

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи



Засыпалов Глеб Олегович

**Бифункциональные катализаторы на основе природных
алюмосиликатов для гидрооблагораживания бионефти**

1.4.12. Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2024

Диссертация подготовлена на кафедре физической и коллоидной химии Факультета химической технологии и экологии РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина.

Научный **Глозов Александр Павлович**

руководитель: *кандидат химических наук*

Официальные **Максимов Антон Львович**

оппоненты: *доктор химических наук, доцент, член-корреспондент РАН,*

ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), Лаборатория № 4 «Химии углеводов», директор института, заведующий лабораторией

Кустов Леонид Модестович

доктор химических наук, профессор,

ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН), Лаборатория разработки и исследования полифункциональных катализаторов (№14), заведующий лабораторией

Варфоломеев Михаил Алексеевич

кандидат химических наук, доцент

ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», Институт геологии и нефтегазовых технологий, заведующий кафедрой разработки и эксплуатации месторождений трудноизвлекаемых углеводородов

Защита состоится «13» декабря 2024 г. в 12 часов на заседании диссертационного совета МГУ.014.7 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, аудитория 446.

E-mail: 7422990@mail.ru (ученый секретарь)

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3212>

Автореферат разослан «__» ноября 2024 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета МГУ.014.7,

кандидат химических наук



Н.А. Синикова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

Наблюдаемая в последнее десятилетие тенденция мировой экономики к ежегодному снижению потребления природных энергоносителей на фоне непредсказуемости ситуации на рынке ископаемых ресурсов и высокой зависимости от импорта нефти и газа заставляет мировых инвесторов делать ставку на развитие альтернативной энергетики, что ставит перед промышленностью сложные научно-технические задачи. Одно из перспективных направлений в рамках решения задач по развитию альтернативной энергетики, обеспечению экономической и экологической безопасности – вовлечение в переработку возобновляемого сырья (биомассы), в том числе, с целью диверсификации сырьевой базы при производстве моторных топлив и ценных мономеров для нефтехимии. Среди широкого разнообразия биомасс особое внимание уделяется непищевому сырью растительного происхождения – лигноцеллюлозе – отходам лесной, деревообрабатывающей, сельскохозяйственной промышленности. Привлекательность такого сырья обусловлена не только его доступностью ввиду больших объемов накопления, но и химическим составом.

Основными компонентами лигноцеллюлозной биомассы являются целлюлоза, гемицеллюлоза и лигнин. Последний содержит в своей структуре полиароматические фрагменты, связанные между собой эфирными и углеродными связями. Перспективной технологией деполимеризации и дефрагментации этого вида возобновляемого сырья являются процессы пиролиза и крекинга, в ходе которых при высоких температурах в отсутствие кислорода образуются газ, твердый остаток и жидкие продукты, называемые бионефтью. Химический состав бионефти представлен производными фенола, ароматическими соединениями, карбоновыми кислотами, альдегидами, спиртами, фуранами. Несомненным преимуществом лигноцеллюлозной бионефти перед другими видами органического сырья является низкое содержание азота и отсутствие серы, что открывает широкие возможности для получения экологически чистых компонентов моторных топлив и полупродуктов нефтехимии. Вместе с тем, высокое содержание кислорода в бионефти отрицательно сказывается на ее свойствах: низкая удельная теплота сгорания, несмешиваемость с углеводородами, нестабильность при хранении и коррозионная активность, повышенная вязкость. Для удаления кислородсодержащих соединений необходима стадия каталитического гидрооблагораживания (гидродеоксигенации). Жидкие продукты облагораживания обладают улучшенными по сравнению с бионефтью физико-химическими свойствами, такими как низкая кинематическая вязкость (2,0-4,5 мм²/с при 40 °С), пониженная коррозионная активность (кислотное число <10 мг КОН/кг), повышенная теплота сгорания (20-45 МДж/кг), а также низкая склонность к полимеризации, что дает возможность использовать их в качестве компонентов моторных топлив.

Гидрооблагораживание лигноцеллюлозной бионефти подразумевает использование бифункциональных катализаторов, содержащих гидрирующие и кислотные центры. Активность и селективность таких систем во многом определяются структурой и кислотностью носителей, в качестве которых чаще всего используют цеолиты. Катализаторы на их основе, как правило, характеризуются высокой кислотностью, что может приводить к образованию продуктов крекинга и снижению селективности по целевым фракциям. Кроме того, микропористая структура цеолитов осложняет диффузию стерически-затрудненных органических молекул к активным центрам катализатора. Это приводит к нежелательным реакциям уплотнения, крекинга, конденсации молекул кислородсодержащих соединений, что в конечном итоге негативно сказывается на стабильности катализаторов гидрооблагораживания.

Решение указанных проблем заключается в разработке новых мезопористых катализаторов на основе структурированных алюмосиликатов. Среди таких материалов интерес представляет галлуазит – природный алюмосиликат группы каолина. Его внешняя поверхность состоит из оксида кремния, а внутренняя – из оксида алюминия, причем алюмосиликатные слои свернуты в нанотрубки длиной 0,5-2,0 мкм, с внутренним и внешним диаметрами 10-25 и 40-80 нм соответственно. Уникальная структура, различная химическая природа внутренней и внешней поверхностей, мезоразмерное внутреннее пространство открывают широкие возможности для направленной модификации галлуазита и создания на его основе активных, селективных и стабильных катализаторов гидропроцессов. Следует отметить, что в научно-технической литературе отсутствуют работы по комплексному исследованию катализаторов на основе алюмосиликатных нанотрубок в гидродеоксигенации лигноцеллюлозной бионефти и ее модельных компонентов, что, в совокупности с ежегодным ростом количества публикаций, посвященных использованию галлуазита в качестве компонента функциональных материалов для широкого спектра применения, свидетельствует об актуальности исследований в данной области.

Цели и задачи

Цель настоящей работы - разработка бифункциональных катализаторов на основе природных алюмосиликатных нанотрубок галлуазита для гидрооблагораживания лигноцеллюлозной бионефти.

Для достижения поставленной цели были поставлены следующие задачи:

- 1) Исследовать особенности формирования активной фазы катализаторов (размерные характеристики, химическое окружение, локализация частиц активного компонента) в зависимости от способа нанесения металлов (Pt, Ru, Ni) на алюмосиликатные нанотрубки (галлуазит);
- 2) Разработать методики направленной модификации носителя (деалюминирование, гидрофобизация);
- 3) Исследовать носители и катализаторы на их основе комплексом физико-химических методов анализа;

- 4) Установить корреляции «состав-структура-свойства» для регулирования активности, селективности и стабильности катализаторов в гидрооблагораживании модельных компонентов термодеструкции лигнина в зависимости от условий процесса (растворитель, температура, давление водорода, мольное соотношение субстрат/металл);
- 5) Определить маршруты превращения и предложить механизм реакции гидродеоксигенации модельных соединений с использованием катализаторов на основе алюмосиликатных нанотрубок галлуазита;
- 6) Апробировать наиболее активные катализаторы в гидрооблагораживании бензиновой фракции (65-180 °С), полученной из продуктов коксования гудрона и бионефти. Определить основные показатели качества сырья и гидрогенизата (плотность, фракционный состав, содержание кислородсодержащих и ароматических соединений).

Объект и предмет исследования

В качестве объектов исследования рассматриваются бифункциональные металлсодержащие катализаторы на основе природных алюмосиликатных нанотрубок галлуазита для гидрооблагораживания лигноцеллюлозной бионефти. Предметами проведенных исследований являются процесс гидродеоксигенации лигноцеллюлозной бионефти и превращения ее модельных компонентов с использованием полученных катализаторов.

Научная новизна

В работе впервые показано, что природные алюмосиликатные нанотрубки (галлуазит) могут быть использованы в качестве носителей катализаторов для гидродеоксигенации лигноцеллюлозной бионефти. Впервые изучено влияние способа нанесения металла (пропитка по влагеомкости, вакуумная пропитка, применение СВЧ-излучения) и восстановления (боргидридом натрия, водородом) рутения, платины и никеля на формирование активной фазы на внешней поверхности и во внутренней полости алюмосиликатных нанотрубок галлуазита.

Впервые исследованы особенности деалюминирования нанотрубок с целью изменения соотношения кремния к алюминию и проведено исследование влияния условий кислотной обработки алюмосиликата на формирование дефектов в его структуре, кислотные свойства и текстурные характеристики (удельная площадь поверхности, размер внутренней полости) материала. Впервые изучены закономерности превращения платформенных молекул термодеструкции лигнина (фенол, анизол, гваякол) с применением бифункциональных катализаторов на основе деалюминированных нанотрубок галлуазита и установлено влияние силикатного модуля на каталитические свойства систем.

Впервые показано, что обработка алюмосиликатных нанотрубок галлуазита октилтриэтоксисиланом и гексадецилтриэтоксисиланом позволяет гидрофобизировать их внешнюю поверхность, о чем свидетельствует увеличение краевого угла смачивания с 25° до 140°.

Установлено, что предварительная силанизация поверхности галлуазита способствует закреплению наночастиц металлов преимущественно во внутренней полости нанотрубок галлуазита, что позволяет существенно увеличить стабильность и активность катализаторов гидродеоксигенации компонентов лигноцеллюлозной бионефти в присутствии воды.

Впервые показано, что гидрооблагораживание с использованием Ru-содержащих катализаторов на основе алюмосиликатных нанотрубок галлуазита обеспечивает повышение качества лигноцеллюлозного сырья (бензиновая фракция, полученная совместным коксованием гудрона и бионефти) и позволяет использовать полученные продукты в качестве компонентов товарных бензинов по параметрам плотности, фракционного состава, содержания ароматических соединений, в том числе бензола, в соответствии с ГОСТ 32513–2013.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы заключается в систематическом исследовании особенностей формирования активной фазы катализаторов в зависимости от метода нанесения металла, модификации (деалюминирование, гидрофобизация) поверхности алюмосиликатного носителя (галлуазита), а также изучении закономерностей превращения модельного и реального лигноцеллюлозного сырья с учетом физико-химических свойств катализаторов и условий процесса.

Установленные зависимости между физико-химическими и каталитическими свойствами систем на основе алюмосиликатных нанотрубок галлуазита в гидродеоксигенации модельных соединений бионефти, а также реальной лигноцеллюлозной бионефти могут лечь в основу работ по созданию отечественных катализаторов как для гидрооблагораживания лигноцеллюлозного сырья, так и для других (традиционных) гидрогенизационных процессов переработки нефти.

Представленные результаты диссертационного исследования могут быть использованы в научно-исследовательских и образовательных организациях, где проводится разработка бифункциональных катализаторов гидрооблагораживания лигноцеллюлозного сырья: МГУ им. М.В. Ломоносова, ИНХС РАН, ИОХ РАН, ИХХТ СО РАН, МИРЭА, РХТУ им. Д.И. Менделеева, РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, ФИЦ ИК СО РАН, СамГТУ, АО «ВНИИ НП», ПАО «Газпром нефть», ООО «Газпромнефть - Промышленные инновации».

Методология и методы исследования

Для синтеза активной металлической фазы на поверхности алюмосиликатных нанотрубок галлуазита использовали следующие методы: пропитка по влагоемкости, вакуумная пропитка, пропитка с использованием ультразвукового воздействия и СВЧ-излучения. Активацию предшественников катализатора проводили путем восстановления с использованием боргидрида натрия или в токе водорода.

С целью оптимизации текстурных характеристик (внутренний диаметр нанотрубок, удельная площадь поверхности, объем и диаметр пор) и кислотных свойств галлуазита было проведено

кислотное деалюминирование (травление). В качестве деалюминирующего агента использовали 2 М раствор серной кислоты.

С целью увеличения активности и стабильности катализаторов гидродеоксигенации компонентов бионефти в водной среде, внешняя поверхность нанотрубок галлуазита была гидрофобизирована органическими силанами (октилтриэтоксисилан, гексадецилтриэтоксисилан). С целью эффективного закрепления (конденсации) органических силанов на внешней поверхности нанотрубок, галлуазит предварительно обрабатывали концентрированным раствором перекиси водорода.

Для исследования физико-химических свойств носителей и катализаторов использовали следующие методы: низкотемпературная адсорбция/десорбция азота; термопрограммируемая десорбция аммиака; термопрограммируемое восстановление водородом; энергодисперсионная рентгенофлуоресцентная спектрометрия; просвечивающая электронная микроскопия; инфракрасная спектроскопия; инфракрасная спектроскопия адсорбированного пиридина; измерение краевого угла смачивания; термогравиметрический анализ. Испытания катализаторов в гидродеоксигенации компонентов бионефти и гидрооблагораживания реального лигноцеллюлозного сырья проводили на установке Parr 5000 Multiple Reactor System в реакторах периодического действия (автоклавах). Продукты реакции анализировали с помощью газовой хроматографии, отдельные компоненты идентифицировали методом газовой хромато-масс-спектрометрии.

Дополнительно для лигноцеллюлозного сырья и продуктов его гидрооблагораживания были определены следующие свойства: плотность при 15 °С по методу ISO 12185; фракционный состав сырья и жидких продуктов по методу имитированной дистилляции (ISO 3405); содержание серы для сырья определяли в соответствии с ASTM D3120; кислотное число сырья определяли согласно ГОСТ 11362; водородный показатель (рН) определяли согласно ГОСТ 32385.

Положения, выносимые на защиту:

- 1) Применение ультразвукового воздействия и СВЧ-излучения способствует формированию высокодисперсных наночастиц Ru, Pt и Ni, локализованных преимущественно во внутренней полости нанотрубок галлуазита;
- 2) Кислотное деалюминирование нанотрубок галлуазита приводит к увеличению диаметра его внутренней полости, удельной площади поверхности и кислотности за счет образования дефектов в структуре. Повышенная кислотность деалюминированного галлуазита способствует увеличению селективности Ru-содержащего катализатора на его основе по продуктам полной гидродеоксигенации гваякола (циклогексану);
- 3) Гидрофобизация внешней поверхности галлуазита органическими силанами (октилтриэтоксисилан и гексадецилтриэтоксисилан) способствует закреплению наночастиц

металлов во внутренней полости нанотрубок и, как следствие, повышению активности и стабильности Pt- и Ni-содержащих катализаторов в гидродеоксигенации обводненного сырья;

4) Гидрооблагораживание в присутствии Ru-содержащих катализаторов на основе нанотрубок галлазита позволяет улучшить качество лигноцеллюлозного сырья (бензиновая фракция, полученная совместным коксованием гудрона и бионефти).

Апробация работы

Результаты исследований и основные положения диссертации были представлены на VII Всероссийской научной конференции «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов: материалы» (Суздаль, 2023); V школе молодых ученых «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы» (Красноярск 2021); IV Российском конгрессе по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Казань 2022); XXVII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2020» (Москва, 2020). Результаты исследований опубликованы в патенте RU 2797423 «Наноструктурированный катализатор гидродеоксигенации ароматических кислородсодержащих компонентов бионефти» (опубл. 05.06.2023).

Личный вклад автора

Автор, Засыпалов Г.О., самостоятельно выполнил все приведенные в работе синтезы носителей и катализаторов на их основе, проводил каталитические эксперименты, обработку полученных результатов, расчет численных показателей изучаемого процесса. Соискатель принимал участие в постановке задач и планировании эксперимента, в обработке и интерпретации данных физико-химических методов исследования и результатов каталитических экспериментов, занимался подготовкой научных статей, патента и тезисов докладов, выступал с докладами на научных конференциях. Во всех опубликованных в соавторстве работах по теме диссертационной работы вклад Засыпалова Г.О. является основополагающим.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базе ядра РИНЦ «eLibrary Science Index», международными базами данных (Web of Science, Scopus, RSCI) и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ для публикации результатов диссертационных работ по специальности 1.4.12. Нефтехимия (химические науки), 1 патент на изобретение РФ и 4 тезиса докладов на российских и международных конференциях.

Объем и структура работы

Диссертация изложена на 180 страницах, состоит из введения, трех глав, заключения, списков литературы и сокращений. Работа включает 53 рисунка, 32 таблицы и содержит список литературы из 256 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулирована цель и поставлены задачи исследования, представлены научная новизна, методология и методы исследования, теоретическая и практическая значимость полученных результатов.

В **Главе 1** представлен обзор современной научно-технической литературы в области переработки лигноцеллюлозной биомассы и гидрооблагораживания продуктов ее термического разложения (бионефти). Анализ научной литературы позволил заключить, что применение селективных катализаторов в процессе ГДО позволяет снизить содержание кислорода в бионефти и улучшить ее эксплуатационные свойства. Ввиду этого, разработка катализаторов, характеризующихся высокой активностью и стабильностью в условиях гидродеоксигенации бионефти – одна из актуальных задач современной нефтехимии. Отдельная глава посвящена обзору имеющихся в литературе сведений об использовании природных алюмосиликатных нанотрубок галлуазита (ГНТ) в качестве носителя активной металлической фазы катализаторов гидрооблагораживания лигноцеллюлозного сырья.

В **Главе 2** описаны: используемые в ходе работы реактивы и материалы; методики нанесения металлов (Ru, Pt, Ni) на поверхность алюмосиликатных нанотрубок галлуазита, методики направленной модификации носителя (деалюминирование, гидрофобизация); физико-химические методы исследования носителей и катализаторов, физико-химические методы исследования лигноцеллюлозного сырья и продуктов гидрооблагораживания.

Глава 3 включает **обсуждение полученных результатов.**

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ru-, Pt-, Ni- катализаторы на основе галлуазитных нанотрубок

Проведено исследование влияние способов нанесения активной металлической фазы (пропитка по влагеомкости, вакуумная пропитка, ультразвуковое и СВЧ-воздействие) и методов ее восстановления (р-р NaBH_4 , в токе H_2) на содержание, локализацию и дисперсность металлической фазы. Исследована активность синтезированных катализаторов в ГДО модельных соединений бионефти (фенол, анизол, гваякол).

Основные этапы синтеза Ru-, Pt- и Ni-содержащих катализаторов на основе ГНТ представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Краткая характеристика основных этапов синтеза металлосодержащих катализаторов на основе ГНТ (без предварительной модификации)

Катализатор	Прекурсор	Содержание Me, мас. %	Способ нанесения	Способ восстановления
Ru/ГНТ-1	RuCl ₃	2	Пропитка по влагоемкости	p-p NaBH ₄
Ru/ГНТ-2			Вакуумная пропитка	
Ru/ГНТ-3			СВЧ-излучение	
Pt/ГНТ-1	H ₂ PtCl ₆ *6H ₂ O		СВЧ-излучение	p-p NaBH ₄
Pt/ГНТ-2			Вакуумная пропитка	В токе H ₂
Ni/ГНТ-1	Ni(NO ₃) ₂ *6H ₂ O		СВЧ-излучение	p-p NaBH ₄
Ni/ГНТ-2			Вакуумная пропитка	
Ni/ГНТ-3			Вакуумная пропитка	В токе H ₂

Физико-химические свойства

В случае образца Ru/ГНТ-3 применение СВЧ-излучения позволяет локализовать наночастицы металла преимущественно на внутренней поверхности носителя (Рисунок 1). При этом катализатор характеризуется наибольшей дисперсностью активной фазы (1,5-2,0 нм) по сравнению с образцами, синтезированными методами пропитки по влагоемкости (Ru/ГНТ-1) и вакуумной пропитки (Ru/ГНТ-2).

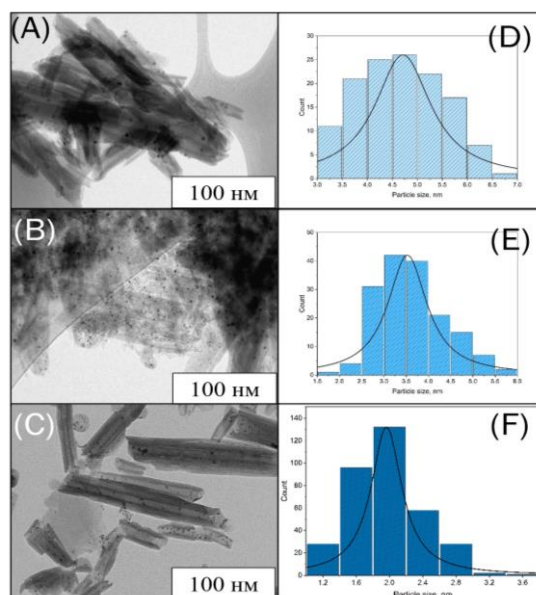


Рисунок 1 – Снимки ПЭМ (А-С) и распределение частиц по размерам (D-F) для катализаторов Ru/ГНТ-1 (А, D), Ru/ГНТ-2 (В, E), Ru/ГНТ-3 (С, F)

В случае катализатора Ru/ГНТ-2 применение вакуумной пропитки позволяет достичь максимальной степени нанесения металла (1,94 мас. %) (Таблица 2). При этом активная фаза локализуется как на внешней, так и на внутренней поверхностях алюмосиликатных нанотрубок (Рисунок 1). Использование метода пропитки по влагоемкости приводит к образованию крупных

частиц металла (4,5-5,0 нм). Ключевым недостатком данного метода является самое низкое содержание рутения (0,7 мас. %) по сравнению с другими образцами катализаторов (Таблица 2). По совокупности результатов физико-химических методов анализа для изучения активности в гидродеоксигенации (ГДО) компонентов лигноцеллюлозной бионефти выбран образец Ru/ГНТ-3.

Таблица 2 – Содержание рутения в образцах катализаторов по данным ТПВ-Н₂ и элементного анализа

Образец	Текстурные характеристики		
	$S_{БЭТ}$, м ² /г	$V_{пор}$, см ³ /г	$D_{пор}$, нм
ГНТ	67	0,21	8,2
Ru/ГНТ-1	66	0,20	7,6
Ru/ГНТ-2	63	0,11	7,2
Ru/ГНТ-3	65	0,16	7,1

Аналогичное исследование было проведено для Pt- и Ni-содержащих катализаторов. По совокупности физико-химических свойств сделан вывод, что применение вакуумной пропитки с последующим восстановлением в токе водорода обеспечивает максимальное содержание наночастиц металлов, равномерно распределенных на внешней и внутренней поверхностях носителя.

Каталитические свойства

Катализаторы Ru-, Pt-, Ni/ГНТ были исследованы в ГДО 10 мас. % модельной смеси фенола в воде (Рисунок 2).

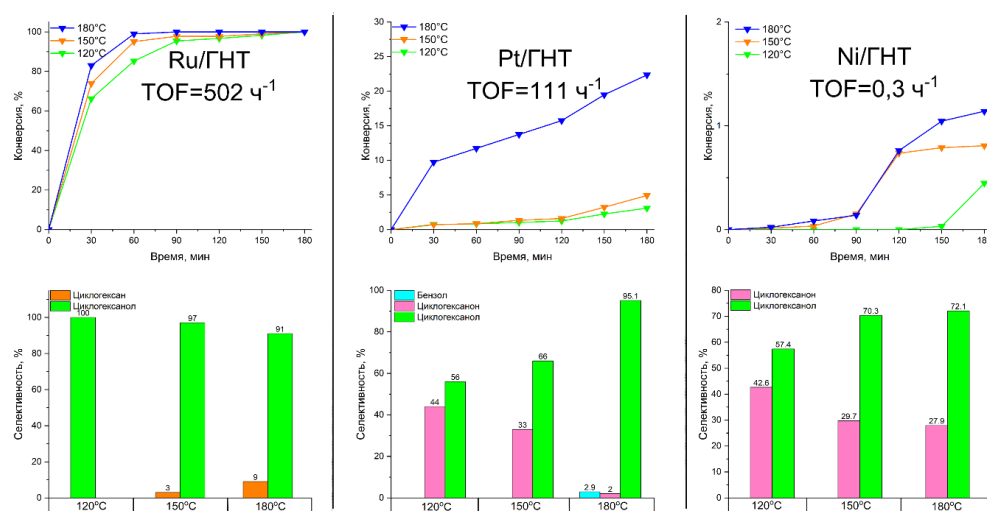


Рисунок 2 – Зависимость конверсии фенола от времени и селективность по продуктам ГДО модельной смеси фенол-вода на катализаторах Ru/ГНТ, Pt/ГНТ и Ni/ГНТ в зависимости от температуры. Условия: 3,2 ммоль фенола, 2,7 мл воды, $T=120-180$ °C, субстрат/Me = 200, $P(H_2)=3$ МПа

Для Ru-содержащего катализатора достигается максимальная активность ($TOF= 502$ ч⁻¹) при 180 °C. Основными продуктами являются циклогексан и циклогексанол, что указывает на протекание ГДО модельной смеси фенол-вода по маршруту гидрирования ароматического кольца, с последующим гидрогенолизом связи $C_{аром}-OH$ и образованием циклогексана. В аналогичных

условиях исследована активность Pt-содержащего катализатора (Pt/ГНТ). Установлено, что катализатор Pt/ГНТ проявляет низкую активность ($\text{TOF} = 111 \text{ ч}^{-1}$) в ГДО модельной смеси фенол-вода. Максимальная конверсия фенола составляет 22%, при этом основными продуктами являются циклогексанон и циклогексанол. Катализатор Ni/ГНТ проявляет самую низкую активность в условиях ГДО смеси фенол-вода ($\text{TOF} = 0,3 \text{ ч}^{-1}$). Максимальная конверсия фенола составляет 7%.

На данном этапе исследования был сделан вывод, что Ru-содержащий катализатор на основе ГНТ проявляет высокую активность и стабильность в ГДО модельных соединений лигноцеллюлозной бионефти в присутствии воды по сравнению с Pt- и Ni-содержащими системами. Однако низкая селективность по маршруту деоксигенации определяет необходимость модификации кислотных свойств носителя. В случае Pt- и Ni-содержащих катализаторов, вода подавляет активность наночастиц металлов, закрепленных на поверхности нанотрубок. Перспективным вариантом повышения активности и стабильности катализаторов в водной среде является предварительная гидрофобизация внешней поверхности ГНТ.

Влияние кислотного деалюминирования на свойства галлуазитных нанотрубок и Ru-содержащих катализаторов на их основе

Немодифицированные ГНТ обладают низкой концентрацией кислотных центров (0,1-0,2 ммоль/г). Кислотность ГНТ может быть увеличена за счет деалюминирования (травления). Кроме этого, кислотное травление позволяет улучшить текстурные характеристики ГНТ (диаметр внутренней полости, удельная площадь поверхности, объем пор).

Для этого навеску галлуазита обрабатывали 2 М раствором H_2SO_4 при температуре 65 °С. После окончания обработки образцы галлуазита промывали дистиллированной водой до pH 6-7, а затем сушили и прокаливали. Полученные образцы галлуазита были названы ГНТ-t (n), где n – продолжительность кислотной обработки: n = 1-5 в течение 6, 12, 16, 18 и 24 ч соответственно.

Синтез Ru-содержащего катализатора на основе деалюминированного галлуазита осуществлялся по методике с использованием ультразвукового воздействия и СВЧ-излучения. Восстановление активной фазы осуществлялось раствором NaBH_4 . Полученный образец катализатора обозначили как Ru/ГНТ-t.

Физико-химические свойства

В результате кислотного травления количество алюмосиликатных слоев снижается с 38 до 19 (Рисунок 5А). Эти данные соответствуют содержанию Al в образцах ГНТ, полученных после деалюминирования (Рисунок 3, Таблица 3).

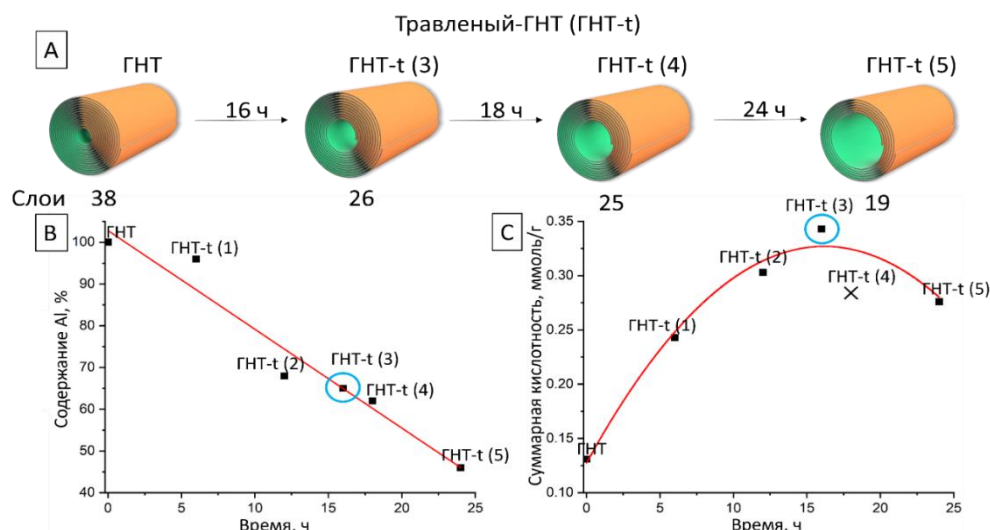


Рисунок 3 – Иллюстрация процесса деалюминирования ГНТ (А), Относительное содержание Al как функция времени кислотного травления (В), Суммарная кислотность деалюминированных ГНТ как функция времени кислотного травления (С). Условия: 65 °C, $C_m(H_2SO_4)$ -2 M, 6-24 ч

В результате кислотной обработки содержание Al в каждом алюмосиликатном слое уменьшается послойно с последующим увеличением диаметра внутренней полости нанотрубок до 28 нм (Рисунок 4, Таблица 3).

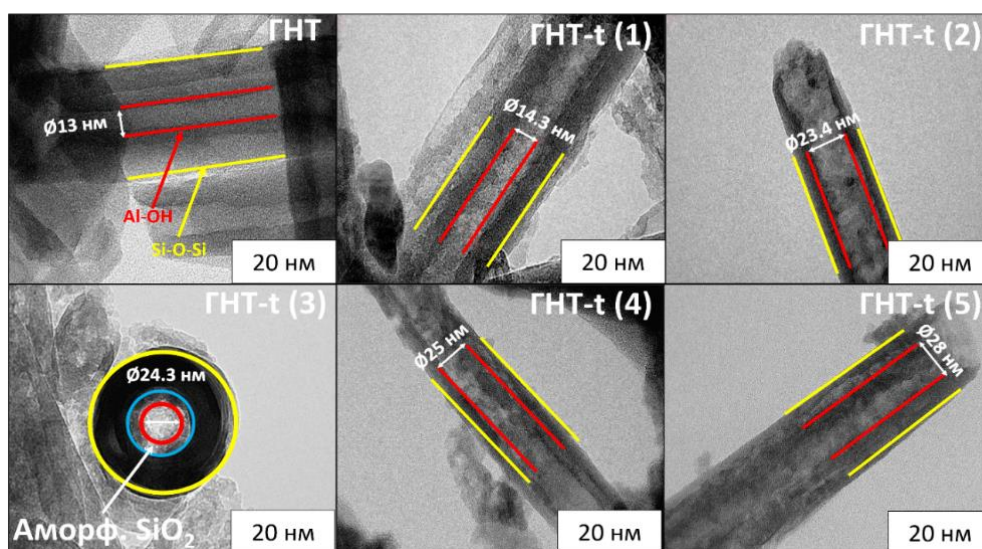


Рисунок 4 –Микрофотографии ПЭМ исходных и протравленных кислотой ГНТ. Условия: 65 °C, $C_m(H_2SO_4)$ -2 M, 6-24 ч

Для всех образцов ГНТ кислотное деалюминирование приводит к увеличению мольного соотношения Si/Al с 0,91 до 3,07 (Таблица 3). Суммарная кислотность достигает максимального значения (0,343 ммоль/г) спустя 16 ч кислотной обработки (Таблица 3).

Таблица 3 – Физико-химические свойства и параметры деалюминирования галлуазита при температуре 65 °С раствором 2 М серной кислоты

Образец	t, ч	Al, %	Si/Al	Внутр. D, нм	Слои	Слабые к.ц., ммоль/г	Сильные к.ц., ммоль/г	Сум. кислотность, ммоль/г
ГНТ	0	100	0,91	13,00	38	0,131		0,131
ГНТ-t (1)	6	96	1,01	14,35	37	0,083	0,160	0,243
ГНТ-t (2)	12	68	1,72	23,42	27	0,092	0,211	0,303
ГНТ-t (3)	16	66	1,86	24,29	26	0,098	0,246	0,343
ГНТ-t (4)	18	62	2,03	25,00	25	0,086	0,198	0,284
ГНТ-t (5)	24	46	3,07	27,93	19	0,094	0,182	0,276

Было выдвинуто предположение о том, что увеличение количества кислотных центров связано с алюминольными фрагментами Al-OH и их протонированными формами Al-OH₂⁺, образующимися при деалюминировании.

По совокупности результатов физико-химических методов анализа образец ГНТ-t (3) выбран как наиболее подходящий носитель для синтеза Ru-содержащего катализатора ГДО компонентов лигноцеллюлозной бионефти.

Пропитка носителей (ГНТ и ГНТ-t (3)) прекурсором металла под действием СВЧ-излучения и ультразвукового воздействия позволяет синтезировать высокодисперсные катализаторы с наночастицами Ru размером 1,5-2,7 нм, равномерно распределенными как на внешней, так и внутренней поверхностях ГНТ (Рисунок 5).

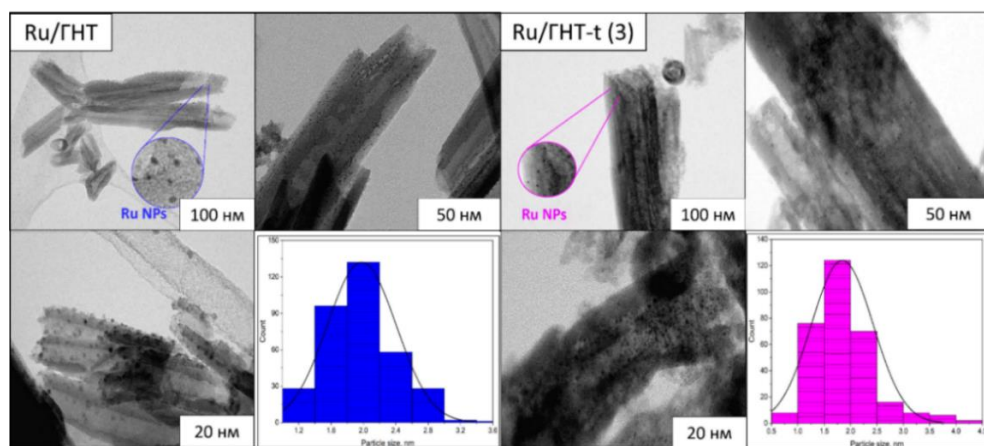


Рисунок 5 – Микрофотографии ПЭМ катализаторов Ru/ГНТ и Ru/ГНТ-t (3)

Для катализатора Ru/ГНТ-t (3) средний размер наночастиц составляет 1,5-2,0 нм, что сопоставимо с аналогом на основе исходных ГНТ (Ru/ГНТ). Удельная площадь поверхности галлуазита увеличивается более чем в два раза (до 154 м²/г) при 34% деалюминировании, что связано с образованием дефектов в структуре галлуазита в результате травления. После нанесения активной фазы, текстурные свойства Ru-катализаторов практически не меняются по сравнению с соответствующими носителями (Таблица 4).

Таблица 4 – Состав и текстурные характеристики носителей и катализаторов на основе исходного и деалюминированного галлуазита

Образец	Компонентный состав, мас. %				Текстурные характеристики		
	Ru	Si	Al	Na	$S_{\text{БЭТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}, \text{см}^3/\text{г}$	$D_{\text{пор}}, \text{нм}$
ГНТ	-	23,6	26,1	0,06	67	0,21	8,2
ГНТ-т (3)	-	31,4	16,9	0,02	154	0,40	11,0
Ru/ГНТ	1,7	21,1	24,1	0,02	65	0,16	7,1
Ru/ГНТ-т (3)	2,0	29,6	15,9	следы	137	0,35	9,3

Распределение пор по размерам для носителей и катализаторов находится в диапазоне 2,0-20,0 нм со средними значениями 8,2 и 7,1 нм для ГНТ и Ru/ГНТ, соответственно. Кислотное деалюминирование приводит к увеличению этих значений до 11,0 и 9,3 нм для ГНТ-т (3) и Ru/ГНТ-т (3) соответственно.

Каталитические свойства

Для катализатора Ru/ГНТ на основании распределения продуктов реакции (Рисунок 6) был сделан вывод, что гваякол в условиях ГДО претерпевает превращение путем гидрирования ароматического кольца, при этом разрыва связи $C_{\text{аром}}-\text{ОН}$ полярной группы не происходит. Катализатор Ru/ГНТ проявляет высокую активность ($\text{TOF} = 278 \text{ ч}^{-1}$) в ГДО модельной смеси гваякола в выбранных условиях ($P(\text{H}_2) - 3 \text{ МПа}$, $T - 180^\circ\text{C}$, 3 ч). Максимальная селективность по циклогексану для катализатора Ru/ГНТ составляет 6% при 180°C . Полученный результат ожидаем для Ru-содержащего катализатора на основе исходных ГНТ, ввиду низкой концентрации кислотных центров для немодифицированного галлуазита (0,131 ммоль/г).

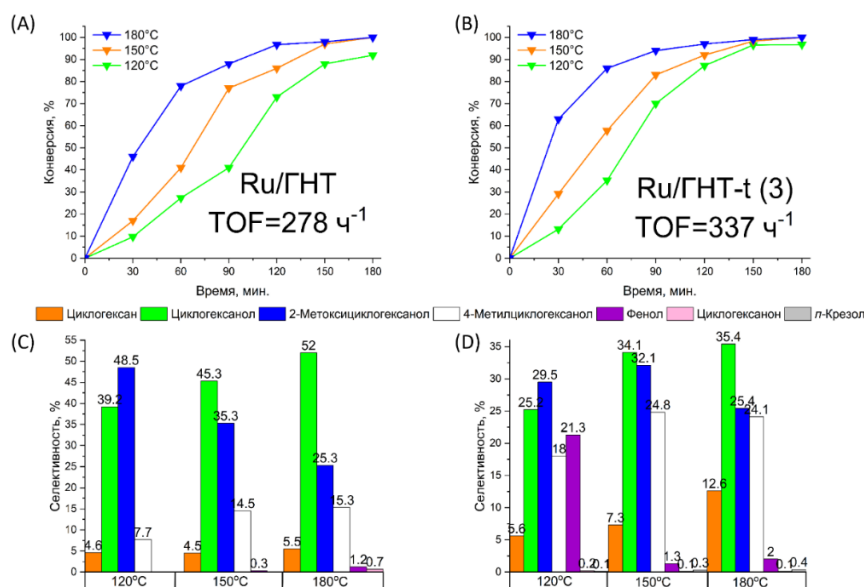


Рисунок 6 – Зависимость конверсии гваякола от времени и селективность по продуктам ГДО модельной смеси гваякол-вода на катализаторах Ru/ГНТ (А, С) и Ru/ГНТ-т (3) (В, D). Условия реакции: Субстрат/Ru – 200; $T - 120-180^\circ\text{C}$; $P(\text{H}_2) - 3 \text{ МПа}$; время – 3 ч, 2,4 ммоль гваякола, 2,7 мл дист. H_2O

Катализатор на основе деалюминированного галлуазита (Ru/ГНТ-т (3)) проявляет большую активность в ГДО модельной смеси гваякола в воде по сравнению с образцом Ru/ГНТ. Максимальная

активность ($\text{TOF} = 337 \text{ ч}^{-1}$) достигается при 180°C . Для катализатора Ru/ГНТ-т (3) максимальная селективность по циклогексану составляет 12,6% при 100% конверсии гваякола (Рисунок 6).

Кислотное деалюминирование ГНТ позволяет существенно оптимизировать физико-химические свойства такие, как диаметр внутренней полости (с 13,0 до 24,3 нм), удельная площадь поверхности (с 67 до $154 \text{ м}^2/\text{г}$), диаметр пор (с 8,2 до 11,0 нм), концентрация кислотных центров (с 0,131 до 0,343 ммоль/г). Показано, что катализатор на основе деалюминированного галлуазита (Ru/ГНТ-т (3)) проявляет повышенную селективность по продуктам полной гидродеоксигенации гваякола (селективность по циклогексану увеличилась в 2 раза при количественной конверсии гваякола).

Ni- и Pt-содержащие катализаторы на основе гидрофобизированных галлуазитных нанотрубок

Использование гидрофобизированного (силанизированного) галлуазита в процессе синтеза бифункциональных металлосодержащих катализаторов позволяет локализовать активную фазу преимущественно во внутренней полости нанотрубок. В результате этого частицы металла экранируются от действия воды, что повышает активность и стабильность катализатора в условиях ГДО.

Поверхность ГНТ модифицировали октилтриэтоксисиланом и гексадецилтриэтоксисиланом. Полученные образцы обозначили как ГНТ-S8 и ГНТ-S16 соответственно.

Синтез Pt- и Ni-содержащих катализаторов на основе гидрофобизированных образцов галлуазита ГНТ-S8 и ГНТ-S16 осуществлялся по методике, подразумевающей пропитку под вакуумом и восстановлением активной фазы в токе водорода. Полученные образцы обозначили, как Pt/ГНТ-S8, Pt/ГНТ-S16 и Ni/ГНТ-S8, Ni/ГНТ-S16.

Физико-химические свойства

На присутствие алкильных групп молекул силана, связанных с поверхностью ГНТ, указывают колебания фрагментов $-\text{CH}_2$ при 2930 и 2853 см^{-1} (Рисунок 7). Отсутствие полосы поглощения при 3740 см^{-1} , характеризующей силанольные связи, объясняется полным связыванием групп $-\text{OH}$ с молекулами органических силанов.

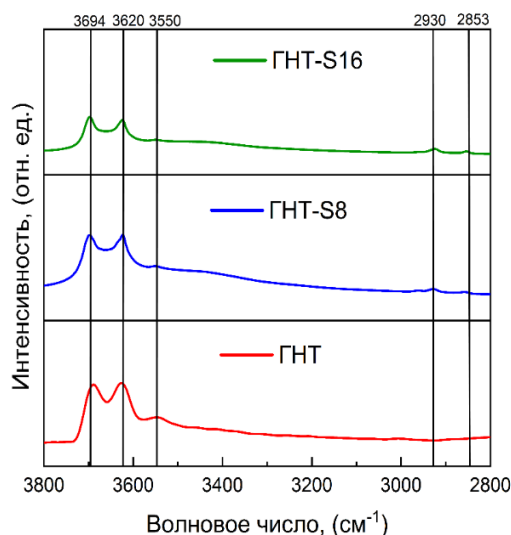


Рисунок 7 – ИК спектры исходных ГНТ и силанизированных образцов ГНТ-S8, ГНТ-S16

Гидрофобизация внешней поверхности нанотрубок органическими силанами оставляет доступной для нанесения металла только внутреннюю полость галлуазита, поэтому активная фаза в случае гидрофобизированных образцов локализована внутри нанотрубок.

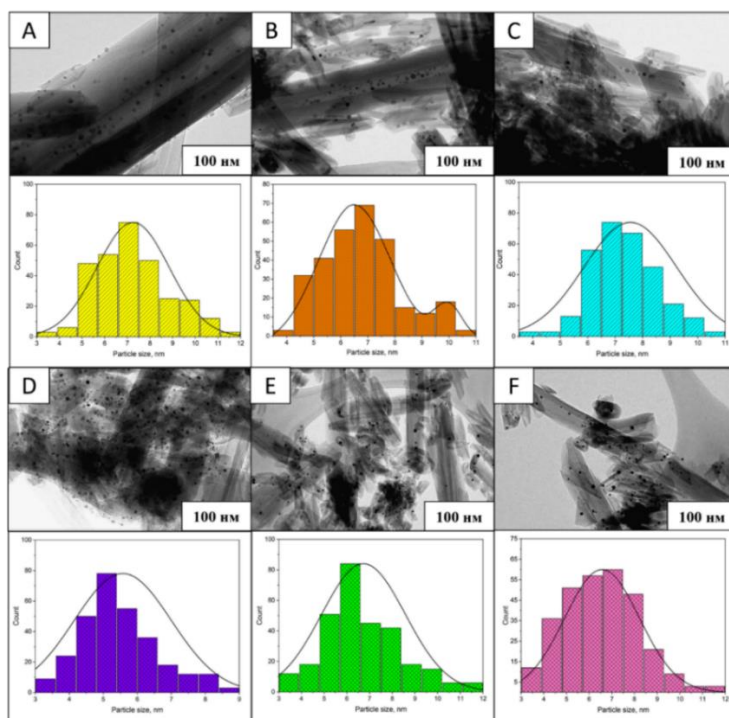


Рисунок 8 – Микрофотографии ПЭМ и распределение наночастиц металлов по размерам для катализаторов Ni/ГНТ (A), Ni/ГНТ-S8 (B), Ni/ГНТ-S16 (C), Pt/ГНТ (D), Pt/ГНТ-S8 (E) и Pt/ГНТ-S16 (F)

Для катализаторов Pt/ГНТ, Pt/ГНТ-S8 и Pt/ГНТ-S16 (Рисунок 8) наблюдается мономодальное распределение частиц по размерам с максимумами при 5,5, 6,5 и 6,7 нм соответственно. Общая тенденция для Ni-катализаторов остается такой же, однако, для образца Ni/ГНТ-S8 (Рисунок 8B) наблюдается бимодальное распределение частиц по размерам с максимумами при 6,5 и 9,9 нм

Каталитические свойства

Гидрофобизация внешней поверхности ГНТ устраняет негативное влияние воды. В результате катализаторы Ni/ГНТ-S8 и Ni/ГНТ-S16 характеризуются повышенной активностью в ГДО модельного лигноцеллюлозного сырья. Так, например, при ГДО модельной смеси анизол в воде для катализаторов Ni/ГНТ-S8 и Ni/ГНТ-S16 конверсия возрастает от 8 % до 45 % и 65 % соответственно. При этом существенно увеличиваются селективности образования циклогексанола и бензола (Рисунок 9).

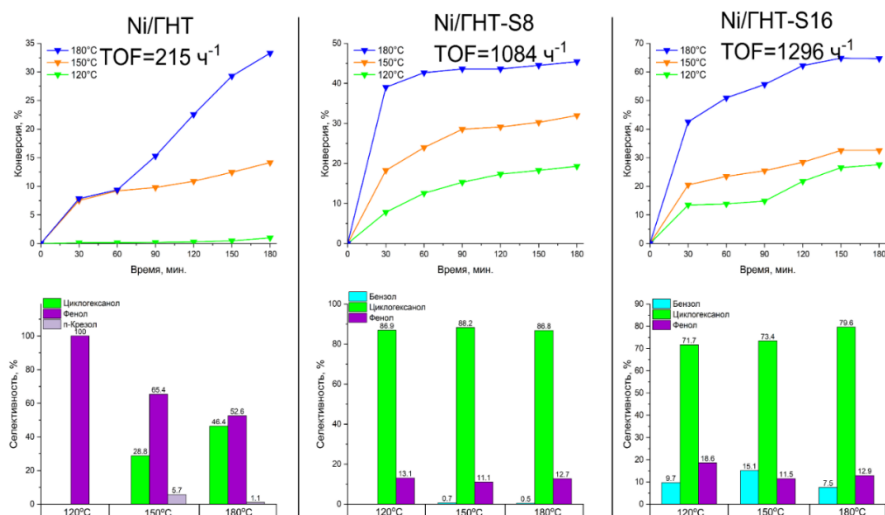


Рисунок 9 – Зависимость конверсии анизол от времени и селективность по продуктам ГДО модельной смеси анизол-вода на Ni-катализаторах в зависимости от температуры. Условия: 2,7 ммоль анизол, 2,7 мл воды, 120-180 °С, субстрат/Me = 200, P (H₂) – 3 МПа.

Аналогичное исследование было проведено с Pt-содержащими катализаторами. Использование гидрофобизированного галлуазита в качестве носителя активной фазы значительно повышает активность Pt-содержащих катализаторов (Рисунок 10).

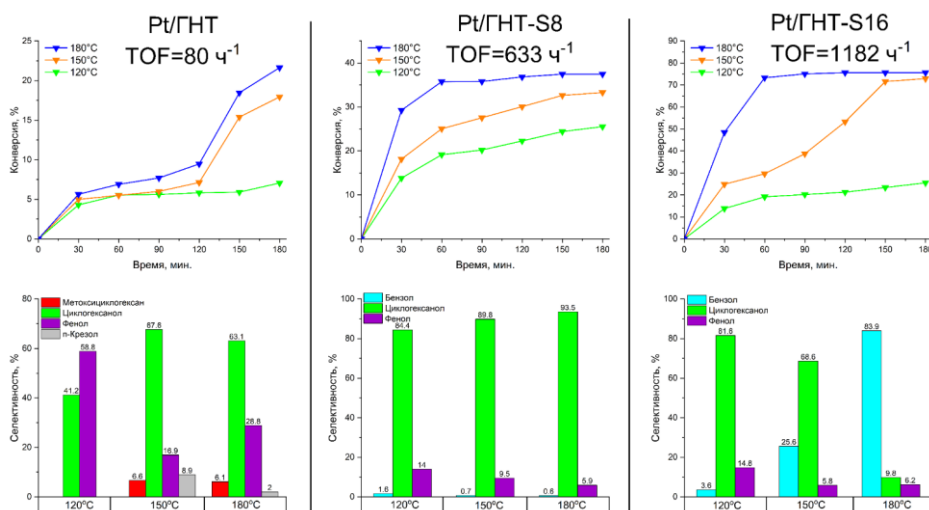


Рисунок 10 – Кинетика и селективность по продуктам ГДО модельной смеси анизол-вода на Pt-катализаторах в зависимости от температуры. Условия: 2,7 ммоль анизол, 2,7 мл воды, 120-180 °С, субстрат/Me = 200, P (H₂) – 3 МПа.

Максимальная конверсия для катализатора Pt/ГНТ-S16 (76%) достигается в экспериментах по ГДО модельной смеси анизол-вода при 180 °С. В этом случае процесс протекает по двум параллельным маршрутам: 1) гидрогенолиз связи C_{аром}–OCH₃, 2) гидрирование ароматического

кольца. Основными продуктами ГДО модельной смеси анизол-вода являются бензол и циклогексанол (селективности – 84% и 10% соответственно).

В работе была исследована стабильность наиболее эффективного катализатора Pt/ГНТ-S16 в ГДО модельной смеси анизола в воде в аналогичных предыдущим экспериментам условиях и проведено сравнение с образцом Pt/ГНТ (Рисунок 11).

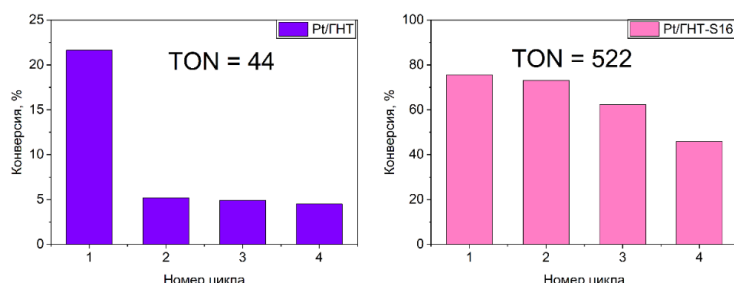


Рисунок 11 – Стабильность катализаторов Pt/ГНТ и Pt/ГНТ-S16 в ГДО модельной смеси анизола в воде

Для катализатора Pt/ГНТ конверсия анизола резко снижается после первого цикла реакции и далее не изменяется. Оценка стабильности (TON) дает значения 44 и 522 моль продукта/моль активной металлической фазы для катализаторов на основе исходных и силанизированных ГНТ соответственно.

Гидрооблагораживание реального лигноцеллюлозного сырья

Физико-химические свойства

С целью проведения каталитических испытаний по гидрооблагораживанию реального лигноцеллюлозного сырья была наработана бензиновая фракция замедленного коксования гудрона, содержащего в своем составе пиролизную бионефть в количестве 40 мас. %. Физико-химические свойства и компонентный состав текущего сырья представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Физико-химические свойства бензиновой фракции замедленного коксования гудрона, содержащего бионефть (40 мас. %)

№ п/п	Наименование показателя	Метод испытания	Фактическое значение
1	Плотность при 15 °С, кг/м ³	ISO 12185	748,1
2	Фракционный состав:	ISO 3405	
	- начало кипения, °С		64
	- 10% перегоняется при температуре, °С		82
	- 50% перегоняется при температуре, °С		119
	- 90% перегоняется при температуре, °С		190
	- конец кипения, °С		220
3	Объемная доля УВ, %:	По данным хроматографии	6,83
	- ароматических		1,05
4	- в т.ч. кислородсодержащих ароматических		1,15
5	Объемная доля бензола, %	ГОСТ 11362	0,005
6	Кислотное число, мг КОН/г	ASTM D3120	1922
	Содержание серы, мг/кг		

Каталитические свойства

В качестве катализаторов для испытаний в гидрооблагораживании бензиновой фракции замедленного коксования гудрона и бионефти были выбраны наиболее активные Ru-содержащие образцы на основе исходных и деалюминированных кислотой ГНТ (Ru/ГНТ и Ru/ГНТ-т (3)).

Ru-содержащие катализаторы проявляют высокую активность в гидрооблагораживании реального углеродсодержащего сырья. Для катализатора Ru/ГНТ-т (3) Максимальная конверсия кислородсодержащих ароматических соединений составляет 93%, а объемная доля бензола снижается до 0,6% (Таблица 6). При этом значения плотности, фракционного состава и объемного содержания бензола для полученных продуктов гидрооблагораживания удовлетворяют требованиям, предъявляемым к товарным бензинам согласно ГОСТ 32513–2013 (Таблица 6).

Таблица 6 – Показатели качества продуктов гидрооблагораживания лигноцеллюлозного сырья на катализаторах Ru/ГНТ и Ru/ГНТ-т (3)

№ п/п	Наименование показателя	Ru/ГНТ	Ru/ГНТ-т (3)	ГОСТ 32513-2013
1	Плотность при 15 °С, кг/м ³	736,7	730,4	725,0-780,0
2	Фракционный состав:			
	- начало кипения, °С	73	73	
	- 10 об. % перегоняется при температуре, °С	80	90	
	- 50 об. % перегоняется при температуре, °С	125	125	
	- 90 об. % перегоняется при температуре, °С	201	206	
	- конец кипения, °С	213	214	не выше 215
3	Объемная доля углеводородов, %:			
	- ароматических	4,34	2,86	35,00
	- в т.ч. кислородсодержащих ароматических	0,20	0,07	<1,00
4	Объемная доля бензола, %	0,81	0,62	1,00

Катализатор Ru/ГНТ проявляет схожую с образцом Ru/ГНТ-т (3) активность в гидрооблагораживании лигноцеллюлозного сырья, однако суммарная конверсия ароматических соединений была несколько ниже (81%), что может быть связано с меньшим содержанием активной металлической фазы (Таблица 4).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В результате выполнения диссертационного исследования разработаны металлсодержащие катализаторы на основе природных алюмосиликатных нанотрубок галлуазита, проявляющие высокую активность и стабильность в гидродеоксигенации компонентов бионефти (фенол, анизол, гваякол) и гидрооблагораживании реального лигноцеллюлозного сырья (диапазон температур: 120-180 °С, давление водорода 3-5 МПа, мольное соотношение субстрат/металл = 200-800/1, время реакции – 3 ч, растворители – дистиллированная вода, гексадекан, метанол).

По работе были сделаны следующие выводы:

1. Установлено, что применение ультразвукового воздействия и СВЧ-излучения позволяет локализовать наночастицы металлов (Ru, Pt и Ni) преимущественно во внутренней полости нанотрубок галлуазита. Синтезированные таким способом катализаторы обладают большей дисперсностью активной фазы (ср. размер частиц Ru – 1,5-2,0 нм, Pt – 4,7-5,2 нм, Ni – 3,5-4,5 нм) по сравнению с образцами, полученными методами пропитки по влагоемкости при атмосферном и пониженном давлении.

2. Показано, что Ru-содержащий катализатор на основе немодифицированного галлуазита (Ru/ГНТ) проявляет наибольшую активность ($\text{TOF}=502 \text{ ч}^{-1}$ в системе фенол-вода) в гидродеоксигенации модельных соединений бионефти (фенол, анизол, гваякол) в присутствии воды (10 мас. % р-р субстрата в воде) по сравнению с Pt- и Ni-содержащими аналогами ($\text{TOF}=111 \text{ ч}^{-1}$ и $0,3 \text{ ч}^{-1}$ соответственно в системе фенол-вода) при $P(\text{H}_2)=3 \text{ МПа}$, $T=180 \text{ }^\circ\text{C}$, соотношение субстрат/металл = 200/1, время - 3 ч. Установлено, что гидродеоксигенация модельных кислородсодержащих субстратов протекает по маршрутам гидрирования ароматического кольца и деметоксилирования.

3. Установлено, что кислотное деалюминирование нанотрубок галлуазита приводит к увеличению диаметра его внутренней полости (с 13,0 до 24,3 нм), удельной площади поверхности (с 67 до $154 \text{ м}^2/\text{г}$), кислотности (с 0,131 до 0,343 ммоль/г). Катализатор на основе деалюминированного галлуазита (Ru/ГНТ-т (3)) проявляет повышенную селективность по продуктам полной гидродеоксигенации гваякола по сравнению с аналогом на основе немодифицированного галлуазита (селективность по циклогексану увеличилась в 2 раза при количественной конверсии гваякола) при $P(\text{H}_2)=3 \text{ МПа}$, $T=180 \text{ }^\circ\text{C}$, соотношение субстрат/металл = 200/1, время - 3 ч.

4. Установлено, что гидрофобизация внешней поверхности галлуазита органическими силанами (октилтриэтоксисилан и гексадецилтриэтоксисилан) позволяет локализовать активную металлическую фазу во внутренней полости нанотрубок. Полученный на основе гидрофобизированного галлуазита катализатор Pt/ГНТ-S16 проявил высокую активность в гидродеоксигенации анизола ($\text{TOF}=1182 \text{ ч}^{-1}$) с повышенной стабильностью при облагораживании обводненного сырья ($\text{TON}=522 \text{ моль продукта/моль активного металла}$) в сравнении с аналогом на

основе немодифицированного галлуазита ($\text{TOF} = 80 \text{ ч}^{-1}$, $\text{TON}=44$) в аналогичных условиях ($P(\text{H}_2) = 3 \text{ МПа}$, $T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$, соотношение субстрат/металл = 200/1, время - 3 ч).

5. Показано, что гидрооблагораживание с использованием Ru-содержащих катализаторов на основе нанотрубок галлуазита (немодифицированных и деалюминированных) позволяет улучшить качество лигноцеллюлозного сырья (бензиновая фракция, полученная совместным коксованием гудрона и бионефти) по параметрам плотности, фракционного состава, содержания ароматических соединений, в том числе бензола, соответствующим ГОСТ 32513–2013.

Анализ полученных результатов позволяет определить следующие направления исследований в данной области:

1. Проведение лабораторных испытаний рутений-содержащих катализаторов на основе деалюминированного галлуазита в гидрооблагораживании бионефти в реакторе с неподвижным слоем катализатора в проточном режиме.

2. Разработка катализаторов и подбор параметров процесса для увеличения выхода промежуточных продуктов гидродеоксигенации – платформенных молекул для нефтехимического синтеза.

3. Создание подходов к увеличению молекулярной массы продуктов переработки лигноцеллюлозной бионефти для их использования в качестве компонентов авиационных керосинов и дизельного топлива.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

Научные статьи, опубликованные в журналах Scopus, Web of Science, RSCI, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности

1.4.12. Нефтехимия:

1. **Zasypalov G.O.**, Vutolkina A.V., Klimovsky V.A., Abramov E.S., Vinokurov V.A., Glotov A.P. Hydrodeoxygenation of guaiacol over halloysite nanotubes decorated with Ru nanoparticles: Effect of alumina acid etching on catalytic behavior and reaction pathways // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2024. – Vol. 342. – P. 123425 (13 p.). JIF (WoS) = 22.1, 1.5 п.л., доля вклада 60%.

2. **Zasypalov G.O.**, Klimovsky V.A., Abramov E.S., Vutolkina A.V., Stytsenko V.D., Glotov A.P. Hydrodeoxygenation of bio-oil model compounds over Ni- and Pt-catalysts supported on hydrophobized halloysite nanotubes // *Sustainable Energy & Fuels*. – 2024. – Vol. 8. №17 – P. 3976-3993. JIF (WoS) = 5.6, 1.49. п.л. доля вклада 60%.

3. **Г.О. Засыпалов**, В.А. Климовский, Е.С. Абрамов, Е.Е. Бриндукова, В.Д. Стыщенко, А. П. Глотов. Гидрооблагораживание лигноцеллюлозной бионефти (обзор) // *Нефтехимия*, – 2023. – Т. 63, № 6. – С. 775-808. ИФ РИНЦ 1.53, 2.51 п.л., доля вклада 60% (Переводная версия: **Zasypalov G.O.**, Klimovsky V.A., Abramov E.S., Brindukova E.E., Stytsenko V.D., Glotov A.P. Hydrotreating of

Lignocellulosic Bio-Oil (A Review) // Petroleum Chemistry. – 2024. – Vol. 63. – P. 1143-1169. JIF (WoS) 1.4, 2.51 п.л., доля вклада 60%).

Иные публикации:

Патенты:

4. Засыпалов Г.О. Наноструктурированный катализатор гидродеоксигенации ароматических кислородсодержащих компонентов бионефти / Винокуров В.А., Глотов А.П., Иванов Е.В., Засыпалов Г.О., Прудников В.С., Климовский В.А., Вутолкина А.В., Демихова Н.Р., Ставицкая А.В. // Патент РФ 2797423. – Номер заявки 2022134983 – Дата регистрации 28.12.2022. – Дата публикации 05.06.2023.