Таблицы 2.

Таблица 2. – Текстурные и адсорбционные характеристики микропористых углеродных материалов, полученных при взаимодействии карбонизированной РШ в реакторе кипящего слоя при 500°С с КОН при 700 – 900°С (N₂, 2 ч).

Образец	T, °С	A _{БЭГ} /A _μ , м ² /г	V _Σ /V _μ , см ³ /г	Доля микропор, %	Адсорбция H ₂ , вес. % (77 К, 5,0 МПа)	Адсорбция CH ₄ , вес. % (273 К, 6,0 МПа)
МИ 5070К	700	3200/3100	1,77/1,45	82	4,7	28
МИ 5075К	750	3500/3300	2,01/1,68	84	5,7	27
МИ 5080К	800	3400/3100	2,18/1,87	86	6,3	33
МИ 5085К	850	3200/2700	2,26/1,74	77	5,8	34
МИ 5090К	900	3200/1700	2,97/1,48	50	6,2	41

Помимо исследования влияния температуры активации на текстурные характеристики образцов, было проведено тестирование полученных материалов на адсорбционную емкость по отношению к H₂ и CH₄ при повышенных давлениях. Исследование влияния температуры активации показало, что при 800°С синтезируются микропористые углеродные материалы с самой высокой долей микропор и максимальной адсорбционной емкостью по водороду при 77 К и 5,0 МПа (таблица 2).

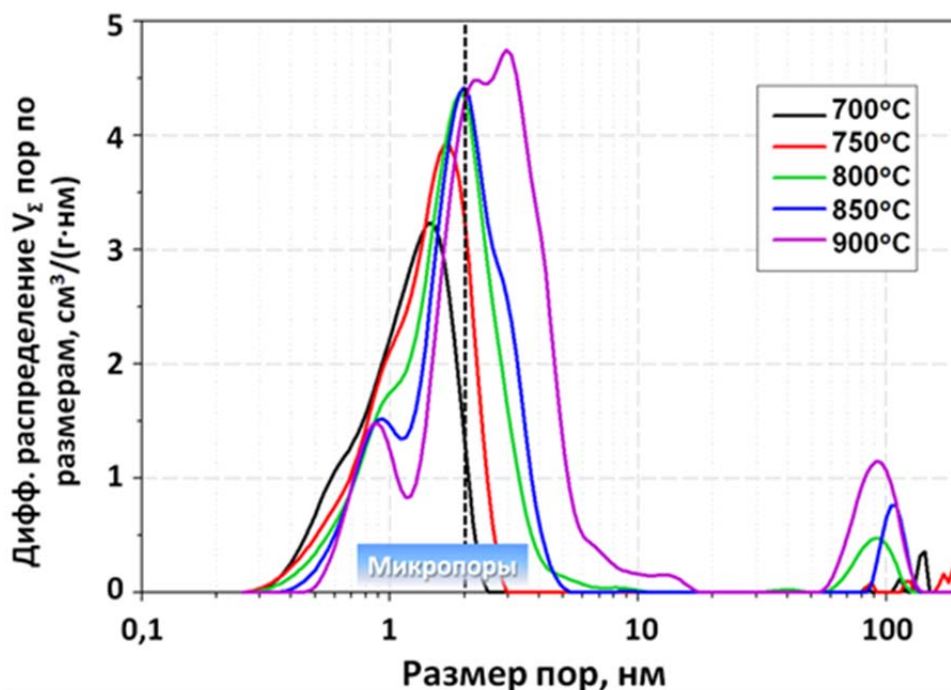


Рисунок 1 – Дифференциальное распределение объема пор по размерам образцов микропористых углеродных материалов, синтезированных при 700 – 900^oC, полученное методом НТФП

С другой стороны, при 900^oC был получен образец с максимально высоким объемом пор (3 см³/г), который из исследуемого ряда образцов обладал самой высокой адсорбционной емкостью по отношению к метану (273 К, 6,0 МПа). Также следует отметить, что с ростом температуры уменьшается доля микропор. Несмотря на широкое распространение метода БЭТ при определении текстурных характеристик пористых материалов, в случае микропористых материалов данный метод выдает завышенные значения удельной поверхности и объема пор из-за капиллярной конденсации азота в микропорах. В работе был использован новый метод исследования микропористых углеродных материалов, основанный на модели нелокальной теории функционала плотности (НТФП), разработанный Устиновым Е.А. Исследование текстуры образцов позволило получить дифференциальное распределение объема пор по размерам (рисунок 1) и вычислить их текстурные характеристики на основании данного метода. Рассчитанная методом НТФП удельная поверхность таких материалов варьируется от 2400 до 2700 м²/г в зависимости от температуры активации и близка к предельной, которая для углеродных

материалов составляет около 2630 м²/г. Распределения пор по размерам, полученные данным методом, показали, что основная часть пор приходится на микропоры, доля которых снижается с ростом температуры, основной объем пор составляют поры размером 0,6 – 4 нм. Данные результаты были также подтверждены методом ЭМВР, который показал, что образец, полученный при 800°С, состоит из графитоподобных монослоев, образующих разупорядоченную структуру клеткоподобных пор с размером 1 – 3 нм. Кроме того, было показано, что микропористые углеродные материалы обладают высокой удельной емкостью (160-280 Ф/г) и могут найти свое применение в качестве активного материала для изготовления электродов конденсаторов повышенной емкости.

Глава 2. Мезопористые углеродные материалы из высокозольной биомассы

В начале главы приводится литературный обзор по получению мезопористых углеродных материалов из биомассы. Следует отметить, что основные методы получения микропористых материалов посредством парогазовой и химической активации в ряде случаев можно отнести к способам получения мезопористых углеродных материалов, так как практически невозможно получить исключительно микропористый углерод с диаметром пор меньше 2 нм, или получить мезопористый углеродный материал. Тем не менее, анализ литературных данных позволил сделать вывод, что методом парогазовой активации биомассы практически невозможно получить углеродный материал с преимущественно мезопористой структурой, в то время как метод химической активации позволяет это сделать. Отдельно рассмотрен метод темплатного синтеза, позволяющий получать мезопористые углеродные материалы с регулируемой текстурой.

Вторая часть главы посвящена экспериментальной части исследования. В ней описаны методика синтеза мезопористых углеродных материалов, катализаторов на их основе, а также методика тестирования полученных катализаторов.

В третьей части главы приведены результаты и их обсуждение. Для получения мезопористых углеродных материалов предложен оригинальный подход, который, в отличие от традиционного темплатного синтеза, представляет собой трехстадийную методику: 1) карбонизация высокозольной биомассы, 2) термоактивация в присутствии карбонатов щелочных металлов и 3) отмывка силикатов щелочных металлов. На стадии карбонизации происходит газификация углеродсодержащей компоненты с одновременным формированием углеродной матрицы, которая армирована кремнезёмной матрицей, выступающей в роли темплата, необходимого для формирования мезопористой структуры. Представлены результаты влияния условий приготовления и природы углеродного предшественника на текстурные характеристики мезопористых углеродных материалов. Исследованы наиболее важные параметры, определяющие свойства получаемых мезопористых углеродных материалов – температура термообработки углеродсодержащего предшественника с карбонатами калия и натрия, его природа, массовое отношение карбонатов к SiO_2 предшественника, а также природа выщелачивающего агента. Структура как углеродной, так и кремнезёмной матрицы зависит от способа карбонизации, и в первую очередь от температуры. Показано, что для получения материалов с максимальной долей мезопор оптимальным условием предварительной карбонизации является карбонизация РШ в кипящем слое катализатора при 500°C . Вторая стадия является ключевой при формировании мезопористой текстуры получаемых углеродных материалов. Суть этой стадии заключается в дальнейшем формировании углеродной матрицы через ее графитизацию при повышенных температурах ($750\text{-}950^\circ\text{C}$) с учетом, безусловно, влияния минеральной матрицы (темплата). Показано, что при достижении высоких температур термоактивации ($800\text{-}950^\circ\text{C}$) происходит также взаимодействие добавляемых карбонатов щелочных металлов с кремнезёмным темплатом с образованием жидких при данных температурах силикатов. После охлаждения полученные водорастворимые силикаты щелочных металлов удаляются из углеродной матрицы путем простой отмывки на третьей стадии, эффективность которой подтверждается тем фактом, что остаточное содержание зольного остатка не превышает 4.5 %. Проведенное

исследование показало, что варьированием ключевых параметров процесса (температуры предварительной карбонизации рисовой шелухи, температуры химической активацией карбонатами щелочных металлов, отношения карбонатов к углеродсодержащему предшественнику) можно получать мезопористые угли с различным распределением пор по размерам. В результате был получен углеродный материал с удельной поверхностью по БЭТ 1581 м²/г, общим объемом пор 1,44 см³/г и долей мезопор 76%. В таблице 3 приводятся данные по влиянию температуры активации на текстурные характеристики образцов, полученных из РШ, карбонизированной в реакторе кипящего слоя при 500°С, с мольным соотношением карбонатной смеси к SiO₂ 4:1.

Таблица 3 – Тектурные характеристики мезопористых углеродных материалов, полученных термообработкой карбонизированной РШ с эквимольной смесью карбонатов натрия и калия при 750 – 1000°С.

Т, °С	A _{БЭТ} /A _{мезо} , м ² /г	V _Σ /V _{мезо} , см ³ /г	Объемная доля мезопор, %	Зольность, %
750	1190/535	1,11/0,80	72	1,7
800	1485/668	1,36/0,97	71	2,4
850	1447/797	1,24/0,89	72	4,5
900	1581/934	1,44/1,09	76	2,0
950	776/440	0,88/0,69	78	1,8
1000	652/454	0,84/0,71	85	2,3

Исследование методом РФА показало, что образцы, полученные при 750 – 900°С имеют рентгеноаморфную структуру, тогда как последние два образца имеют степень графитизации 39,5 и 46,5 % соответственно.

Основными химическими процессами, происходящими при термообработке, являются реакции (1) – (3):



где $M = Na, K$. Возможность реакции (3) в условиях процесса была подтверждена экспериментально и термодинамическими расчетами.

Исследование влияния условий предварительной карбонизации РШ на свойства получаемых материалов показало, что из РШ, карбонизированной в реакторе кипящего слоя при $500^{\circ}C$ образуются углеродные материалы с наиболее высокими значениями удельной поверхности и объемом пор (таблица 4). Предварительный пиролиз РШ в инертной среде приводит к снижению общего объема пор и доли мезопор. Применение некарбонизированной РШ также позволило получить пористые углеродные материалы с удовлетворительной степенью выщелачивания SiO_2 , однако в данном случае удельная поверхность и мезопористость были меньшими по сравнению с образцами, полученными из карбонизированной РШ. Применение карбонатов натрия и калия по отдельности показало, что при использовании K_2CO_3 образуются углеродные материалы с максимально развитой удельной поверхностью ($1676 \text{ м}^2/\text{г}$) и объемом пор - $1,54 \text{ см}^3/\text{г}$, и с высокой долей мезопор (79 %). Снижение мольного отношения смеси Na_2CO_3 и K_2CO_3 к SiO_2 предшественника до эквимолярного позволило получить углеродные материалы с долей мезопор 86% по объему и удельной поверхностью $1052 \text{ м}^2/\text{г}$ (таблица 3).

Таблица 4 – Текстульные характеристики мезопористых углеродных материалов, полученных термообработкой РШ, карбонизированной при различных условиях, с эквимолярной смесью карбонатов натрия и калия, а также индивидуальных Na_2CO_3 и K_2CO_3 при $900^{\circ}C$

Образец	Условия предв. карбонизации РШ	Свойства предшественников мезопористых углеродных материалов			Свойства полученных мезопористых углеродных материалов			
		$A_{БЭТ}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\Sigma}/V_{\mu}, \text{ см}^3/\text{г}$	Зольность, %	$A_{БЭТ}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\Sigma}/V_{\text{мезо}}, \text{ см}^3/\text{г}$	Об. доля мезопор, %	Зольность, %
ME 90KN4	–(исх. РШ)	0	0/0	19,5	1350	1,00/ 0,51	51	4,5
ME K4590KN4 ¹	КС, $450^{\circ}C^2$	10	0,02/0	33,0	1529	1,25/ 0,80	64	3,7

ME K5090KN4	КС, 500°C	60	0,08/0	53,7	1581	1,44/ 1,09	76	2,0
ME K5590KN4	КС, 550°C	100	0,11/ 0,01	58,2	1477	1,31/ 1,01	77	5,5
ME K6090KN4	КС, 600°C	154	0,16/ 0,02	71,1	1367	1,13/ 0,78	69	8,7
ME П4090KN4	П, 400°C ³	33	0,02/ 0,01	41,8	1413	1,15/ 0,76	66	1,8
ME П5590KN4	П, 550°C	–	–	46,8	1437	1,11/ 0,70	63	2,5
ME П7090KN4	П, 700°C	–	–	51,0	1376	1,04/ 0,63	61	3,0
ME K5090K4	КС, 500°C	60	0,08/0	53,7	1676	1,54/ 1,22	79	3,8
ME K5090N4					1291	1,06/ 0,73	69	4,7
ME K5090KN1					1052	1,05/ 0,90	86	5,7

Примечания:

¹ – обозначение образцов: ME – мезопористый углеродный материал; К – способ карбонизации РШ в кипящем слое катализатора (П – пиролиз); 45 – температура предв. карбонизации РШ в десятках °С (450°C); 90 – температура термообработки с карбонатами в десятках °С (900°C); KN – использовали эквимольную смесь Na₂CO₃ и K₂CO₃; 4 – мольное отношение карбонатов к SiO₂ предшественника

² – кипящий слой и его температура

³ – пиролиз и его температура.

Полученные мезопористые углеродные материалы были использованы в качестве носителей катализаторов Pd/C и Ni-Cu/C, которые в свою очередь были протестированы в газофазной реакции гидродеоксигенации анизол и в жидкофазном декарбоксилировании стеариновой кислоты. На фоне высокой активности катализаторов в исследуемых реакциях, из полученных результатов был сделан вывод о необходимости модифицирования поверхности углеродного материала кислородсодержащими группами для закрепления на поверхности активного компонента.

Глава 3. Нанесенные на оксид алюминия никельсодержащие катализаторы гидрооблагораживания продуктов пиролиза биомассы

Первая часть главы посвящена литературному обзору перспективного направления переработки биомассы – быстрому пиролизу, который обеспечивает максимальный выход жидких кислородорганических продуктов (бионефти). Несмотря на сложный для анализа состав бионефти, рассмотрены свойства и состав бионефти и определены основные пути каталитической переработки бионефти. Рассмотрены катализаторы крекинга и гидродеоксигенации бионефти, включая сульфидированные катализаторы, катализаторы на основе благородных металлов, а также несulfидные катализаторы, не содержащие благородных металлов. Проведена сравнительная оценка реакционной способности различных кислородсодержащих соединений в реакциях гидродеоксигенации, а также описаны особенности механизма гидродеоксигенации на сульфидированных катализаторах и факторы, влияющие на их активность и стабильность.

Во втором разделе главы содержится экспериментальная часть исследований. Приведены методики приготовления и тестирования катализаторов гидродеоксигенации. Определены подходы по анализу продуктов реакций и катализаторов физико-химическими методами.

В третьей части представлены полученные результаты и их обсуждение. Глава посвящена исследованию активности катализаторов гидродеоксигенации. На первоначальном этапе была поставлена задача - найти и исследовать перспективную каталитическую систему с перспективным составом активного компонента, чтобы на последующих этапах провести оптимизацию состава катализатора для повышения его стабильности при гидрооблагораживании реальной бионефти. На первой стадии в реакции гидродеоксигенации модельного соединения бионефти – анизол (при температуре 300°C и давлении водорода 0,5 МПа) была протестирована серия родийсодержащих (0,5% вес.) катализаторов - RhCo/SiO₂, Rh/ZrO₂, Rh/CeO₂. Была показана их высокая активность и селективность образования продуктов, не содержащих кислород (в основном бензол и циклогексан). При этом наибольшую активность показал Rh–Co катализатор, что, вероятно,

связано с влиянием кобальта, дополнительно активирующего кислородсодержащую группу реагента.

Вместе с тем было показано, что катализатор, содержащий в качестве активного компонента никель (20,8% вес.), также проявил высокую активность в гидродеоксигенации анизола (степень ГДО для Ni/ δ -Al₂O₃ составила 98 %, для Rh-содержащих катализаторов 80–95%). Кроме того, разработанные нанесенные никельсодержащие катализаторы показали большую активность, чем промышленные Ni – содержащие катализаторы: Ni/Cr₂O₃ – катализатор гидрирования бензола (г. Чирчик), Ni/SiO₂ – катализатор гидрирования жиров (Уфимский НПЗ) и сульфидированный NiMo/Al₂O₃ (KF 846, Albemarle Catalyst Co.) (Таблица 5).

Таблица 5. – Активность никельсодержащих катализаторов в гидродеоксигенации анизола

Катализатор	S / Ni-Mo/ Al ₂ O ₃	Ni / δ - Al ₂ O ₃ ¹	Ni / SiO ₂	Ni / Cr ₂ O ₃	Ni Cu/ δ - Al ₂ O ₃ (ИК-3- 47) ²
Давление H ₂ , МПа	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Температура, °С	300	300	300	250	300
LHSV, ч ⁻¹	0,6	6	6	6	6
Конверсия, %	93	66	74	90	79
Степень ГДО, ³ %	15	98	57	16	96
Селективность, %					
Циклогексан	8	15	19	10	24
Бензол	6	72	38	6	60
Толуол	2	8	0	0	3
Фенол	70	2	0	0	0
Метилфенолы	13	0	0	0	0
Циклогенсанол	0	0	40	82	2
Циклогексанон	0	0	3	2	2
Другие продукты ⁴	2	3	0	0	9

¹ - 20.8 % Ni вес., ² - 16 % Ni вес., 2 % Cu вес., ³ - степень ГДО соответствует селективности образования продуктов, не содержащих кислород, ⁴ – продукты, не содержащие кислород (метилциклогексан, диметилциклопентан).

При использовании промышленного сульфидированного Ni-Mo катализатора основными продуктами реакции являются фенолы. На Ni/Cr₂O₃ анизол превращается преимущественно в циклогексанол,

селективность образования его - 81,7 %, то есть в присутствии этого катализатора происходит в основном гидрирование бензольного кольца, а не гидрогенолиз С–О связи. Это указывает на неполное решение проблемы, так как необходимо не только гидрировать основное количество ароматических соединений в бионефти, но и деоксигенировать кислородорганические соединения. Поскольку при использовании биметаллического Ni-Cu катализатора наблюдалась более высокая активность, чем в случае Ni, с целью оптимизации состава активного компонента было исследовано влияние добавок меди и соотношения Ni/Cu на активность и селективность Ni–Cu/ δ -Al₂O₃ образцов и обнаружено, что для моно- и биметаллических катализаторов наблюдается различное распределение продуктов (Таблица 6).

Таблица 6. – Результаты тестирования Ni – Cu катализаторов в реакции ГДО анизола.

Катализатор	Конверсия (X), % мол.	Степень ГДО, % мол.	Выход продуктов, не содержащих кислород, % мол.	Удельная активность, моль·с ⁻¹ ·Г _{кат.} ⁻¹ ·10 ⁵
Кварц	3	0	0	-
Al ₂ O ₃	12	0	0	-
24.5Cu ¹	95	1	1	1.45
5.92Ni/8.2Cu	77	73	56	1.18
13.3Ni/11.8Cu	70	83	58	1.07
13.8Ni/6.83Cu	74	91	67	1.13
16Ni/2Cu	79	96	75	1.21
20.8Ni	66	98	65	1.01

¹ – цифры перед элементами соответствует их весовым процентам в катализаторе, нанесенном на δ -Al₂O₃.

Образец 24.5Cu показал самую высокую степень превращения анизола, но при этом очень низкую степень деоксигенации (1%), основными продуктами были фенолы. Достижимое в случае Ni-Cu катализаторов более высокое отношение алифатические/ароматические углеводороды, чем в случае Ni катализатора (Рисунок 2), указывает на то, что Ni-Cu системы более активны. Таким образом, системы Ni-Cu/ δ -Al₂O₃ оказались

перспективными для гидродеоксигенации производных фенола. В целом оптимальное соотношение между степенью превращения и степенью деоксигенации получено при использовании образца с небольшой добавкой меди – $16\%Ni2\%Cu/\delta-Al_2O_3$. Исследования данной серии образцов методами ТПВ и РФА показали, что введение меди в никельсодержащие катализаторы приводит к образованию твердого раствора $Ni_{1-x}Cu_x$ (Рисунок 3), что является одной из причин восстановления NiO при более низких температурах ($410^\circ C$ для $Ni/\delta-Al_2O_3$ и $270-330^\circ C$ для $Ni-Cu/\delta-Al_2O_3$).

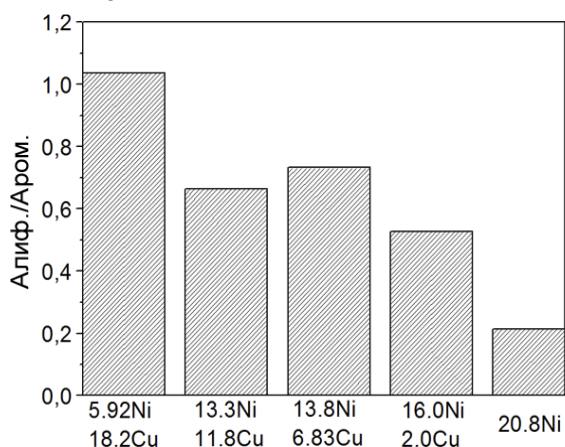


Рисунок 2. Зависимость селективности образования продуктов ГДО анизола от состава катализатора. Al/Ar – соотношение алифатических и ароматических продуктов (мол.)

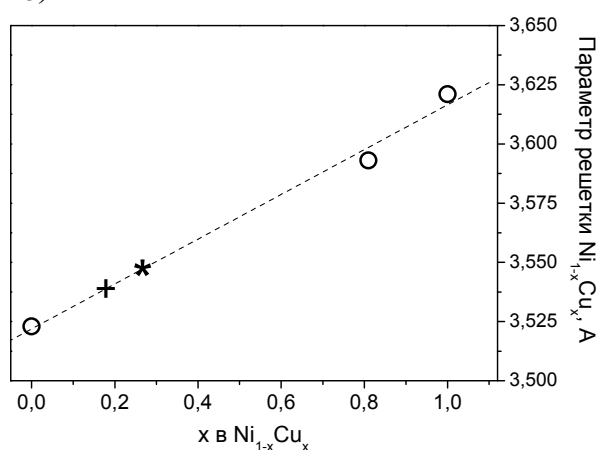


Рисунок 3. Зависимость параметра решетки $Ni_{1-x}Cu_x$ от содержания Cu (ат. %) в твердом растворе; \circ – данные PDF, * – $13.8Ni6.83Cu$, + – $16Ni2Cu$

Таким образом, введение меди в состав никелевого катализатора позволяет восстанавливаться оксиду никеля при более низких температурах, переводя его в активное состояние в условиях целевого процесса. Серия $Ni-Cu/\delta-Al_2O_3$ образцов также была протестирована в реакции гидродеоксигенации бионефти (VTT, Финляндия). Было показано (Рисунок 4), что некаталитическая термообработка приводит к получению продуктов осмоления бионефти с низкими значениями O/C и H/C. При каталитической обработке с увеличением содержания никеля в образце (за исключением $20.8Ni$) увеличивается соотношение H/C и O/C в продуктах реакции, при этом соотношение H/C меняется сильнее, чем O/C. Увеличение соотношения H/C свидетельствует о

повышении активности исследуемых образцов в реакции гидрирования, тот же эффект наблюдался и при гидродеоксигенации анизола.

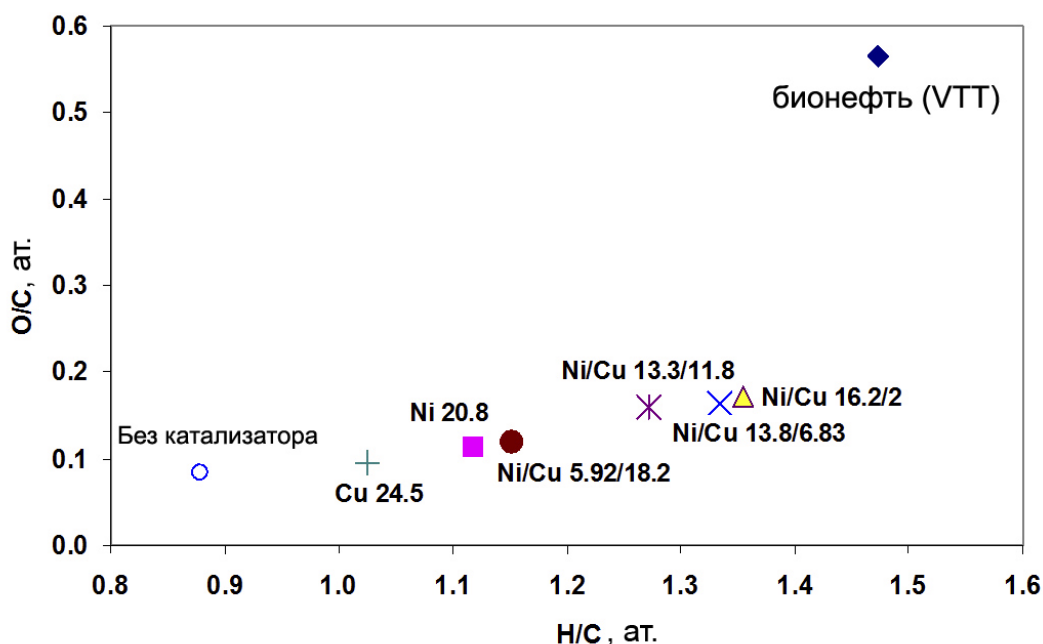


Рисунок 4. Диаграмма Ван–Кревелена для продуктов гидродеоксигенации бионефти на Ni-Cu/ δ -Al₂O₃ катализаторах при давлении 11 МПа и температуре 150 °С (1 час) с последующим нагревом до 350 °С (3 часа).

Исследование катализаторов и продуктов реакции ГДО бионефти другими методами (ЭМВР, РФЭС, ¹H ЯМР, ЖХВР, на коксуемость органической фазы и содержание углерода в катализаторе, выщелачивание активного компонента катализатора в уксусной кислоте, растворение в растворителях, определение вязкости продуктов и др.) в целом подтвердили выявленные закономерности, полученные при исследовании продуктов конверсии анизола методом ГХ. В обоих случаях ряды активности Ni-Cu катализаторов совпадают, а катализатор 16Ni2Cu обладает максимальной активностью и стабильностью. Продукты гидрооблагораживания бионефти имеют более неполярную природу и растворялись в смеси н-гексан/бензол на 54%, в то время как исходная бионефть практически не растворялась в смеси н-гексан/бензол (1/1). После гидрооблагораживания продукты переработки имеют другой компонентный состав, чем исходная бионефть. По данным ¹H - ЯМР в продуктах ГДО бионефти не обнаружены альдегиды и сахара, при этом увеличивается содержание алканов.

Серия Ni-Cu/ δ -Al₂O₃ катализаторов после реакции гидродеоксигенации бионефти была исследована с применением ряда физико-химических методов. Было показано, что после предварительного восстановления, а также в течение реакции для всех образцов происходит изменение фазового состава и размера кристаллитов активных компонентов.

В целом сделано заключение, что, несмотря на высокую активность Ni-Cu катализаторов, нанесенных на δ -Al₂O₃, данные системы требуют дальнейшей модификации с целью повышения их стабильности в процессе гидрооблагораживания реальной бионефти.

Глава 4. Модифицированные никелевые катализаторы гидрооблагораживания продуктов пиролиза биомассы.

Первая часть главы посвящена обзору литературных источников, где рассматриваются факторы, влияющие на стабильность катализаторов гидрооблагораживания, включая влияние свойств бионефти на эффективность ее гидрооблагораживания. Сформулированы основные требования к катализаторам конверсии бионефти, а также намечены подходы по улучшению их свойств.

Вторая часть посвящена описанию экспериментальных методик приготовления и тестирования модифицированных катализаторов гидрооблагораживания бионефти. Приведены методики анализа продуктов реакции и физические методы исследования катализаторов.

Третья часть содержит полученные результаты и их обсуждение. Дальнейшая работа по улучшению свойств катализаторов гидрооблагораживания бионефти строилась на поиске более стабильных в кислых средах и при высоких температурах носителей и модификаторов активного компонента. При этом учитывалось, что катализатор должен сохранять стабильность при регенерации путем прокаливании на воздухе при температуре 400 – 450°C, а также поддаваться формованию. Для исследования влияния носителя на активность и стабильность Ni-Cu-катализаторов в гидрооблагораживании анизола и бионефти была приготовлена серия катализаторов методом пропитки различных оксидных носителей (TiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, CeO₂-ZrO₂), а также углеродных материалов из рисовой

шелухи (CRH) и Сибунита. Полученные результаты по превращению анизола и бионефти показали схожие тенденции. Следует отметить, что для дальнейшей переработки продуктов гидрооблагораживания бионефти на стандартном нефтеперерабатывающем оборудовании отношение Н/С в продуктах является более важным индикатором, чем отношение О/С. На рисунке 5 представлена диаграмма Ван-Кревелена продуктов гидрооблагораживания бионефти в присутствии Ni-Cu катализаторов, нанесенных на различные носители. На диаграмме Ван-Кревелена также указан состав исходной бионефти, в которой содержание воды составляет 25% по весу, а также состав продуктов некаталитического термического превращения бионефти (НРТТ). Следует заранее отметить, что продукты некаталитической переработки обладают более высокой вязкостью и имеют высокий средний молекулярный вес, чем продукты, полученные при использовании Ni-Cu катализаторов, несмотря на то, что отношения О/С в обоих случаях близки. Из данных рисунка 5 видно, что по степени гидрирования продуктов переработки бионефти оксидные носители являются более предпочтительными, чем углеродные материалы, используемые в роли носителя Ni-Cu катализаторов. Наибольшую активность проявил катализатор Ni-Cu/TiO₂.

В аспекте использования продуктов гидрооблагораживания бионефти в дальнейшей переработке на стандартном нефтеперерабатывающем оборудовании определяющими свойствами для данных продуктов являются: 1) термическая стабильность, в частности способность к образованию кокса при повышенных температурах; 2) растворимость в углеводородах, 3) кислотность. Термическая стабильность продуктов гидрооблагораживания, определенная в терминах тенденции к коксованию, определялась с помощью ТГА анализа, который является альтернативой методам ASTM D 4530 и ASTM D 189. Количество твердого остатка после нагревания жидкого образца до 900°C в инертной атмосфере (ТГА остаток) определяло склонность жидких продуктов к коксованию (ось абсцисс на рисунке 6).

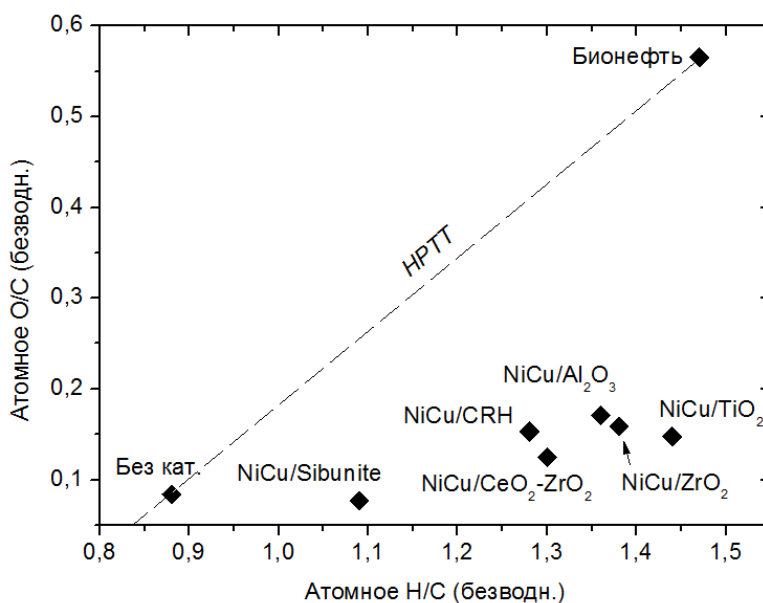


Рисунок 5. Диаграмма Ван-Кревелена продуктов гидрооблагораживания бионефти в присутствии Ni-Cu катализаторов на различных носителях. Реакционные условия: 150 °С (1ч) с последующим нагревом до 350 °С (3 часа), с начальным давлением 20 МПа H₂.

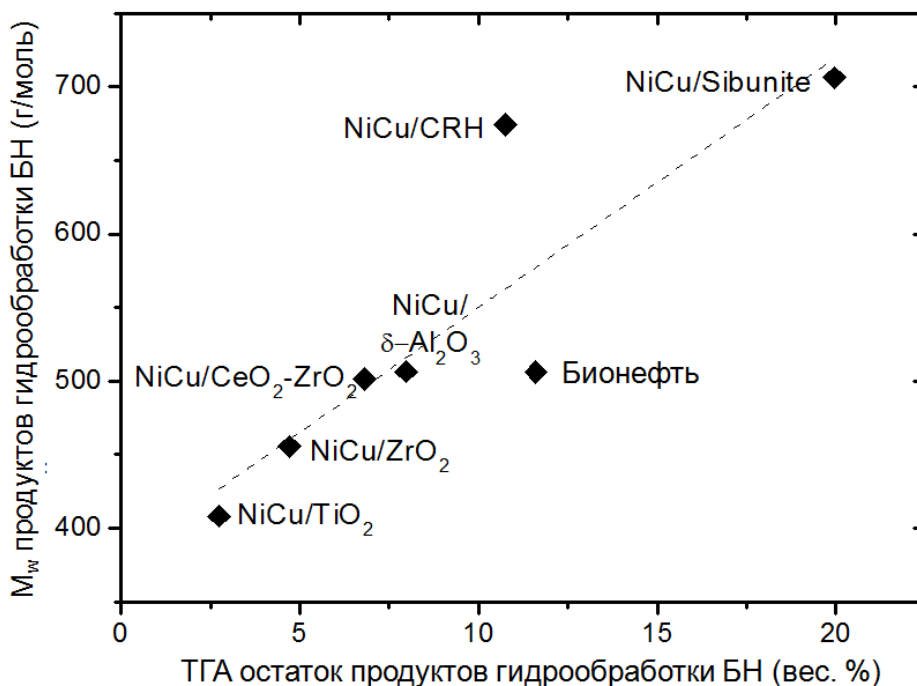


Рисунок 6. Зависимость среднего молекулярного веса (M_w) продуктов гидрооблагораживания бионефти (БН) от количества ТГА остатка после нагревания жидкого образца до 900 °С в инертной атмосфере.

Наименьшее количество твердого остатка после термообработки жидких продуктов в инертной атмосфере было получено в случае использования NiCu/TiO₂. Весовые значения твердого остатка были соотнесены со средним молекулярным весом (M_w) продуктов гидрообработки, определенным методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) (Рисунок 6). Продукты с более низким средним молекулярным весом дали в результате меньше твердого остатка после ТГ анализа. Это в целом подтверждает предположение, что значение M_w может использоваться в качестве характеристики, определяющей склонность жидких продуктов к коксованию.

Другим важным свойством облагороженной бионефти является ее способность растворяться в продуктах нефтепереработки, таких как вакуумный газойль, что важно с точки зрения перспективы их совместной переработки на стандартном нефтеперерабатывающем оборудовании, особенно на стадии их совместной дозировки. Тест на растворимость в лабораторных условиях проводился с использованием эквимольной смеси н-гексана и бензола (ГБ). Исходная бионефть имела очень низкую растворимость (0,01 г/ГБ) из-за своей высокой полярности. Растворимость продуктов гидрооблагораживания значительно выше (0,14-0,24 г/ГБ), за исключением продуктов, полученных при использовании никелевых катализаторов на углеродной подложке.

Для совместной с нефтепродуктами переработки кислотность биопродуктов должна быть низкой, чтобы уменьшить процесс коррозии оборудования. Продукты переработки бионефти содержат 0,4–5,6 вес.% органических кислот, что потенциально может ограничивать их применение. Для снижения кислотности получаемых продуктов предлагается метод отмывки водой, который может быть эффективным способом для удаления органических кислот из продуктов гидрооблагораживания бионефти.

Как известно, каталитическое гидрооблагораживание бионефти проводится при жестких условиях (350°С, длительность в несколько часов, присутствие воды и органических кислот при повышенных температурах), которые воздействуют на структуру и морфологию катализаторов. Необратимая дезактивация катализатора может

возникать по нескольким причинам – выщелачивание и конгломерация активного компонента, а также образование кокса на поверхности катализатора, хотя последнее нельзя отнести к необратимым факторам дезактивации катализатора. Информация о степени выщелачивания металлов из катализатора была получена из результатов элементного анализа водной и органической фаз продуктов реакции. Как оказалось, степень выщелачивания металлов напрямую зависит от природы носителя и может быть представлена следующим рядом стабильности катализаторов (в скобках приведен % выщелачивания Ni+Cu): NiCu/ δ -Al₂O₃ (0,9) > NiCu/ZrO₂ (3,1) > NiCu/CRH (4,8) > NiCu/TiO₂ (7,4) > NiCu/CeO₂-ZrO₂ (51,3) > NiCu/Sibunite (100). В целом, ZrO₂ и TiO₂ являются стабильными носителями и могут использоваться в дальнейшем в качестве носителей катализаторов гидрооблагораживания бионефти. Катализаторы на этих носителях показали минимальную степень коксования (7,1 и 7,7% вес., соответственно), хотя сами по себе эти значения являются неприемлемо высокими. Кроме того, данные РФА и ЭМВР показали, что размер металлических кластеров у использованных катализаторов больше, чем у свежеприготовленных катализаторов (от 100 – 200 Å до 260 – 1000 Å). Был сделан вывод, что нанесенные на различные носители Ni-Cu катализаторы в процессе гидрообработки бионефти подвергаются коксованию, выщелачиванию и конгломерации активного компонента. Данный факт вынудил искать новые пути повышения стабильности катализаторов в жестких условиях гидропереработки бионефти.

Для решения данной задачи был использован подход, в основе которого лежит приготовление катализаторов с высоким содержанием никеля с применением золь-гель метода. Кроме того, использование данного метода позволяет готовить катализаторы, модифицированные различными добавками, которые могут повышать стабильность катализаторов в процессе гидрооблагораживания бионефти при pH=2-3 и повышенных температурах. Золь-гель методом был приготовлен ряд никельсодержащих катализаторов: Ni_{57,9}Cu_{7,0}/SiO₂, Ni_{36,5}Cu_{2,3}/ZrO₂-SiO₂-La₂O₃, Ni_{55,4}/SiO₂, которые были сравнены с пропиточными катализаторами при гидрооблагораживании гваякола (2-метоксифенола) в автоклаве при 320°C и 17 МПа H₂ в течение 1 ч. Наибольшая степень деоксигенации была получена при использовании образцов,

полученных золь-гель методом, несмотря на то, что степень конверсии гваякола была высокой на всех протестированных катализаторах (80-97 %). Наибольшее количество кокса (по данным ТГА 15,8% вес.) обнаружено на монометаллическом образце с высоким содержанием никеля Ni_{55,4}/SiO₂; в отличие от него снижение коксообразования (2,3% вес.) на никелевой фазе в случае образца Ni_{57,9}Cu_{7,0}/SiO₂ объясняется присутствием меди.

Кинетические исследования гидрооблагораживания гваякола на Ni-Cu катализаторе, полученном золь-гель методом, позволили предложить формальную кинетическую модель первой стадии гидрооблагораживания с участием непосредственно гваякола. В модели превращение гваякола протекает по реакции второго порядка (первого по гваяколу и первого по водороду); учитывается дезактивация катализатора вследствие отложения кокса и высокомолекулярных соединений на катализаторе, а также уменьшение концентрации этих соединений за счет реакций гидрирования. В результате сделано заключение, что основной вклад в снижение активности могут вносить промежуточные продукты превращений гваякола, способные блокировать активные центры катализатора. Причем их негативное влияние на активность катализатора с увеличением температуры усиливается, что и приводит к снижению степени превращения гваякола с ростом температуры. Кроме того, показано, что с повышением температуры процессы гидрогенолиза C–O связей начинают превалировать над процессом гидрирования ароматического кольца, и это необходимо учитывать при работе с бионефтью. Сделано также заключение о необходимости проведения гидрообработки продуктов пиролиза биомассы в две стадии для предотвращения их полимеризации и, соответственно, быстрого закоксовывания катализатора. На первой стадии при пониженной температуре (150–250°C) предлагается осуществление процессов гидрирования и частичной деоксигенации, на второй стадии при повышенной температуре (350–400°C) – последующая гидродеоксигенация для достижения максимальной эффективности процесса.

Несмотря на более высокую, чем у нанесенных Ni-Cu катализаторов, активность золь-гель Ni-Cu катализаторов в процессах

гидрооблагораживания бионефти и ее модельного соединения гваякола, был выявлен и ряд нежелательных свойств данного типа катализаторов. Главным образом они заключались в низкой термической стабильности (склонности к агломерации активного компонента Ni из-за его высокого содержания в катализаторах), склонности к выщелачиванию Ni при низких температурах процесса (150°C) при работе с реальной бионефтью, а также отмеченной низкой механической прочностью катализаторов. Был предложен способ дальнейшего улучшения золь-гель Ni-содержащих каталитических систем с помощью модифицирования фосфором и молибденом. С одной стороны, сплавы никеля и молибдена с содержанием Mo не менее 15 % вес. обладают высокой коррозионной стойкостью в кислой среде при повышенной температуре. С другой стороны, фосфиды переходных металлов обладают активностью в реакциях гидрирования и к тому же сочетают в себе твердость и прочность, подобную керамике, и являются хорошими проводниками тепла и электричества, подобно металлам.

Модифицированные системы готовились путем пропитки катализатора NiCu/SiO₂-ZrO₂ в оксидной форме P- и Mo-содержащими агентами с последующим прокаливанием и восстановлением катализаторов в водороде. Текстуальные характеристики модифицированных катализаторов приведены в таблице 7. Основными жидкими продуктами гидрооблагораживания гваякола в присутствии данных катализаторов были циклогексан, бензол. Испытание серии модифицированных образцов в гидрооблагораживании гваякола показало (таблица 8), что они несколько уступают по активности в целевом процессе исходной немодифицированной системе NiCu/SiO₂-ZrO₂ (катализатор №5). Однако, несмотря на высокую активность в процессе гидрооблагораживания гваякола, немодифицированный катализатор №5 обладал рядом нежелательных свойств. А именно, в реакции с гваяколом наиболее высокий выход нежелательных газообразных продуктов (главным образом CH₄), а также выход продуктов коксообразования наблюдался при использовании данного образца. Исследование склонности к выщелачиванию (таблица 8) катализатора №5 при обработке уксусной кислотой в жестких условиях показало, что его масса снижается на 53%, что свидетельствует о низкой стабильности катализатора в кислой реакционной среде. Кроме того,

отмечена низкая механическая прочность катализатора: величина объемной прочности катализатора на раздавливание составила 0,52 МПа.

Таблица 7. – Элементный состав¹ и текстурные характеристики катализаторов после восстановления в водороде (0,1 МПа Н₂, скорость потока Н₂ – 200 см³/мин)

№	Т _{восст.} , °С	Активный компонент, вес. %				Носитель ZrO ₂ -SiO ₂ , мас. %	A _{ВЕТ} , м ² /г	V _{пор.} , см ³ /г	<d>, Å
		Ni	Cu	Mo	P				
1	500	39	4	10	7	9-20	112	0,15	53
2	500	48	5,1		5	11-25	139	0,17	47
3	500	42	4,5	10	5	10-22	135	0,16	46
4	500	48	5,2	9		11-25	115	0,12	42
5	400	52	5,6			12-27	188	0,19	41

¹ – остаток до 100% массового баланса приходится на кислород невосстановленных оксидных форм.

Таблица 8. – Данные по стабильности катализаторов и конверсии (X_{GUA}, %), степени гидродеоксигенации (ГДО, %) и распределение продуктов гидрооблагораживания гваякола при 320°С и 17 МПа Н₂ после перемешивания в автоклаве в течение 1 ч, m_{GUA}/ m_{cat} = 33

№ ¹	Баланс по углероду в продуктах			X _{GUA} , %	ГДО, %	Доля удаленного О, %	Общая потеря массы ² в %	Объемная прочность ³ , МПа
	жидкая фаза, мольн. %	газовая фаза, мольн. %	твердая фаза, мольн. %/ кокс на кат., мас. %					
1	97,2	2,8	0 / 0	64	92	59	1,0	1,2
2	98,5	1,5	0 / 0	81	94	76	16,7	0,6
3	96,7	3,3	0 / 0	81	95	77	1,0	1,2
4	91,2	8,8	≈0 / 0,82	92	94	87	12,2	0,65
5	90,0	9,9	0,1 / 2,58	95	97	92	53,0	0,52

¹ – номер соответствует номеру катализатора в таблице 7;

² – убыль массы катализаторов после обработки “ледяной” уксусной кислотой кипячением при 118°С в течение 2 ч;

³ – данные по измерению объемной прочности катализаторов на раздавливание по методу Shell (SMS метод 1471).

Из данных таблицы 8 видно, что в отличие от системы NiCu/SiO₂-ZrO₂, введение P и Mo в ее состав позволило значительно улучшить механическую прочность и коррозионную стойкость катализатора в кислой среде, а также стабильность катализатора к коксованию. Кроме того, отмечено снижение выхода нежелательных газообразных продуктов гидрооблагораживания гваякола с использованием PMo-модифицированных катализаторов (с 9,9 до 1,5 %). При обработке в уксусной кислоте потеря массы катализатора, содержащего добавки фосфора и молибдена, снизилась с 53 до 1 мас. %. Объемная прочность системы NiCu/SiO₂-ZrO₂ на раздавливание после введения добавок P и Mo увеличилась с 0,52 до 1,2 МПа, что является весьма существенным. Исследование методами РФА и РФЭС Ni-содержащих катализаторов показало, что их модифицирование фосфором и молибденом приводит к образованию фаз фосфидов Ni и восстановлению молибдена на поверхности до Mo⁰, что и обуславливает снижение коксообразования на катализаторах и повышение их стабильности в кислых средах.

Глава 5. Гетерогенные катализаторы переэтерификации и гидрооблагораживания триглицеридов жирных кислот и их производных растительного происхождения

Первая часть главы посвящена обзору современного состояния разработок в области каталитической переработки липидов растительного происхождения (в основном растительных масел) в биотоплива. При этом рассматриваются такие процессы как переэтерификация триглицеридов жирных кислот до биодизеля и каталитические крекинг, гидрокрекинг (гидрооблагораживание) и декарбоксилирование производных жирных кислот до углеводородов топливного назначения. В заключении обоснована актуальность разработки гетерогенных катализаторов переэтерификации и гидрооблагораживания для процессов получения биотоплив.

Во втором разделе представлена экспериментальная часть, которая включает методики приготовления катализаторов переэтерификации и гидрооблагораживания, тестирования в целевых реакциях и подходы к исследованию катализаторов физико-химическими методами.

Третья часть главы содержит результаты и их обсуждение. После анализа литературных данных в рамках данного направления была предложена технологическая схема переработки рапсового масла (Рисунок 7). Предлагаемая схема включает одностадийную переэтерификацию с неподвижным слоем гетерогенного катализатора и дополнительную стадию гидрооблагораживания части биодизеля с получением высокоцетановых углеводородов $C_{12} - C_{17}$, которые при необходимости могут быть подвергнуты дальнейшей изомеризации с получением авиационного керосина типа Jet-1.

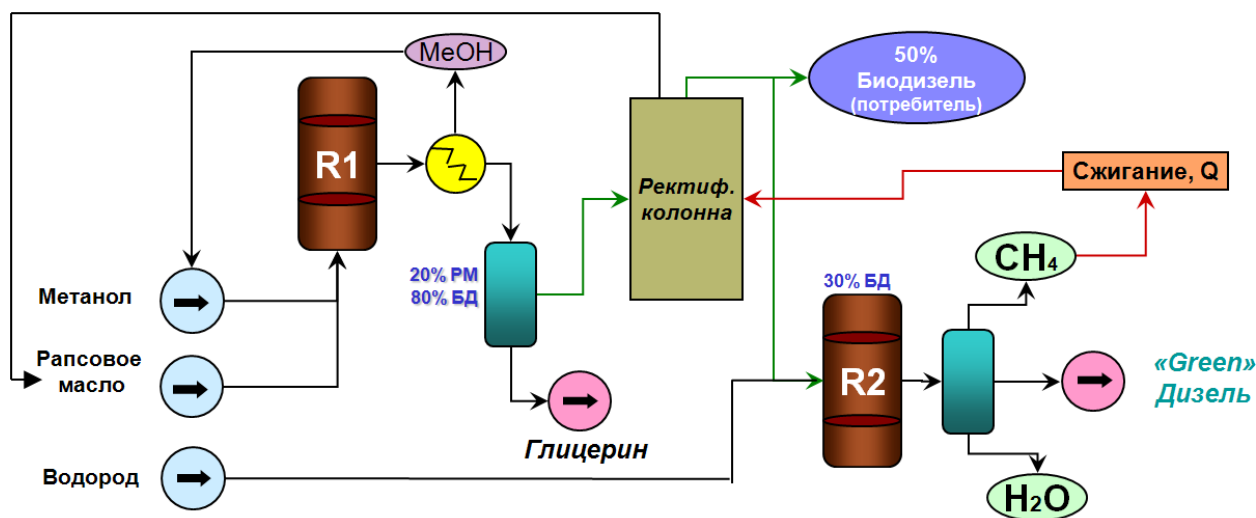


Рисунок 7. Принципиальная схема процесса получения биодизеля и углеводородов топливного назначения.

На основании данной схемы были разработаны исходные данные на проектирование на установку производительностью 100 тысяч тонн в год, принцип действия которой заключался в следующем. Рапсовое масло с метанолом поступают в каталитический реактор переэтерификации (R1), в котором поддерживается температура $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давление $2,0\text{ МПа}$ метанолом. Метанол подается в избытке по отношению к маслу. Конверсия рапсового масла составляет 80% . Из реактора R1 смесь для отгонки непрореагировавшего метанола поступает в испаритель, откуда метанол возвращается по рециркуляционному контуру в реактор переэтерификации, а смесь биодизеля, рапсового масла и глицерина - в сепаратор для отделения глицерина. Из сепаратора смесь биодизеля и непрореагировавшего рапсового масла поступает в ректификационную колонну для разделения. Рапсовое масло по рециркуляционному контуру

возвращается в реактор R1. Метилловые эфиры жирных кислот (МЭЖК) в количестве 50 % от теоретически возможного (при 100 % конверсии рапсового масла) отделяются в качестве конечного продукта (биодизеля), а оставшаяся часть направляется в каталитический реактор гидрооблагораживания (R2) для получения алканов при 320-350 °С и давлении 2,0 МПа H₂ (Рисунок 7). Расчет теплового и массового баланса предлагаемой двухступенчатой схемы переработки растительных масел показал, что имеется возможность организации теплосопряженной схемы с учетом сжигания побочного продукта – метана, что позволяет полностью компенсировать энергозатраты на эндотермические стадии двухстадийного процесса. Кроме того, отработаны подходы непрореагировавшее рапсовое масло подвергать гидрооблагораживанию вместе с МЭЖК в реакторе R2, вместо того, чтобы направлять обратно на переэтерификацию. Полученные никельсодержащие катализаторы позволяют количественно превращать триглицериды жирных кислот в алканы при повышенном давлении 8,0 МПа H₂.

Необходимость разработки гетерогенного катализатора переэтерификации вызвана потребностью повышения качества получаемого биодизеля и глицерина, снижения требований к сырью и уменьшения объемов стоков. В рамках поставленной проблемы при поиске эффективных катализаторов переэтерификации изначально предпочтение было отдано катализаторам основной природы, которые, в отличие от кислотных катализаторов, позволяют проводить целевой процесс в более мягких условиях. Проведенный скрининг бинарных оксидных систем на основе M-Al-O ($M = Sr, Ba$); M-Mg-O ($M = Y, La$); M-La-O ($M = Sr, Ba$) в проточном реакторе со стационарным слоем катализатора при температуре 200 °С и давлении 2,0 МПа метанола в течение 10 часов показал, что гексаалюминаты M-Al-O ($M = Sr, Ba$), прокаленные при 750 и 1200 °С, показали меньшую первоначальную активность в переэтерификации рапсового масла, чем смешанные оксиды на основе оксидов магния или лантана. В целом, конверсия рапсового масла определяется природой катализатора и, при прочих равных условиях, уменьшается от 100 до 35% в ряду: Sr-La-O > Ba-La-O > La-Mg-O ≥ Y-Mg-O > Ba-Al-O₁₂₀₀ > Ba-Al-O₇₀₀ > Sr-Al-O₇₀₀ ~ Sr-Al-O₁₂₀₀. Однако проведение испытаний катализаторов более длительное время (50 часов) показало, что бинарные системы на основе оксидов

магния и лантана, M-Mg-O и M-La-O, полностью дезактивируются в результате выщелачивания и разрушения катализаторов. Гексаалюминаты сохраняют свою структуру и активность в течение испытаний (100 часов), в том числе и после регенерации.

При повышении температуры обработки с 750 до 1200°C происходит кристаллизация фазы гексаалюмината, сопровождаемая изменением поверхностных свойств. Согласно результатам ИК-спектроскопии, на поверхности Sr(Ba)-Al-O образцов, прокаленных при 1200°C, практически отсутствуют карбонатные структуры, что обусловлено вхождением катионов щелочноземельных элементов в структуру гексаалюминатов и, соответственно, уменьшением их реакционной способности по отношению к атмосферному диоксиду углерода. Следовательно, на Sr(Ba)-Al-O катализаторах, прокаленных при 1200°C, активность проявляют все поверхностные основные центры. Кроме того, показано, что повышение температуры термообработки с 700°C до 1200°C приводит к снижению $A_{БЭТ}$ и $V_{пор}$ гексаалюминатов. Однако, это приводит к увеличению доли макропор с диаметром $\sim 500 \text{ \AA}$ и выше, что, очевидно, является важным параметром, определяющим эффективность гетерогенного катализатора в трехфазном процессе с диффузионными ограничениями. При оптимизации условий процесса переэтерификации было обнаружено, что наибольшее влияние на увеличение степени превращения триглицеридов жирных кислот имеет давление метанола в трехфазном реакторе, которое, в свою очередь, напрямую влияет на растворимость метанола в рапсовом масле.

При разработке второй стадии исследовались два процесса: гидродеоксигенация эфиров жирных кислот до линейных алканов ряда C_{14} - C_{18} и гидрооблагораживание триглицеридов жирных кислот до того же ряда алканов. При развитии этого направления также была сделана ориентация на никелевые катализаторы несulfидной природы, которые должны обладать устойчивостью к парам воды, не образовывать соли органических кислот, что приводит к выщелачиванию активного компонента, а также иметь склонность к пониженной коксуемости и способность к многократной регенерации через отжиг углеродных отложений. Была выбрана Ni-Cu система,

которая показала свою перспективность благодаря тому, что введение меди подавляет нежелательный процесс метанирования углеводородов при температурах до 400°C. Как уже отмечалось в предыдущих главах, добавка меди позволяет восстанавливать оксид никеля при более низких температурах (280-320°C) за счет образования $Ni_{1-x}Cu_x$ твердого раствора. В качестве носителя катализатора гидрооблагораживания липидов была выбрана смешанная оксидная система CeO_2-ZrO_2 , которая предположительно способна дополнительно активировать кислородсодержащие группы за счет частичного восстановления поверхности CeO_2 . Следует отметить, что при гидрооблагораживании рапсового масла при низком давлении водорода (0,5 МПа) помимо алканов линейной структуры в составе продуктов присутствуют в значительных количествах кислородорганические соединения (кислоты, спирты, альдегиды, кетоны, воски) и для количественного выхода алканов требуется повышение H_2 до 8,0 МПа.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

I. Разработан способ получения углерод-кремнезёмных композитов. Отработан способ получения микропористых углеродных материалов через щелочную термоактивацию углерод-кремнезёмных композитов, исследованы их текстурные и сорбционные характеристики. Предложен подход к получению мезопористых углеродных материалов из карбонизированной рисовой шелухи. Проведенные исследования позволили сделать следующие выводы:

1. Показано, что с ростом температуры карбонизации рисовой шелухи в кипящем слое в углерод-кремнезёмном композите меняется соотношение C/SiO_2 и развивается удельная поверхность композита. При этом сохраняется гомогенное распределение кремнезёмной и углеродной фаз в композите.
2. Впервые приготовлены микропористые углеродные материалы с преимущественно микропористой структурой и удельной поверхностью по БЭТ до $3500 \text{ м}^2/\text{г}$, объемом пор до $3,0 \text{ см}^3/\text{г}$ и микропор до $1,9 \text{ см}^3/\text{г}$. Расчет с использованием нелокальной теории функционала плотности (НТФП) показал, что удельная поверхность меняется от 2400 до $2700 \text{ м}^2/\text{г}$ в зависимости от

температуры активации и близка к предельной ($2630 \text{ м}^2/\text{г}$). Полученные микропористые материалы обладают высокой сорбционной емкостью по водороду и метану и имеют перспективы для использования в качестве активного материала электродов суперконденсаторов с удельной емкостью до 280 Ф/г .

3. Впервые приготовлены мезопористые углеродные материалы с удельной поверхностью $1580 \text{ м}^2/\text{г}$ по БЭТ, объемом пор $1,44 \text{ см}^3/\text{г}$ и долей мезопор 76% по объему путем термоактивации углерод-кремнезёмных композитов эквимольной смесью карбонатов калия и натрия.

II. Впервые в процессе гидрооблагораживания кислородорганических соединений – продуктов пиролиза лигноцеллюлозного сырья (бионефти) изучены никель-медные катализаторы и проведена их модификация для повышения их стабильности с учетом особенностей перерабатываемого сырья.

4. По результатам скрининга катализаторов гидрооблагораживания кислородорганических соединений предложен биметаллический катализатор $\text{Ni-Cu}/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, при оптимизации состава которого было установлено, что введение меди в никельсодержащие катализаторы повышает активность катализаторов и селективность образования алифатических углеводородов. Показано, что причиной изменения активности и селективности катализатора является образование твердого раствора $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x$.
5. Показано, что Ni-Cu катализаторы, нанесенные на TiO_2 и ZrO_2 , обладают повышенной стабильностью в гидрооблагораживании бионефти. Применение данных катализаторов привело к снижению содержания кислорода с 40% (в бионефти) до $12\text{-}16\%$ и достижению атомного соотношения H/C в продуктах на уровне $1.3\text{--}1.45$. В результате, полученные продукты становятся пригодными для дальнейшей переработки вместе с нефтепродуктами на стандартном нефтеперерабатывающем оборудовании.
6. Обнаружено, что введение меди в катализаторы состава $\text{Ni-Cu}/\text{SiO}_2$, полученные золь-гель методом и проявившие высокую

активность в гидрооблагораживании бионефти и гваякола, приводит к снижению коксообразования. Для снижения коксемости катализаторов также предложена стадийная обработка бионефти при 150°C с последующим нагревом до 350°C . Анализ продуктов показал, что при начальной термообработке протекают процессы дегидратации и гидрокрекинга, в процессе нагрева до 350°C интенсифицируются процессы деоксигенации, дегидрирования и реполимеризации с образованием высокомолекулярных продуктов. При дальнейшей гидрообработке преобладают процессы гидрирования и гидрокрекинга.

7. Впервые показано, что модифицирование золь-гель Ni-Cu катализаторов соединениями P и Mo повысило стабильность катализаторов в кислой среде, их механическую прочность и снизило коксообразование на катализаторе. При восстановлении модифицированных катализаторов обнаружены фазы фосфидов Ni и восстановленная форма молибдена (Mo^0) на поверхности катализатора, что приводит к изменению свойств модифицированных систем

III. Разработаны катализаторы переэтерификации и гидрооблагораживания триглицеридов жирных кислот, отработаны условия целевых процессов, которые легли в основу теплосопряженной технологической схемы, включающей одноступенчатую переэтерификацию рапсового масла с последующим гидрооблагораживанием непрореагировавших глицеридов и части эфиров жирных кислот.

8. По результатам скрининга бинарных оксидных систем Sr(Ba)-Al-O, Y(La)-Mg-O, Sr(Ba)-La-O в реакции переэтерификации обнаружено, что в отличие от других систем гексаалюминат бария, прокаленный при 1200°C , показал стабильность при испытаниях более 100 часов. При оптимизации условий процесса переэтерификации показано, что рост давления метанола приводит к увеличению конверсии триглицеридов жирных кислот.

9. По результатам скрининга катализаторов гидрооблагораживания липидов растительного происхождения показано, что введение меди в никельсодержащие катализаторы подавляет нежелательный процесс метанирования углеводов при температурах до 400 °С. В случае гидрооблагораживания триглицеридов жирных кислот для количественного выхода линейных алканов требуется повышение давления H_2 до 8,0 МПа. Для получения компонентов дизельного топлива или авиационного керосина требуется дальнейшая изомеризация с применением традиционных катализаторов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ

В виде научных статей в рецензируемых журналах:

1. Yakovlev V.A., Yeletsky P.M., Lebedev M.Y., Ermakov D.Y., Parmon V.N. Preparation and investigation of nanostructured carbonaceous composites from the high-ash biomass // Chemical Engineering Journal. – 2007. – V. 134. – N 1–3. – P. 246-255.
2. Фенелонов В.Б., Устинов Е.А., Яковлев В.А., Барнаков Ч.Н., Мельгунов М.С. О возможности использования углеродных адсорбентов для хранения водорода как топлива для транспорта // Кинетика и катализ. – 2007. – Т. 48 –N4. – С. 639-642.
3. Устинов Е.А., Фенелонов В.Б., Яковлев В.А., Елецкий П.М. Характеризация пористой структуры углеродных материалов с применением теории функционала плотности // Кинетика и катализ. – 2007. – Т. 48. – N 4. – С. 1-10.
4. Елецкий П.М., Яковлев В.А., Каичев В.В., Языков Н.А., Пармон В.Н. Текстурные и поверхностные свойства углерод-кремнезёмных нанокompозитных материалов, получаемых карбонизацией высокосолевого растительного сырья в кипящем слое катализатора // Кинетика и катализ. – 2008. – Т. 49. – N 2. – С. 321-328.
5. Елецкий П.М., Яковлев В.А., Фенелонов В.Б., Пармон В.Н. Исследование микропористых углей, полученных методом химической

активации карбонизированной высокозольной биомассы // Кинетика и катализ. – 2008. – Т. 49 –N5. – С. 741-753.

6. Yeletsky P.M., Yakovlev V.A., Mel'gunov M.S., Parmon V.N. Synthesis of mesoporous carbons by leaching out natural silica templates of rice husk // Microporous and Mesoporous Materials. – 2009. – V. 121. – N 1–3. – P. 34-40.

7. Yakovlev V.A., Khromova S.A., Sherstyuk O.V., Dundich V.O., Ermakov D.Y., Novopashina V.M., Lebedev M.Y., Bulavchenko O., Parmon V.N. Development of new catalytic systems for upgraded bio-fuels production from bio-crude-oil and biodiesel // Catalysis Today –2009. – V. 144. – N – P. 362–366.

8. Дундич В.О., Яковлев В.А. Гидродеоксигенация биодизеля в присутствии катализаторов на основе благородных металлов, Химия в интересах устойчивого развития // Химия в интересах устойчивого развития. – 2009. – Т. 17. – С. 527-532.

9. Яковлев В.А., Заварухин С.Г., Кузавов В.Т., Стебновский С.В., Малых Н.В., Мальцев Л.И., Пармон В.Н. Исследование химических превращений органических соединений при кавитационном воздействии // Химическая физика. – 2010. – Т. 29. – N 3. – С. 43-51.

10. Заварухин С.Г., Яковлев В.А., Пармон В.Н., Систер В.Г., Иванникова Е.М., Елисеева О.А. Разработка процесса переработки рапсового масла в биодизель и высокоцетановые компоненты дизельного топлива // Химия и технология топлив и масел. – 2010. – Т. 1. – С. 3-7.

11. Дундич В.О., Хромова С.А., Ермаков Д.Ю., Лебедев М.Ю., Новопашина В.М., Систер В.Г., Ямчук А.И., Яковлев В.А. Исследование никелевых катализаторов реакции гидродеоксигенации биодизеля // Кинетика и катализ. – 2010. – Т. 51. – № 5. – С. 728-734.

12. 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 // Катализ в промышленности. – 2010. – № 5. – С. 45-52.

13. Яковлев В.А., Пармон В.Н. Разработка каталитических процессов получения биотоплив второго поколения: биодизель, грин-дизель, облагороженная бионефть // Труды НАМИ. – 2010. – Т. 243. – С. 22-26.
14. Селищева С.А., Бабушкин Д.Э., Яковлев В.А. Исследование процесса прямого гидрокрекинга триглицеридов жирных кислот на Ni-Cu/CeO₂-ZrO₂ катализаторе // Химия в интересах устойчивого развития. – 2011. – Т. 19. – С. 187-193.
15. Заварухин С.Г., Стрельцов И.А., Яковлев В.А. Исследование пиролиза быстрорастущей травянистой биомассы в изотермических условиях // Кинетика и катализ. – 2011. – Т. 52. – N 4. – С. 1-7.
16. Елецкий П.М., Яковлев В.А., Пармон В.Н. Микропористые углеродные материалы - перспективные сорбенты для средств индивидуальной защиты // Научно-технический портал. – 2011. – Т. 1. – С. 24-27.
17. Елецкий П.М., Яковлев В.А., Пармон В.Н. Современные подходы к получению углеродных материалов из растительной биомассы // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2011. – Т. 47. – N 3. – С. 133-147.
18. Яковлев В.А., Хромова С.А., Бухтияров В.И. Гетерогенные катализаторы процессов превращения триглицеридов жирных кислот и их производных в углеводороды топливного назначения // Успехи химии. – 2011. – Т. 80 –N10. – С. 955-970.
19. Заварухин С.Г., Лебедев М.Ю., Симонов А.Н., Матвиенко Л.Г., Иванова А.С., Пармон В.Н., Систер В.Г., Шерстюк О.В., Бухтиярова М.В., Яковлев В.А. Получение биодизеля из рапсового масла с использованием гетерогенного барий-алюминиевого катализатора в трехфазном реакторе // Химическая промышленность сегодня. – 2011. – Т. 10. – С. 14-22.
20. Ivanova A.S., Sherstyuk O.V., Bukhtiyarova M.V., Kukushkin R.G., Matvienko L.G., Plyasova L.M., Kaichev V.V., Simonov A.N., Yakovlev V.A. Performance of Ba-containing catalysts in the transesterification reaction of rapeseed oil with methanol under flow conditions // Catalysis Communications. – 2012. – V. 18. – P. 156-160

21. Bykova M.V., Ermakov D.Y., Kaichev V.V., Bulavchenko O.A., Saraev A.A., Lebedev M.Y., Yakovlev V.A. Ni-based sol-gel catalysts as promising systems for crude bio-oil upgrading: Guaiacol hydrodeoxygenation study // *Applied Catalysis B: Environmental* –2012. – V. 113–114. – P. 296–307
22. Sherstyuk O.V., Ivanova A.S., Lebedev M.Y., Bukhtiyarova M.V., Matvienko L.G., Budneva A.A., Simonov A.N., Yakovlev V.A. Transesterification of rapeseed oil under flow conditions catalyzed by basic solids: MAl(La)O ($\text{M}=\text{Sr}, \text{Ba}$), MMgO ($\text{M}=\text{Y}, \text{La}$) // *Applied Catalysis A: General*. – 2012. – V. 419–420. – P. 73-83
23. Сорокина К.Н., Яковлев В.А., Пилигаев А.В., Кукушкин Р.Г., Пельтек С.Е., Колчанов Н.А., Пармон В.Н. Потенциал применения микроводорослей в качестве сырья для биоэнергетики // *Катализ в промышленности*. – 2012. – Т. 2. – С. 63-72
24. Ardiyanti A.R., Khromova S.A., Venderbosch R.H., Yakovlev V.A., Heeres H.J. Catalytic hydrotreatment of fast-pyrolysis oil using non-sulfided bimetallic Ni-Cu catalysts on a $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ support // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2012. – V. 117–118. – P. 105-117
25. Яковлев В.А., Быкова М.В., Хромова С.А. Проблемы стабильности никельсодержащих катализаторов гидродеоксигенации продуктов пиролиза биомассы // *Катализ в промышленности*. – 2012. – Т. 4. – С. 48-66
26. Ardiyanti A.R., Khromova S.A., Venderbosch R.H., Yakovlev V.A., Meli'an-Cabrera I.V., Heeres H.J., Catalytic Hydrotreatment of Fast Pyrolysis Oil using Bimetallic Ni-Cu Catalysts on Various Supports, *Applied Catalysis A, General*, - 2012- V. 449, - P. 121-130
27. Быкова М.В., Заварухин С.Г., Трусов Л.И., Яковлев В.А. Кинетика гидродеоксигенации гваякола с учетом дезактивации катализатора // *Кинетика и катализ*. – 2013. – Т. 54. – № 1. – С. 41-50.

и патентах:

1. Пат. 2307703 РФ. Способ получения углерод-минеральных материалов с гомогенным распределением фаз и высокой зольностью /Яковлев В.А., Елецкий П.М., Пармон В.Н.; – опубл. 10.10.2007.
2. Пат. 2307704 РФ. Наноструктурированный микропористый углеродный материал /Яковлев В.А., Елецкий П.М., Пармон В.Н.; – опубл. 10.10.2007.
3. Пат. 2302373 РФ. Углерод-кремнезёмный композит /Яковлев В.А., Елецкий П.М., Ермаков Д.Ю., Пармон В.Н.; – опубл. 10.07.2007.
4. Пат. 2311227 РФ. Способ получения наноструктурированного микропористого углеродного материала с высокой удельной поверхностью и микропористостью /Яковлев В.А., Елецкий П.М., Пармон В.Н.; – опубл. 27.11.2007.
5. Пат. 2310602 РФ. Способ получения высокоструктурированных углерод-минеральных композитов из высокозольной биомассы /Яковлев В.А., Ермаков Д.Ю., Елецкий П.М., Пармон В.Н. ; – опубл. 27.11.2007.
6. Пат. 2310603 РФ. Способ получения высокоструктурированных углерод-кремнезёмных композитов из биомассы /Яковлев В.А., Елецкий П.М., Ермаков Д.Ю., Пармон В.Н.; – опубл. 27.11.2007.
7. Пат. 2310604 РФ. Способ получения водорастворимых силикатов и углеродных материалов из высокозольной биомассы /Яковлев В.А., Елецкий П.М., Ермаков Д.Ю., Лебедев М.Ю., Заварухин С.Г., Пармон В.Н.; – опубл. 27.11.2007.
8. Пат. 2335340 РФ. Катализатор, способ его приготовления (варианты) и процесс гидродеоксигенации кислородорганических продуктов быстрого пиролиза биомассы /Яковлев В.А., Хромова С.А., Ермаков Д.Ю., Лебедев М.Ю., Кириллов В.А., Пармон В.Н.; – опубл. 10.10.2008.
9. Пат. 2356629 РФ Катализатор, способ его приготовления (варианты) и способ гидродеоксигенации жирных кислот, их эфиров и триглицеридов /Яковлев В.А., Лебедев М.Ю., Ермаков Д.Ю., Хромова С.А., Новопашина В.М., Кириллов В.А., Пармон В.Н., Систер В.Г.; – опубл. 27.05.2009.

10. Пат. 2336501 РФ, Способ получения мезопористого углеродного материала /Елецкий П.М., Яковлев В.А., Пармон В.Н.; – опубл. 10.09.2009.
11. Пат. 2366503 РФ Катализатор, способ его приготовления (варианты) и способ получения биотоплива /Иванова А.С., Бухтиярова М.В., Карасюк Н.В., Добрынкин Н.М., Батыгина М.В., Яковлев В.А.; – опубл. 10.09.2009.
12. Пат. 2440847 РФ. Катализатор и процесс гидродеоксигенации кислородорганических продуктов переработки растительной биомассы /Яковлев В.А., Хромова С.А., Ермаков Д.Ю., Пармон В.Н., Вандербосх Р., Хирс Ч., Ардьянти А.; – опубл. 27.01.2012.
13. Пат. 2446098 РФ Углеродный материал /Яковлев В.А., Елецкий П.М., Мельгунов М.С.; – опубл. 27.03.2012.
14. Пат. 2 446 878 РФ Катализатор, способ приготовления носителя, способ приготовления катализатора и способ окисления монооксида углерода /Иванова А.С., Славинская Е.М., Карасюк Н.В., Яковлев В.А., Елецкий П.М., Носков А.С.; – опубл. 10.04.2012.
15. Пат. 2005292 NL. Process for the hydrotreatment of vegetal materials /Venderbosch R.H., Ardiynti A.R., Heers H.J., Yakovlev V., Ermakov D., Khromova S., Parmon V.; BTG Biomass Technology Group B V – опубл. 01.03.2012.

Яковлев Вадим Анатольевич

Переработка биомассы в микро- и мезопористые углеродные материалы и в биотоплива с применением гетерогенных катализаторов гидрооблагораживания и перэтерификации

Автореф. дисс. на соискание учёной степени доктора химических наук.

Подписано в печать 06.02.2013. Заказ №7. Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 2. Тираж 120 экз.
Отпечатано на полиграфическом участке издательского отдела Института катализа СО РАН
630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5

<http://www.catalysis.ru/>