

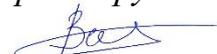
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего  
образования

«РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ НЕФТИ И ГАЗА  
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

имени И.М. ГУБКИНА»

ФАКУЛЬТЕТ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ И ЭКОЛОГИИ

*На правах рукописи*



**Засыпалов Глеб Олегович**

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

1.4.12. Нефтехимия

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:  
кандидат химических наук  
Глотов Александр Павлович

Москва – 2024

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

ВВЕДЕНИЕ .....	5
ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ .....	14
1.1 Виды биотоплива: классификация и характеристика .....	14
1.2 Бионефть: способы получения и промышленные технологии .....	21
1.3 Состав бионефти и основные способы ее переработки .....	28
1.4 Влияние примесей на гидрооблагораживание бионефти.....	33
1.5 Катализаторы гидрооблагораживания лигноцеллюлозной бионефти .....	34
1.6 Природа активной фазы катализаторов гидродеоксигенации .....	35
1.7 Микро-мезопористые алюмосиликатные носители катализаторов гидрооблагораживания бионефти: свойства и перспективы .....	43
1.8 Галлуазитные нанотрубки: свойства и перспективы .....	48
1.9 Выводы по обзору литературы .....	52
ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	54
2.1 Характеристики исходных веществ и материалов .....	54
2.2 Свойства и способ наработки лигноцеллюлозного сырья .....	55
2.2.1 Свойства и способ наработки бионефти .....	55
2.2.2 Свойства гудрона.....	57
2.2.3 Совместная переработка нефтяного и лигноцеллюлозного сырья .....	58
2.3 Методики синтеза носителей и катализаторов .....	63
2.3.1 Кислотное dealюминирование алюмосиликатных нанотрубок .....	63
2.3.2 Гидрофобизация поверхности алюмосиликатных нанотрубок галлуазита органическими силанами .....	64
2.3.3 Синтез Ru, Pt, Ni-содержащих катализаторов на основе алюмосиликатных нанотрубок галлуазита .....	65
2.3.4 Синтез Ru-содержащих катализаторов на основе dealюминированных нанотрубок галлуазита .....	67

2.3.5 Синтез Pt- и Ni-содержащих катализаторов на основе гидрофобизированных нанотрубок галлуазита .....	67
2.4 Физико-химические методы исследования носителей и катализаторов .....	67
2.4.1 Элементный анализ .....	67
2.4.2 Просвечивающая электронная микроскопия .....	67
2.4.3 Низкотемпературная адсорбция азота.....	68
2.4.4 Термопрограммируемая десорбция аммиака.....	68
2.4.5 Термопрограммируемое восстановление водородом.....	68
2.4.6 ИК-спектроскопия.....	68
2.4.7 ИК-спектроскопия адсорбированного пиридина.....	69
2.4.8 Краевой угол смачивания.....	69
2.4.9 Термическая стабильность.....	69
2.5 Методика проведения каталитических экспериментов .....	69
2.6 Анализ продуктов и расчет численных показателей гидродеоксигенации... 70	
2.7 Методы исследования физико-химических свойств углеводородного сырья и продуктов.....	73
Глава 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ .....	75
3.1 Исследование влияния способов нанесения Ru, Pt, Ni на формирование активной фазы катализаторов на основе галлуазита.....	75
3.1.1 Результаты физико-химических исследований Ru-содержащих катализаторов на основе галлуазита .....	75
3.1.2 Результаты физико-химических исследований Pt-содержащих катализаторов на основе галлуазита .....	82
3.1.3 Результаты физико-химических исследований Ni-содержащих катализаторов на основе галлуазита .....	87
3.1.4 Каталитические свойства Ru-, Pt-, Ni-содержащих систем на основе галлуазита в гидродеоксигенации компонентов лигноцеллюлозной бионефти .....	93

3.2 Исследование влияния кислотного dealюминирования на физико-химические свойства галлуазита и Ru-содержащих катализаторов на его основе .....	99
3.2.1 Результаты физико-химических исследований dealюминированного галлуазита .....	99
3.2.2 Результаты физико-химических исследований Ru-содержащих катализаторов на основе исходного и dealюминированного галлуазита .....	105
3.2.3 Каталитические свойства Ru-содержащих систем на основе исходного и dealюминированного галлуазита в ГДО компонентов лигноцеллюлозной бионефти .....	109
3.3 Исследование влияния гидрофобизации поверхности галлуазита на активность и стабильность Ni- и Pt-содержащих катализаторов .....	119
3.3.1 Результаты физико-химических исследований гидрофобизированного галлуазита .....	121
3.3.2 Результаты физико-химических исследований Ni- и Pt-содержащих катализаторов на основе гидрофобизированного галлуазита .....	124
3.3.3 Каталитические свойства Ni- и Pt-содержащих систем на основе гидрофобизированного галлуазита в гидродеоксигенации компонентов лигноцеллюлозной бионефти .....	131
3.4 Исследование активности разработанных катализаторов в гидрооблагораживании бензиновой фракции продуктов замедленного коксования гудрона и бионефти .....	143
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	147
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ .....	150
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	152

## ВВЕДЕНИЕ

### **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 [1]. 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 [2]. 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 [3].

Основными компонентами лигноцеллюлозной биомассы являются целлюлоза, гемицеллюлоза и лигнин [4]. Последний содержит в своей структуре полиароматические фрагменты, связанные между собой эфирными и углеродными связями [5]. 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 [6]. Химический состав бионефти представлен производными фенола, ароматическими соединениями, карбоновыми кислотами, альдегидами, спиртами, фуранами [7]. 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 [8]. 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 мм<sup>2</sup>/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 [9].

Гидрооблагораживание лигноцеллюлозной бионефти подразумевает использование бифункциональных катализаторов, содержащих гидрирующие и кислотные центры [10]. Активность и селективность таких систем во многом определяются структурой и кислотностью носителей, в качестве которых чаще всего используют цеолиты [11]. Катализаторы на их основе, как правило, характеризуются высокой кислотностью, что может приводить к образованию продуктов крекинга и снижению селективности по целевым фракциям [12]. 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 [13]. 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**

Целью настоящей работы является 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 влагоемкости, 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.

В работе 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  $25^\circ$  до  $140^\circ$ . 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 для определения текстурных характеристик; термопрограммируемая десорбция аммиака для определения концентрации и силы кислотных центров; термопрограммируемое восстановление водородом для оценки особенностей взаимодействия активной фазы с носителем; энергодисперсионная рентгенофлуоресцентная спектрометрия для определения элементного состава; просвечивающая электронная микроскопия для изучения морфологии поверхности носителей и размерных характеристик частиц активного компонента катализаторов; инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье для изучения химии поверхности носителей; инфракрасная спектроскопия адсорбированного пиридина для исследования природы и силы кислотных центров; измерение краевого угла смачивания для определения степени гидрофобизации поверхности носителей; термогравиметрический анализ для исследования термической стабильности образцов носителей. 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**

На защиту выносятся следующие положения:

- 1) Применение ультразвукового воздействия и СВЧ-излучения способствует формированию высокодисперсных наночастиц Ru, Pt и Ni, локализованных преимущественно во внутренней полости нанотрубок галлуазита;
- 2) Кислотное dealюминирование нанотрубок галлуазита приводит к увеличению диаметра его внутренней полости, удельной площади поверхности и кислотности за счет образования дефектов в структуре. Повышенная кислотность dealюминированного 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 галлуазита 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.

# ГЛАВА 1

## ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ<sup>1</sup>

### 1.1 Виды биотоплива: классификация и характеристика

В последние десятилетия в мировой экономике проявились две проблемы, имеющие прямое отношение к энергетике: (1) рост дефицита энергоресурсов и (2) изменение климата [14]. Очевидная превентивная мера – частичная или полная замена ископаемых топлив на возобновляемое сырье. Наиболее распространенные виды биотоплива (биодизель, биоэтанол, биогаз и биоводород) производятся из органической биомассы и лигноцеллюлозного сырья [15]. В зависимости от природы исходного сырья биотопливо подразделяется на три поколения.

К биотопливу первого поколения относятся продукты переработки пищевой биомассы – биоэтанол и биодизель, коммерческое производство которых в мировом масштабе оценивается в 50 млн т в год [16]. Биотопливо второго поколения производится из непищевой биомассы, такой как древесина, рисовая шелуха, льняное семя или отходы пищевой промышленности [17,18]. К биотопливу третьего поколения относятся продукты переработки микроводорослей [19].

Биоэтанол (БЭ) первого поколения получают путем ферментативного брожения сахаросодержащего сырья и крахмалосодержащих культур [20]. Очищенный БЭ можно использовать в качестве моторного топлива путем добавления в бензин. Смесь бензина и БЭ с содержанием последнего в количестве 10 об. % известна под маркой E10 [21]. Кроме того, БЭ можно использовать в качестве сырья для получения высокооктанового оксигената – этилтретбутилового эфира [22]. Несмотря на достигнутые успехи в производстве БЭ первого поколения, его коммерциализация все еще сталкивается с рядом ограничений [23]. Производство БЭ из пищевого сырья ставит серьезный вопрос об использовании

---

<sup>1</sup> При работе над данным разделом диссертации использованы материалы следующей публикации автора, в которой, согласно Постановлению о присуждении ученой степени ВАК и Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: 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. (переводная версия: G.O. Zasypalov, V.D. Stytsenko, A.P. Glotov et al. Hydrotreating of lignocellulosic bio-oil (a Review) // Pet. Chem., – 2023. –V. 63. – № 6. – P. 1143-1169).

земель, пригодных для производства биоэнергетических культур [24]. Анализ продовольственного и энергетического рынка показывает, что растущий спрос на БЭ и, соответственно, повышение его производства из пищевого сырья вносит вклад в повышение цен на продовольствие в размере 10–25 % [25]. Поэтому предпочтительнее производить БЭ второго поколения, используя в качестве сырья непищевую биомассу [25], либо путем традиционной каталитической гидратации этилена [26].

Биодизель (БД) первого поколения получают из животных жиров и растительных масел методом переэтерификации с метанолом (этанолом) [27]. В состав усредненного БД из пищевого сырья входят углеводороды, полученные путем исчерпывающего гидрирования сложных эфиров жирных кислот (C12-C18). Подобно БЭ, БД может применяться как в смеси с традиционным дизельным топливом (содержание БД 5, 7, 10 и 20 об. % – соответственно марки B5-B7-B10-B20), так и в чистом виде (B100), однако в этом случае, как и для биоэтанола, необходимы конструктивные изменения двигателя и системы подачи топлива [28]. Чтобы чистый БД и его смеси могли конкурировать с традиционным дизельным топливом, они должны соответствовать общепринятым стандартам – ASTM D6751 (или EN 14214) [29]. В таблице 1 представлено сравнение физико-химических свойств традиционного дизельного топлива и БД.

Таблица 1 – Физико-химические свойства нефтяного дизельного топлива и биодизеля [30]

Физико-химические свойства	Дизельное топливо	Биодизель
Плотность при 15 °С, кг/м <sup>3</sup>	838-872	852-922
Кинематическая вязкость при 40 °С, мм <sup>2</sup> /с	2-3	4-4.5
Температура вспышки, °С	50-98	70-241
Температура помутнения, °С	-17-(-8)	-5-6
Температура застывания, °С	-36-(-30)	-20-(-15)
Цетановое число, ед.	40-45	45-50
Теплота сгорания, МДж/кг	45	34
Средняя молекулярная масса, г/моль	170	293
Содержание углерода, мас. %	86,8	76,2
Содержание водорода, мас. %	13,2	12,6
Содержание кислорода, мас. %	-	11,2
Н/С	1,85	1,98
О/С	-	0,11

Биотопливо второго поколения получают путем переработки непригодных для пищевых видов сырья (биомасса древесины, пищевые и сельскохозяйственные отходы, отработанные жиры, растительные масла и т. д.) [31]. Производство биотоплив второго поколения не конкурирует с пищевым сектором экономики, а для выращивания сырья не требуется использование пахотных земель, техники и удобрений. Более того, производство биотоплива второго поколения из пшеничной соломы, лиственных или хвойных пород деревьев характеризуется более высоким выходом, чем производство биотоплива первого поколения, поскольку в энергию преобразуется всё растение, а не его части [32,33].

Перспективной технологией, которая позволяет переработать лигноцеллюлозную биомассу в биотопливо, является процесс пиролиза [34],

который протекает в условиях повышенных температур в отсутствие кислорода. Основными продуктами пиролиза биомассы являются пиролизный газ, бионефть и твердый остаток – биоуголь. Выход продуктов пиролиза зависит от типа сырья и условий проведения процесса. Наиболее ценным продуктом мгновенного пиролиза лигноцеллюлозной биомассы является бионефть, выход которой достигает 60-75 мас. % [35]. Бионефть, полученная из растительного сырья, является экологически чистым сырьем для производства моторных топлив, практически не содержащих серо- и азотосодержащих соединений [36]. Однако бионефть, полученная при пиролизе лигноцеллюлозной биомассы имеет ряд критических недостатков, связанных с высоким (35-40 мас. %) содержанием кислорода [37], высокой вязкостью и кислотностью, склонностью к полимеризации и низкой теплотворной способностью (Таблица 2). Ввиду этого использование бионефти в качестве компонента моторных топлив ограничивается, однако после каталитического гидрооблагораживания, в частности ГДО, качество продукта существенно улучшается. В таблице 2 представлена сравнительная характеристика топлив, полученных путем переработки минерального и растительного сырья. Важно отметить, что в отсутствие соединений серы и азота при гидрооблагораживании бионефти можно использовать катализаторы, чувствительные к каталитическим ядам [38].

Таблица 2 – Физико-химические свойства биотоплива и традиционных топливных фракций [39,40]

Показатель	Ископаемое		Растительное	
	Вакуумный газойль	Дизельное топливо	Бионефть	Бионефть после ГДО
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	936-937	880	1050-1250	930
Динамическая вязкость при 50 °С, сСт	180	2,71	40-100	1-5
pH	-	-	2,8-3,8	5,8
Теплота сгорания, МДж/кг	40	38	16-19	42-45
Содержание воды, мас. %	0,1	-	15-30	1,5
Содержание S, мас. %	0,59-0,67	< 0,001	< 0,05	< 0,005
Содержание N, мас. %	0,33-0,34	-	< 0,4	-
Содержание O, мас. %	1	-	28-40	< 5
H/C	1,6	1,85	0,9-1,5	1,3-2,0
O/C	< 0,01	-	0,3-0,5	< 0,1

Экономическая целесообразность переработки лигноцеллюлозного сырья продемонстрирована на примере технологии ИН<sup>2</sup> компании CRI Catalyst Company. Оценка показала, что себестоимость топливных фракций, полученных из лигноцеллюлозной биомассы, находится на уровне 0,53 \$/л, в то время как цена на традиционные бензин и дизель без учета налоговых издержек и затрат на логистику и маркетинг составила 0,76 и 0,82 \$/л соответственно [41]. Кроме того, затраты на производство дистиллятных фракций путем гидрооблагораживания лигноцеллюлозного сырья могут быть снижены путем интеграции с заводом, обладающим развитой технологической инфраструктурой (бумажная фабрика или НПЗ) [42].

Третье поколение биотоплива получают путем переработки биомассы водорослей. Водоросли обладают рядом преимуществ, таких как: экологичность, высокое содержание жиров, способность расти как в искусственной, так и в

естественной среде [43]. Для выращивания водорослей достаточно наличия хорошего освещения, небольшого, по сравнению с биомассой первого и второго поколений, пространства, углекислого газа и других (неорганических) питательных веществ [44].

Пиролиз был признан наиболее эффективной технологией производства биотоплива третьего поколения благодаря своему достаточно простому технологическому оформлению и разнообразию получаемых продуктов [45]. Бионефть, полученная при пиролизе биомассы водорослей, схожа по свойствам с пиролизной бионефтью, полученной из древесины. Она характеризуется высоким содержанием кислорода и, следовательно, низкой теплотворной способностью, высокой вязкостью и кислотностью [46]. Все вышеперечисленные свойства ограничивают применение бионефти третьего поколения в двигателях внутреннего сгорания, что обуславливает необходимость проведения дополнительного гидрооблагораживания. Кроме того, необходимо учитывать высокое содержание азота (10 мас. %) в бионефти, полученной при пиролизе биомассы водорослей, так как азотосодержащие соединения являются каталитическими ядами (Таблица 3) [38].

Таблица 3 – Физико-химические свойства пиролизной бионефти, полученной из биомассы водорослей и лигноцеллюлозной биомассы [47]

Показатель	Бионефть из лигноцеллюлозной биомассы	Бионефть из биомассы микроводорослей
Содержание углерода, мас. %	56,40	62,07
Содержание водорода, мас. %	6,20	8,76
Содержание кислорода, мас. %	37,30	11,24
Содержание азота, мас. %	0,10	9,74
Плотность, кг/дм <sup>3</sup>	1,20	1,06
Динамическая вязкость при 40 °С, сП	40-200	100
Теплота сгорания, МДж/кг	19	27

Рынок продукции, произведенной из водорослей в 2023 году, составил 4.9 миллиарда долларов. Экономическая оценка на 2024 год дает прогноз в 5,3 миллиарда долларов, а дальнейший рост составит 6,4% ежегодно и к 2028 может вырасти до 7,3 миллиардов долларов. Как зарождающаяся технология, биозаводы по переработке водорослей все еще коммерчески неосуществимы, поскольку их экономика не может базироваться исключительно на производстве липидов [48]. Вместо этого потребуется производить широкий ассортимент продуктов из водорослей с добавленной стоимостью, которые дополняют липиды и сделают водоросли прибыльными. Для выхода на производственные мощности необходимо создавать масштабные фермы по выращиванию водорослей и инфраструктуру их переработки, которые на данный момент отсутствуют.

## 1.2 Бионефть: способы получения и промышленные технологии

На сегодняшний день можно выделить три основных технологических подхода к переработке биомассы: химический, биохимический и термохимический [28]. Химическая конверсия биомассы подразумевает, в основном, метод переэтерификации и применяется для переработки масленичных культур [49] или микроводорослей [50], поэтому не подходит для получения биотоплива второго поколения. Биохимический способ переработки очень избирателен и позволяет с высокими выходами получать БЭ, биобутанол, БД и другие биоэнергетические продукты [51]. Разработано более 60 различных процессов биохимической переработки растительного сырья, однако, в промышленном масштабе реализованы только около 10 из них [52]. Кроме того, для переработки с использованием биохимических методов подходят лишь углеводные фракции растительного сырья, что не позволяет полностью переработать лигноцеллюлозную биомассу [53]. Термохимическая конверсия биомассы характеризуется меньшей избирательностью, ввиду протекания вторичных реакций крекинга и уплотнения, которые удается свести к минимуму подбором условий процесса [52]. Однако, в отличие от других методов, термохимическая конверсия не требует предварительной обработки сырья и присутствия катализаторов [53]. Таким образом, использование термохимических методов конверсии лигноцеллюлозного сырья является более эффективным, чем другие существующие способы.

Среди термохимических способов переработки биомассы выделяют высокотемпературные ( $>300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) – сжигание, пиролиз и газификацию [28] и низкотемпературные ( $<300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) – торрефикацию и гидротермальное сжижение [54]. Прямое сжигание является наиболее простым и потому самым распространенным способом использования биомассы, однако эффективность его низка, а КПД не превышает 15-20% [55]. Газификация биомассы считается более эффективной технологией и позволяет получать синтез-газ, который находит широкое применение в промышленности. Однако газификация требует высоких температур (800-1300  $^{\circ}\text{C}$ ) и более сложного технологического оформления [56].

Процесс торрефикации, направленный на получение высококачественных твердых продуктов из биомассы, проводится при температуре 200-300 °С и атмосферном давлении. При торрефикации удается избавиться от таких недостатков биомассы, как неоднородность, низкая насыпная плотность, гигроскопичность и волокнистость [57,58]. Однако этот метод характеризуется низким выходом жидких топлив и индивидуальных мономеров.

Гидротермальное сжижение позволяет получить жидкий продукт с относительно низким содержанием кислорода (10 мас. %) и высокой теплотворной способностью (30-35 МДж/кг), однако требует высоких давлений (до 35 МПа), что делает процесс металлоемким [59]. Бионефть, полученная гидротермальным сжижением, не может быть использована в качестве топлива, ввиду высокой вязкости и кислотности [60], поэтому требует применения последующей высокотемпературной переработки (каталитический крекинг, ГДО) [59].

Пиролиз является наиболее универсальной, эффективной и дешевой технологией переработки биомассы. Главными преимуществами пиролиза являются относительно мягкие условия – атмосферное давление и умеренные температуры (400-600 °С), а также высокий выход целевого продукта – бионефти, который может достигать 75 мас. % в зависимости от технологического и аппаратного исполнения процесса [61]. С химической точки зрения пиролиз биомассы представляет собой совокупность реакций деполимеризации, декарбонилирования и декарбоксилирования, протекающих при повышенной температуре в отсутствие кислорода [35]. Состав бионефти зависит от типа используемого сырья и представляет собой продукты дефрагментации целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина [62]. Состав и выход продуктов пиролиза зависит от типа и размера частиц сырья, а также от технологических параметров процесса, таких как температура, скорость нагрева и время пребывания сырья в реакционной зоне [63].

Современные процессы пиролиза можно разделить по времени контакта на медленный/обычный (от минут до нескольких часов), быстрый (1-3 с) и мгновенный/флэш-пиролиз (<1 с) [64]. Малое время контакта флэш-пиролиза

позволяет подавить нежелательные вторичные реакции разложения образовавшейся смолы до газа и биоугля. Влияние времени контакта на выход продуктов прослеживается при сравнении медленного и мгновенного пиролиза (Таблица 4).

Таблица 4 – Сравнительная характеристика медленного и мгновенного пиролиза сосновой щепы [64,65]

Показатели процесса	Медленный пиролиз	Мгновенный пиролиз
Температура, °С	350	500
Скорость нагрева сырья, °С/мин	0,1-10	10-100
Время контакта	1-120 мин	0,5-1 с
Размер частиц, мм	1-2	1-2
Выход газа, мас. %	> 21	8
Выход бионефти, мас. %	< 31	75
Выход биоугля, мас. %	48	17

Согласно таблице 4, высокопроизводительный мгновенный пиролиз обеспечивает повышенный выход бионефти. Помимо времени контакта важную роль играет скорость нагрева мелких частиц сырья, имеющих низкую теплопроводность, до заданной температуры. Исследования показали, что оптимальный размер частиц сырья составляет 1-2 мм [66].

Конечная температура нагрева сырья является определяющим фактором процесса пиролиза. Поскольку разложение гемицеллюлозы происходит в диапазоне температур 200-260 °С, целлюлозы – при 240-350 °С, а лигнина при 280-500 °С, температуру процесса подбирают в зависимости от содержания в сырье лигнина [67]. Пониженные температуры пиролиза способствуют образованию биоугля, а высокие – реакциям крекинга и повышенному выходу газа. Таким образом, для достижения максимального выхода бионефти оптимальную

температуру пиролиза устанавливают для каждого типа сырья и в случае флэш-пиролиза она составляет 400-600 °С [68].

В различных вариантах технологического оформления процесса существует общая последовательность стадий пиролиза. Сырье поступает в реактор, где подвергается дефрагментации при повышенной температуре в отсутствие кислорода, после чего реакционная масса поступает в секцию разделения. При охлаждении часть реакционной массы конденсируется, после чего жидкая часть (бионефть) отделяется от пиролизного газа и твердого остатка (биоугля). На рисунках 1-2 показаны основные типы реакторов пиролиза, а также различные способы получения лигноцеллюлозной бионефти.

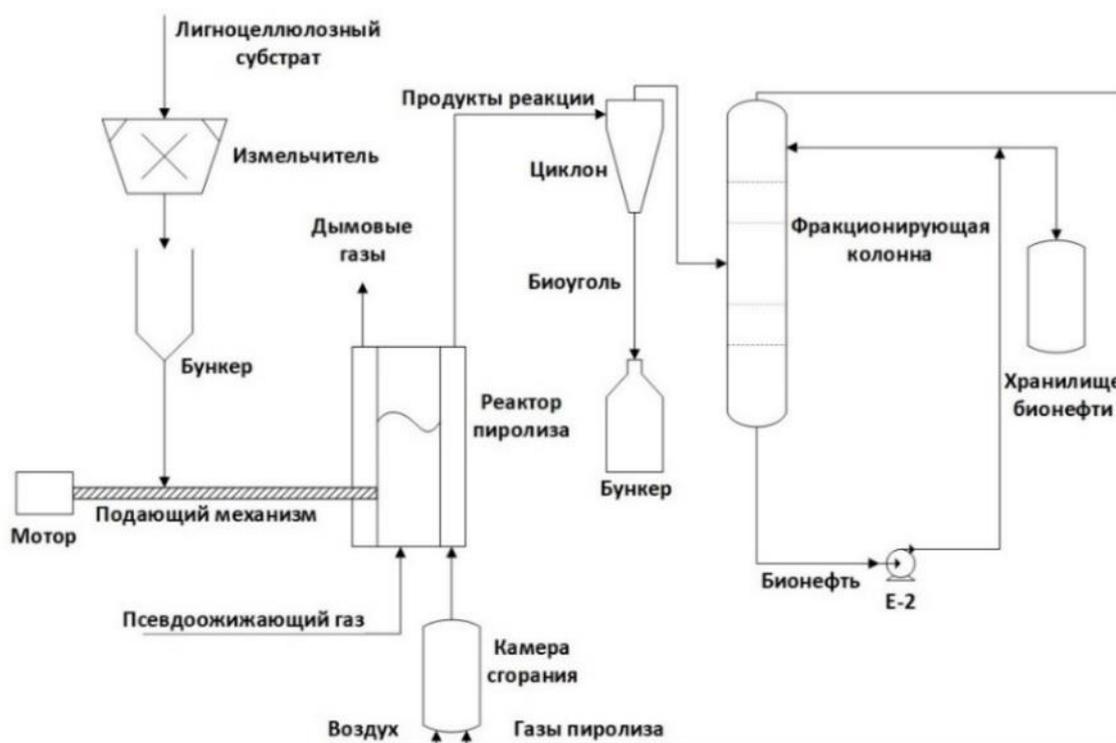


Рисунок 1 – Технологическое оформление пиролиза лигноцеллюлозного сырья в реакторе с псевдоожиженным слоем [46]

Одним из наиболее распространенных вариантов технологического оформления процесса пиролиза является проведение его в реакторе с кипящим слоем. Такие реакторы отличаются хорошим тепло- и массопереносом, что обеспечивает изотермичность слоя реакционной массы [46]. Принципиальная технологическая схема пиролиза биомассы в кипящем слое представлена на

рисунке 2. Недостатком таких реакторов является узкий диапазон времени контакта, однако путем подбора размера частиц и скорости потока газа этот диапазон можно расширить до 0,5-2 с. Одним из серьезных недостатков кипящего слоя является накопление крупных частиц полукокса в верхнем слое. Полукокс может выступать в качестве катализатора побочных процессов крекинга, что приводит к повышению выхода газа. Точно подобранный гранулометрический состав сырья помогает решить эту проблему, однако повышает себестоимость сырья, поэтому в конструкции реактора пиролиза должна быть предусмотрена возможность удаления частиц полукокса из верхнего барботажного слоя.

Еще одной модификацией процесса пиролиза в кипящем слое является использование реактора с коническим фонтанирующим слоем [69]. Принципиальная технологическая схема пиролиза в кипящем слое представлена на рисунке 2.

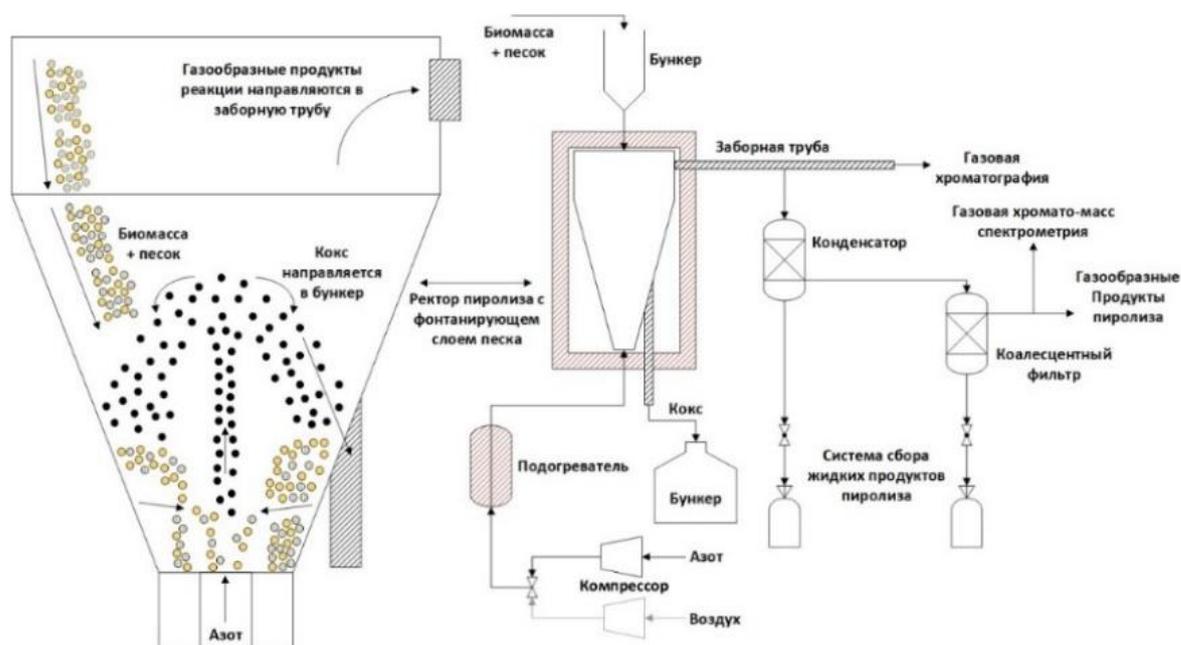


Рисунок 2 – Технологическое оформление пиролиза лигноцеллюлозного сырья в реакторе с коническим фонтанирующим слоем [69]

Преимуществом данной технологии является обеспечение циклического движения частиц с широким распределением по размерам, что позволяет избежать их слипания и накопления в виде полукокса. Кроме того, габариты конструкции реактора меньше, чем для других реакторов с кипящим слоем при такой же

производительности, что сокращает капитальные затраты. Использование перспективной технологии реактора CSBR при флэш-пиролизе позволяет получать высокий выход бионефти (71-75 мас. %).

В Университете Twente (Нидерланды) совместно с компанией Biomass Technology Group B.V. разработан вариант абляционного пиролиза с применением конусного реактора [70]. Преимуществом этой технологии является стабильный выход бионефти порядка 70 мас. % и отсутствие газа-носителя, что упрощает разделение продуктов. Однако сложность масштабирования технологии BTG затрудняет промышленную реализацию процесса.

Существуют и другие потенциальные варианты термохимической конверсии биомассы, например с использованием шнекового реактора, а также микроволновый, солнечный, вакуумный или плазменный пиролиз [70–73]. Однако на сегодняшний день они находятся на стадии лабораторных испытаний, либо не позволяют получать бионефть с такими же высокими выходами, как вышеперечисленные методы. В таблице 5 представлены основные параметры пиролиза биомассы в зависимости от типа сырья и технологического оформления процесса. Из приведенных данных видно, что наибольшие выходы бионефти достигаются при использовании быстрого и флэш-пиролиза.

Таблица 5 – Характеристика способов пиролиза растительного сырья

Тип сырья	Тип пиролиза	Тип реактора	T, °C	Выход бионефти, мас. %	Ссылка
Опилки мебельного производства	Быстрый пиролиз	Псевдоожиженный слой	450	65	[74]
Сосновые опилки	Флэш-пиролиз	Конический фонтанирующий слой	500	75	[65]
Сосновые опилки	Быстрый пиролиз	Шнековый	450	50	[75]
Гранулы хвойных и лиственных деревьев	Медленный пиролиз	Трубчатый вакуумный	450	55	[76]
Древесные опилки	Быстрый пиролиз	Циклонный	650	74	[76]
Древесные отходы	Быстрый пиролиз	Циркулирующий псевдоожиженный слой	500	40	[77]
Картофельная кожура	Медленный пиролиз	Неподвижный слой	550	27	[78]
Кукурузные початки/солома	Быстрый пиролиз	Циркулирующий псевдоожиженный слой	650	62	[79]

### 1.3 Состав бионефти и основные способы ее переработки

Среди всех видов возобновляемого растительного сырья лигноцеллюлозная биомасса (ЛЦБ) является наиболее востребованной. ЛЦБ не конкурирует с пищевыми культурами в качестве источника для получения топлив и химикатов, способствует снижению выбросов  $\text{CO}_2$  и занимает первое место по запасам среди других источников растительного сырья [80]. Бионефть, полученная при пиролизе ЛЦБ, представляет наибольший интерес, поскольку может быть использована для получения жидких топлив или индивидуальных мономеров [81]. Бионефть – сложная смесь, состоящая более чем из 300 компонентов, в основном – кислородсодержащих соединений. На состав продуктов пиролиза влияет тип исходного сырья и соотношение в нем трех основных компонентов – целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина (Рисунок 3). Из брутто-формул целлюлозных и лигниновых компонентов лигноцеллюлозного сырья, соответственно  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$  и  $\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{O}_{11}$ , очевидно их существенное различие по составу: первые гораздо богаче водородом и кислородом ( $\text{C}/\text{H} = 0,6$  и  $49,4\%$  соответственно), чем лигнин ( $\text{C}/\text{H} = 0,9$  и  $30,3\%$  соответственно). Более того, целлюлозные и лигниновые компоненты обладают различной стабильностью. Изучение деструкции каждого из этих компонентов позволяет определить общий состав бионефти.

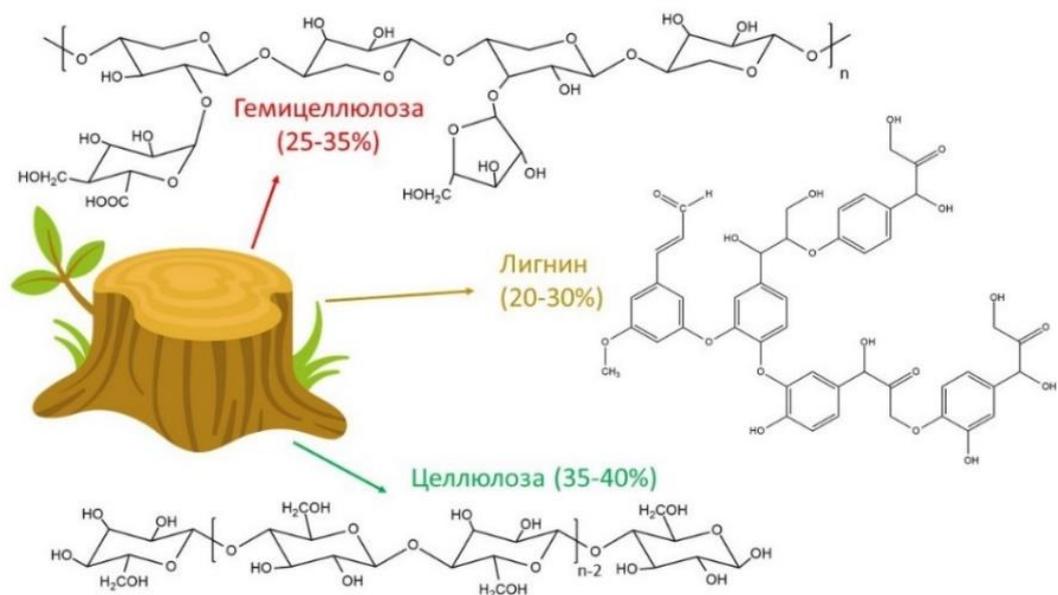


Рисунок 3 – Основные компоненты лигноцеллюлозной биомассы

Термическую деструкцию целлюлозы можно описать двумя процессами: постепенной дефрагментацией и обугливанием с частичной газификацией при более высоких температурах [82]. Сначала целлюлоза разлагается до глюкозы, при дегидратации которой образуется левоглюкозан, претерпевающий ряд химических превращений (Рисунок 4). Конечными продуктами пиролиза целлюлозы являются левоглюкозан, фуран, фурфурол, уксусная кислота, ацетон и другие соединения [83].

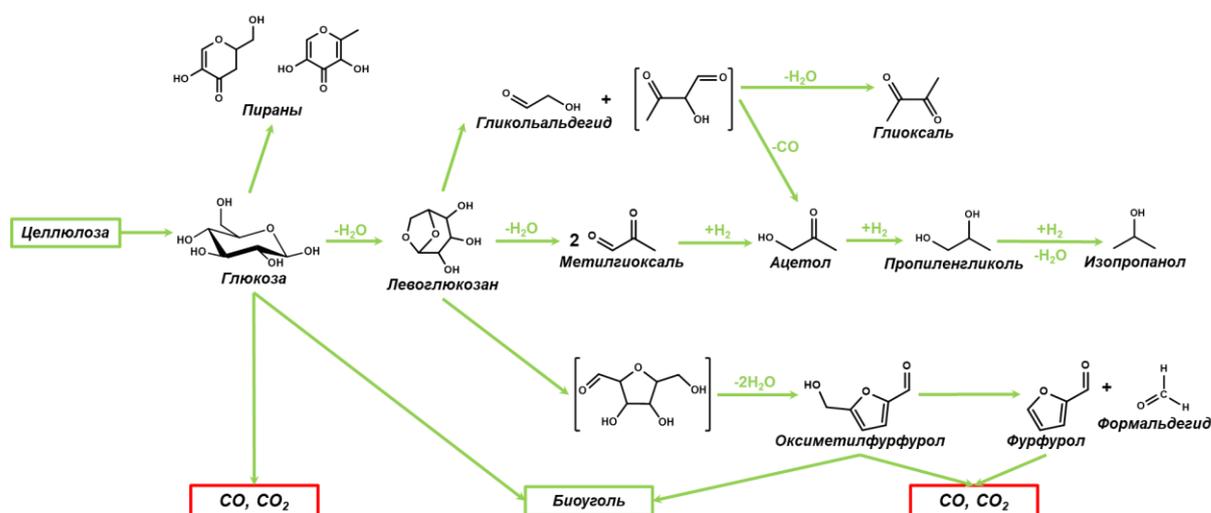


Рисунок 4 – Реакции, лежащие в основе пиролиза целлюлозы

Гемицеллюлоза разлагается при более низкой температуре, чем целлюлоза и отличается от нее меньшей молекулярной массой и разветвленным строением. Основной компонент гемицеллюлозы – ксилан, который разлагается с образованием таких продуктов, как вода, метанол, муравьиная, уксусная и пропионовая кислоты, гидрокси-1-пропанон, гидрокси-1-бутанон и фурфурол [84].

Наиболее стабильным компонентом ЛЦБ является лигнин, в котором мономерные звенья соединены как эфирными, так и прочными С–С связями. Структура лигнина состоит из трех основных звеньев замещенных фенолов: синапилового, кониферилового и п-кумарилового спиртов, как показано на рисунке 5. Основными продуктами дефрагментации лигнина в процессе пиролиза биомассы являются сирингол, гваякол, пирокатехин, п-крезол, фенол и их производные. Из проанализированных классов соединений наиболее распространены фенолы, на их долю приходится более 50 мас. % [35,85]. J. Kibet и

др. установили, что бензол, стирол и п-ксилол также образуются в значительных количествах в условиях флэш-пиролиза в диапазоне температур от 200 до 900 °С [86].

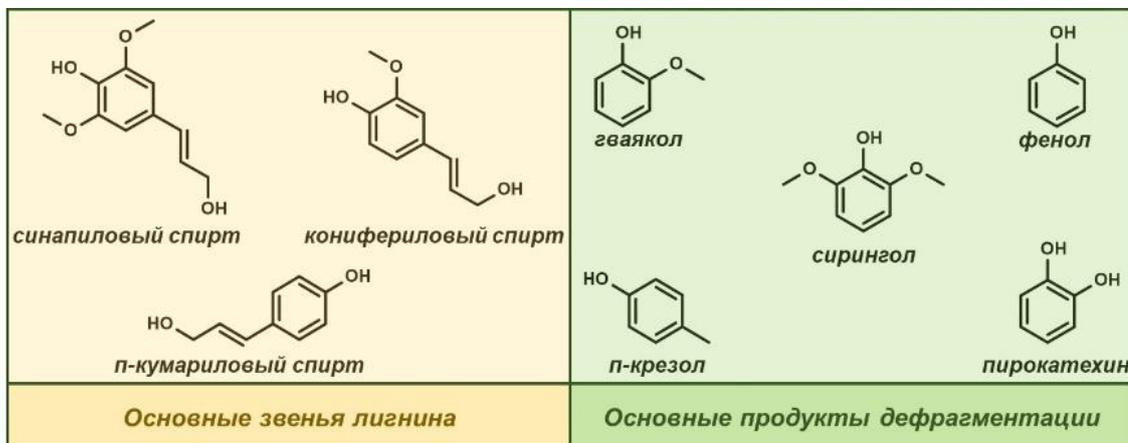


Рисунок 5 – Основные структурные звенья и продукты дефрагментации лигнина

Важно отметить, что лигнин является крупнейшим источником ароматических соединений на Земле и вторым по распространенности после целлюлозы возобновляемым источником углерода. Помимо его традиционного использования в производстве ПАВ, стабилизаторов и эпоксидных смол, актуальным становится его использование для получения индивидуальных ароматических соединений и компонентов автомобильных и реактивных топлив.

Таким образом, при деполимеризации ЛЦБ основными продуктами являются левоглюкозан и продукты его превращения – фуран и фурфурол, фенольные соединения, представляющие наибольший интерес и низкомолекулярные продукты, содержащиеся в водной фазе – муравьиная, уксусная и пропионовые кислоты, ацетон и другие альдегиды и кетоны [35]. Отметим, что в бионефти содержится сравнительно мало углеводородов, а преобладающими классами являются фенолы, спирты и кислоты. Повышенное содержание кислорода в бионефти (до 40 мас. %) обуславливает её высокую вязкость (6,2-7,0 мм<sup>2</sup>/с), термическую и химическую нестабильность, высокую кислотность (рН = 2-3) и низкую теплоту сгорания (20 МДж/кг).

Области применения бионефти включают переработку в светлые продукты в процессах каталитического крекинга [87,88] гидроочистки [89], гидрирования в

водной среде [90] или получение индивидуальных веществ с высокой добавленной стоимостью.

Рассмотрим вопрос переработки кислородсодержащих компонентов бионефти в облагороженные продукты ГДО, что позволяет решить проблемы использования бионефти [70,91], поскольку образующиеся циклогексан, циклогексанол, фенол, бензол, толуол и др. могут быть компонентами топлив, а также сырьем для получения полиэтилентерефталата, капрона, нейлона и др. крупнотоннажных продуктов нефтехимического синтеза [75]. Технологическая схема промышленной реализации процесса переработки биомассы в топливные фракции включает блоки мгновенного пиролиза (описан выше) биомассы и ГДО полученной бионефти (Рисунок 6) [40].

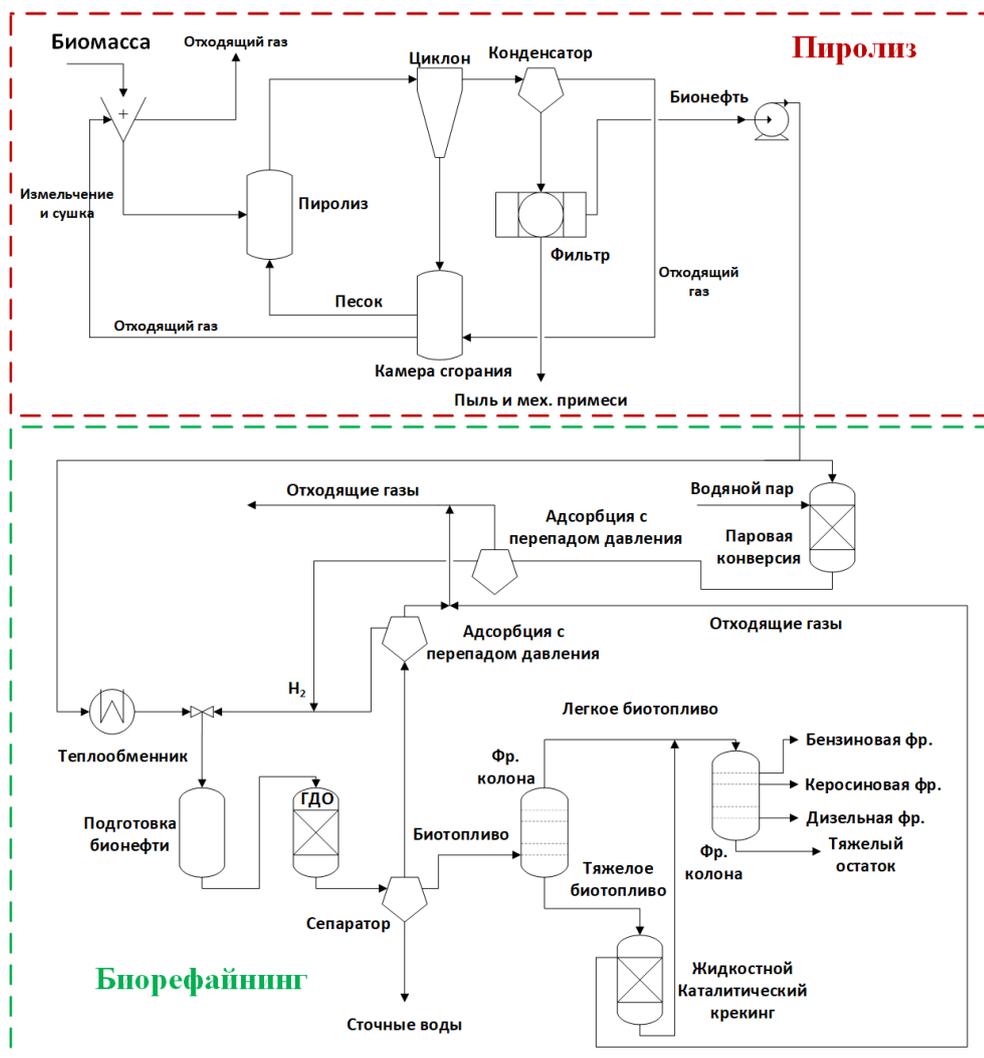


Рисунок 6 – Технологическое оформление процесса комплексной переработки лигноцеллюлозной биомассы в компоненты топлив

Первым этапом переработки бионефти является предварительная ГДО сложных эфиров и кислот при температурах 200-300 °С, что упрощает дальнейшую переработку и транспортировку бионефти [92]. Затем частично облагороженный продукт подвергают полной ГДО при 250-450 °С, повышенном давлении водорода (7,5-30 МПа) в присутствии гетерогенных катализаторов. После отделения воды продукт поступает в зону ректификации, где разделяется на более узкие фракции – бензин, керосин, дизельное топливо, газойль и тяжелый остаток. В целях увеличения глубины переработки бионефти и извлечения дополнительного количества светлых фракций остаток отправляют на установку гидрокрекинга или каталитического крекинга (FCC) [93].

Перспективной представляется совместная переработка растительного и ископаемого сырья. Такой вариант оформления процесса позволяет проводить переработку бионефти с минимальными капиталовложениями, интегрировав возобновляемое сырье в структуру существующих нефтеперерабатывающих заводов, например, на установках каталитического крекинга с добавлением 2 мас. % бионефти к вакуумному газойлю. Процесс реализуется в обычном режиме при температуре – 450-530 °С, ОСПС – 3-5 ч<sup>-1</sup> [88]. Цеолитный катализатор сохраняет активность, по меньшей мере, в 10 циклах «реакция – регенерация». Однако увеличение добавки бионефти приводит к необратимой дезактивации катализатора FCC за счет поликонденсации фрагментов лигнина и, как следствие, формированию углеродистых отложений на катализаторе.

Подводя итог вышесказанному, можно утверждать, что ГДО является перспективным методом снижения содержания кислорода в лигноцеллюлозной бионефти. Использование ГДО позволяет улучшить такие физико-химические характеристики бионефти, как вязкость и удельная теплота сгорания, снизить кислотность и содержание кислорода. Основной задачей будущих исследований является оптимизация процесса ГДО. Подбор активного, стабильного и одновременно с этим доступного катализатора ГДО позволит эффективно интегрировать продукты переработки целлюлозы и лигнина в существующее производство топлив и химикатов.

## 1.4 Влияние примесей на гидрооблагораживание бионефти

Большое влияние на процесс переработки лигноцеллюлозного сырья оказывает содержание щелочных и щелочноземельных металлов в исходном сырье. Растительная биомасса в той или иной мере содержит нитраты и оксиды кальция, магния, калия, соединения цинка и других металлов [63,83,94]. Cheng Zhu и др. изучали влияние оксидов и катионов кальция и магния на выход продуктов пиролиза целлюлозы [83,84]. Было установлено, что кальций облегчает протекание первичного коксования целлюлозы, а также вторичных реакций с образованием легких оксигенатов (гликолевый альдегид и 2,3-бутандион) и оксидов углерода. Магний обладает меньшим каталитическим действием и способствует протеканию в основном вторичного коксования (Рисунок 7). Отмечено, что с увеличением содержания кальция и магния возрастает выход биоугля, а выход бионефти падает. Таким образом, в случае высокоминерализованного сырья целесообразно производить промывку биомассы водой для удаления природных солей [84].

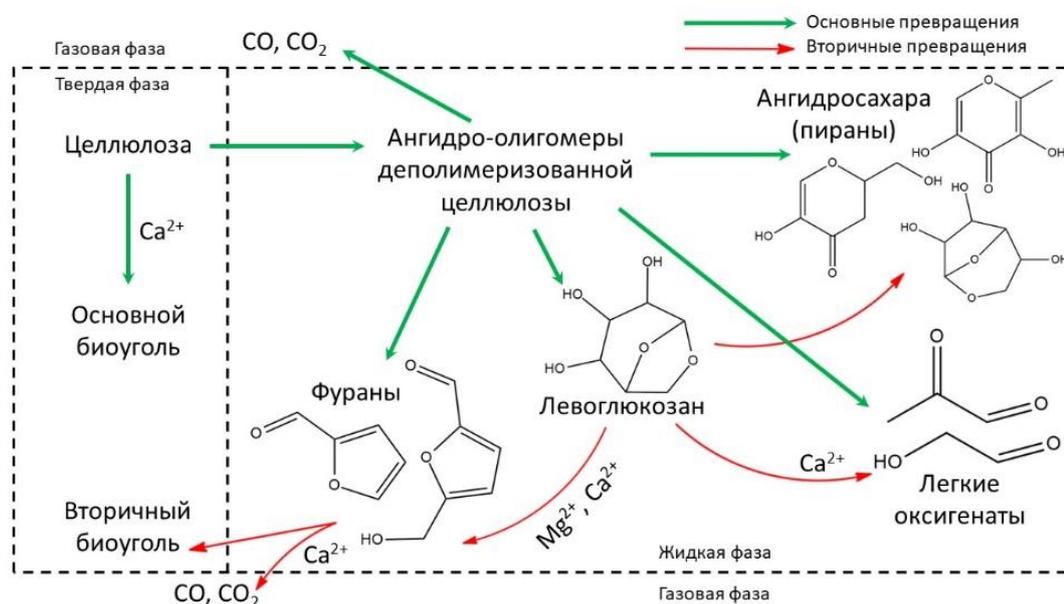


Рисунок 7 – Влияние  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  на протекание пиролиза целлюлозы [83]

Не менее важной проблемой является влияние примесей на протекание ГДО бионефти. Высокая концентрация воды в составе бионефти накладывает ограничения на применяемые традиционные катализаторы гидроочистки, в частности на выбор активной фазы. В случае сульфидных катализаторов вода конкурирует с сероводородом при адсорбции на активных центрах  $\text{MoS}_2$ , сильно

снижая активность таких каталитических систем [95]. Отравление активных центров молекулами воды также наблюдается в катализаторах на основе никеля. Кроме этого, вода способна не только адсорбироваться на активном центре, но и изменять его химическую структуру. Например, Kelun Li. и др. при ГДО анизолана на катализаторах NiP/SiO<sub>2</sub> и NiMoP/SiO<sub>2</sub> обнаружили, что вода, которая образовывалась в качестве побочных продуктов, приводит к окислению NiP с образованием оксидов и фосфатов никеля, которые являются менее активными соединениями по сравнению с фосфидами [96]. О негативном влиянии воды также сообщалось в работе Morensen'a и др [97]. Отмечено, что присутствие воды в составе модельного сырья приводит к дезактивации NiMoS<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> за счет окисления сульфида в сульфат на краю активной фазы MoS<sub>2</sub>. Помимо дезактивации активной фазы катализаторов вода негативно влияет на носитель катализаторов гидроочистки – оксид алюминия, который при воздействии водяного пара при 340-380 °С превращается в бемит, приводя к разрушению носителя.

Азот- и фосфорсодержащие соединения также оказывают негативное влияние на протекание ГДО бионефти, отравляя активные центры. Поэтому определяющими факторами являются природа сырья, из которого была получена бионефть, а также концентрация нежелательных компонентов. Однако в случае бионефти, полученной при переработке древесной биомассы, содержание фосфора гораздо ниже, а его следы не обнаружены [45,98,99].

Таким образом, содержание примесей в составе лигноцеллюлозного сырья оказывает существенное влияние на выбор способа ее переработки, в том числе на подбор эффективного катализатора ГДО.

### **1.5 Катализаторы гидрооблагораживания лигноцеллюлозной бионефти**

Для переработки на действующих нефтеперерабатывающих предприятиях бионефть должна обладать следующими свойствами: низкая кислотность (кислотное число не более 15 мг КОН/кг), высокая теплотворная способность (35-40 МДж/кг), низкое содержание воды (не более 0,1 мас. %) и полное смешение с углеводородными фракциями [2]. Для того, чтобы бионефть соответствовала

предъявляемым требованиям, необходима каталитическая ГДО. Так как ГДО бионефти представляет собой процесс совместного гидрирования, изомеризации, дегидратации и гидрогенолиза кислородсодержащих соединений, то возникает необходимость использовать бифункциональные каталитические системы, содержащие активные металлические центры и кислотный носитель [8,100]. Металлическая активная фаза участвует непосредственно в гидрировании ароматического кольца, а также в насыщении непредельных связей [101]. Кроме того, металлическая фаза способна проявлять активность в процессе деоксигенации путем прямого гидрогенолиза связей С-О [102].

В качестве носителей активной фазы, представленной металлами и их биметаллическими композициями, наибольшее распространение получили оксиды ( $ZrO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ), углерод, цеолиты (ZSM-5, Y, Beta, SAPO-11) и упорядоченные мезопористые материалы типа SBA-15, MCM-41 [8,102,103]. В случае бифункциональных катализаторов носитель выполняет не только функции диспергирования и стабилизации активной фазы, но и непосредственно участвует в катализе за счет наличия кислотных центров Бренстеда и Льюиса (БКЦ и ЛКЦ) [100,104].

Активность и селективность катализаторов ГДО бионефти во многом зависит от трех факторов: (а) природы активной фазы, (б) кислотных свойств, (в) размера и геометрии пор и каналов носителя.

### **1.6 Природа активной фазы катализаторов гидродеоксигенации**

Катализаторы гидрооблагораживания бионефти можно разделить на три типа [105]:

- традиционные сульфидированные системы ( $NiMoS/Al_2O_3$ ,  $CoMoS/Al_2O_3$ ,  $Ni-WMoS/Al_2O_3$  и т.д.);
- катализаторы на основе переходных металлов (Ni, Zn, Cu, Fe, W в т.ч. биметаллические);
- катализаторы на основе благородных металлов (Pt, Pd, Ru, Rh).

Использование сульфидированных катализаторов сопряжено с рядом проблем [106]. Активные центры, расположенные на краях  $\text{MoS}_2$ -фазы, требуют наличия в реакционной среде осерняющего агента, обеспечивающего поддержание каталитической активности, однако при этом загрязняется сырье и конечные продукты. Кроме того, при использовании сульфидированных катализаторов ГДО выделяется  $\text{H}_2\text{S}$ , ингибирующий гидрогенолиз метилфенолов [107], что снижает выход высокооктановых ароматических углеводородов (бензола, толуола, ксилолов). Другой недостаток сульфидированных катализаторов – их быстрая дезактивация коксом [108]. Установлено, что увеличение концентрации воды в реакционной среде снижает скорости образования как продуктов гидрирования, так и деоксигенации [109], что особенно характерно для сульфидной формы катализатора  $\text{Ni-Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [110]. Учитывая изложенное, можно утверждать, что сульфидированные катализаторы не являются оптимальными для процесса ГДО бионефти.

Применение катализаторов на основе переходных металлов ( $\text{Ni}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{W}$ ), в т.ч. биметаллических систем ( $\text{Ni-Mo}$ ,  $\text{Ni-Cu}$ ,  $\text{Co-Mo}$ ,  $\text{N-Fe}$ ), в ГДО лигноцеллюлозного сырья изучено в работах [111,112]. Среди них наиболее распространены никелевые катализаторы, активные в реакциях гидрирования ароматического кольца с высоким выходом циклоалканов [113] и гидрогенолиза C–O-связей в спиртах, а также простых и сложных эфирах [114].

На рисунке 8 показан предполагаемый механизм реакции ГДО фенола на катализаторе  $\text{Ni}/\text{ZrO}_2$ . На первой стадии происходит гетеролитическая диссоциация связи O–H в молекуле фенола, сопровождающаяся образованием реакционноспособного феноксид-иона  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$  [115,116]. Одновременно протекает гидрирование ароматического кольца за счет адсорбированного водорода на поверхности наночастиц никеля [117]. В случае фенола гидрирование идет через стадию образования циклогексанона, который быстро превращается в циклогексанол и практически отсутствует в продуктах реакции (максимальный выход циклогексанона – 1,7 мас. % [118]). Стадия дезоксигенирования происходит в результате гидрогенолиза, протекающего непосредственно на поверхности

металлического никеля. В результате образуется циклогексен, который быстро гидрируется до конечного продукта ГДО – циклогексана.

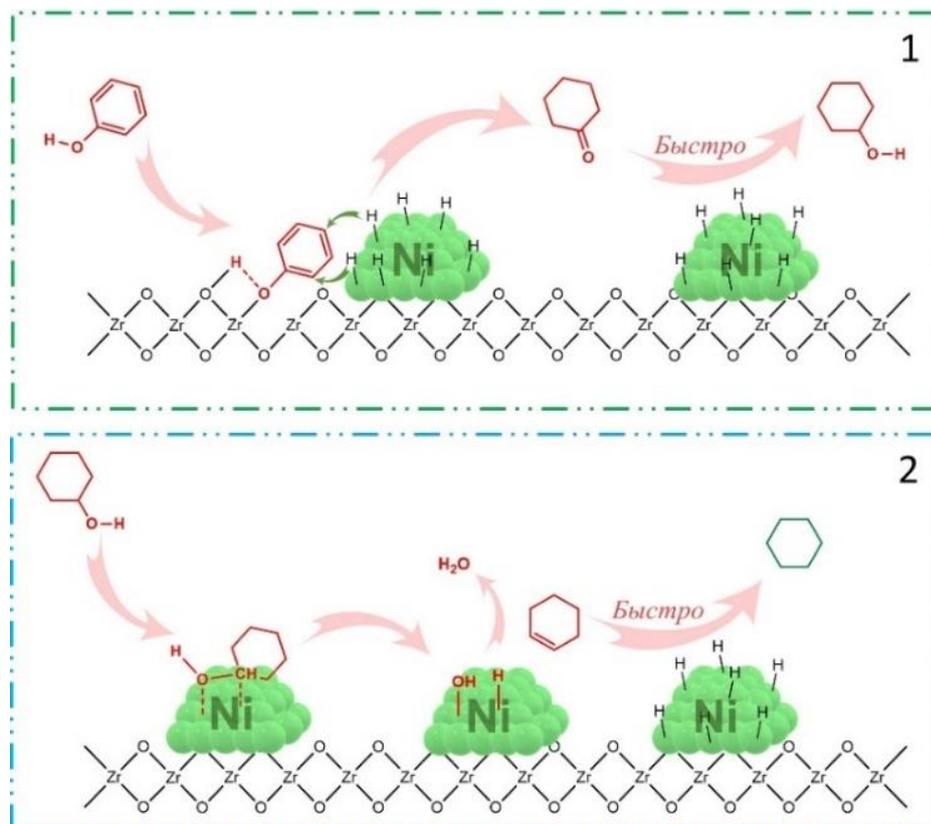


Рисунок 8 – Предполагаемый механизм реакции ГДО фенола на катализаторе Ni/ZrO<sub>2</sub> [118]

В данном случае электрофильность металлического никеля ниже, чем у других металлов, таких как молибден или вольфрам, что приводит к меньшей способности адсорбировать кислородсодержащие группы. Поэтому введение в состав катализатора дополнительных электрофильных компонентов, таких как Cu, Mo, W, Co, Fe, позволяет повысить электрофильность атомов никеля за счет снижения его электронной плотности [119,120]. При этом наиболее эффективны биметаллические каталитические системы Cu-Ni. Согласно зонной теории, металлы IV группы, такие как медь, имеют полностью заполненный d-подуровень, а металлы VIII группы, такие как никель, имеют свободную d-орбиталь. Замещение атомов никеля на медь в кристаллической решетке приводит к увеличению степени заполнения d-орбиталей, что приводит к снижению концентрации адсорбированного водорода и увеличению селективности процесса ГДО [121,122]. Q. Guo и др. [123] установили, что замещение 40 мас. % Ni на Cu обеспечивает

максимальную эффективность при ГДО компонентов бионефти, полученной при пиролизе; однако, дальнейшее увеличение содержания меди приводит к недостатку адсорбированного водорода и снижению активности катализатора.

Каталитические системы Ni–Mo, нанесенные на кислотные носители, также рассматриваются как эффективные биметаллические катализаторы ГДО [124]. Сплавы Ni–Mo отличаются повышенной термической стабильностью и устойчивостью к воздействию кислотных компонентов, что позволяет использовать эти каталитические системы для ГДО лигноцеллюлозной бионефти, характеризующейся высокой кислотностью (pH = 4-5) [125]. При умеренных температурах (300-400 °C) Ni–Mo-катализаторы проявляют высокую селективность (до 90%) по насыщенным углеводородам, а при повышенных температурах (>400 °C) преобладает гидрогенолиз связи C–O с сохранением ароматического кольца [126].

Стабильность Ni-содержащих катализаторов ГДО компонентов лигноцеллюлозной бионефти является главной проблемой, ограничивающей их широкое применение. Основные причины дезактивации Ni-содержащих катализаторов – коксование, отравление каталитическими ядами, спекание и выщелачивание активной фазы [127].

Коксообразование обычно связывается с кислотной природой носителя катализатора ГДО, например, в работе [128] в процессе ГДО изо- и дигидроэвгенола на катализаторе Fe-Ni/H-β при 300 °C за 1 ч происходило снижение конверсии в 4 и 2,3 раза соответственно, причем 18% кокса на 99% закрывали поверхность катализатора. Образование кокса и его предшественников (бифенила, антрацена и фенантрена) также наблюдается при повышенной температуре (410 °C) в процессе ГДО анизола на катализаторе с инертным носителем – Ni–Mo/SiO<sub>2</sub> [129].

Кроме этого, отравление активных центров катализаторов может протекать за счет адсорбции на их поверхности каталитических ядов. При ГДО лигноцеллюлозной бионефти каталитическими ядами могут быть исходные реагенты, промежуточные продукты и примеси. Например, вода, образующаяся в

процессе ГДО, имеет склонность к конкуренции в адсорбции с компонентами сырья на активных центрах катализатора. Показано, что при ГДО анизола на  $\text{NiP/SiO}_2$  и  $\text{NiMoP/SiO}_2$ , вода приводит к окислению NiP до оксида никеля, который менее активен, чем фосфид [96].

Важной проблемой является также склонность к спеканию активной фазы Ni-содержащих катализаторов, усиливающаяся с ростом температуры. Argyle M. и др. [130] установили, что при ГДО о-крезола на катализаторе  $\text{Ni/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  происходило спекание никеля с укрупнением кристаллитов от 3,8 до 36 нм.

Известно, что в процессе ГДО лигноцеллюлозной бионефти возможно выщелачивание активной фазы Ni-содержащих катализаторов. В работе Zhao C. и др. [131] в процессе ГДО фенола обнаружено выщелачивание никеля в катализаторе  $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3\text{-ZSM-5}$  при температуре 200 °C и давлении водорода 5 МПа, что привело к снижению селективности по УВ с 70% до 25%. Dickinson J. и др. наблюдали выщелачивание алюминия, наряду с ростом кристаллитов никеля в катализаторе  $\text{Ni/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , что приводило к сильному снижению активности и степени деоксигенации в ходе ГДО о-крезола [132].

Катализаторы на основе благородных металлов, таких как Pt, Pd, Rh, Ru и Ir, проявляют высокую активность в ГДО лигноцеллюлозного сырья [133–135]. В отличие от традиционных сульфидированных систем, для этих катализаторов не требуются сульфидирующие агенты; при этом возможна реализация жидкофазного процесса в более мягких условиях [136]. Каталитические системы на основе благородных металлов отличаются также повышенной дисперсностью активной фазы и стабильностью к выщелачиванию кислотными компонентами бионефти [137,138]. Все вышперечисленные факторы, влияющие на стабильность катализаторов ГДО, также применимы к системам на основе благородных металлов, однако они проявляют большую устойчивость и активность в условиях данного процесса.

J. Wildschut и др. сравнили активность сульфидированных NiMo- и CoMo-катализаторов с системами на основе благородных металлов – Pt/C, Pd/C, Ru/C, Ru/TiO<sub>2</sub> и Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в условиях: 350 °C, 20 МПа, 4 ч [139]. Выход жидких

органических продуктов варьировался от 25 до 67 мас. % и был максимальным в присутствии Ru/TiO<sub>2</sub>. Содержание кислорода было максимальным (11 мас. %) для сульфидированного NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора и минимальным (6 мас. %) для системы Ru/C. Последний был более привлекательным, поскольку при использовании Ru/C достигался минимальный выход продуктов газификации (6 мас. %). К сожалению, общий недостаток всех каталитических систем на основе благородных металлов – их высокая стоимость.

Среди катализаторов на основе благородных металлов наиболее часто используются моно- и биметаллические системы, в состав которых входит палладий и платина [140–142], обладающие высокой гидрирующей активностью. ГДО фенольных компонентов бионефти на металлах группы платины протекает преимущественно по пути насыщения ароматического кольца и гидрогенолиза связей С-О. Применение кислотных носителей, таких как Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, алюмосиликаты или цеолиты, позволяет получать бифункциональный катализатор, проявляющий высокую активность в реакциях деоксигенации [143].

В процессе ГДО лигноцеллюлозного сырья часто используются катализаторы на основе палладия, которые активируют прямое гидрирование ароматического или фуранового кольца, предшествующее разрыву связи С-О [144–147]. Такой маршрут ГДО объясняется не только высокой гидрирующей способностью, но и более сильным взаимодействием палладия с ароматическим кольцом, чем с группами С-О и С=О [148]. A.R. Ardiyanti и др. обнаружили, что катализатор Pd/ZrO<sub>2</sub> проявляет большую активность в ГДО компонентов бионефти чем Pt/ZrO<sub>2</sub> [149]. Однако Pd-содержащие системы в большей степени подвержены дезактивации в результате закоксовывания, чем аналоги на основе платины [150]. Для получения ароматических углеводородов в процессе ГДО эффективными являются биметаллические Pd-Fe катализаторы, осуществляющие гидрогенолиз связи С-О, не затрагивая ароматическое кольцо [151].

Нанесенные катализаторы на основе рутения также проявляют высокую активность в ГДО модельных соединений лигноцеллюлозной бионефти [118,150,152,153]. Сопоставление активности каталитических систем на основе Pt,

Pd и Ru при ГДО фенола показало, что образцы на основе рутения являются наиболее активными [118]. Е.А. Ролдугина и др. исследовали активность Ru-катализаторов на основе мезопористого алюмосиликата Al-HMS (10) в ГДО гваякола в диапазоне температур 200-300 °С [152]. Было установлено, что повышение температуры способствует более полному превращению гваякола с увеличением выхода ароматических соединений. При повышении температуры ГДО до 300 °С в продуктах реакции появляются такие соединения, как пирокатехин, фенол и крезол.

Поскольку ГДО базируется на использовании бифункциональных катализаторов, важную роль в удалении кислорода играет носитель [154]. Наиболее перспективными являются алюмосиликатные материалы, обладающие кислотными центрами БКЦ и ЛКЦ, такие как цеолиты (ZSM-5, Y, Beta, SAPO-11), материалы из мезопористого оксида кремния (SBA-15, MCM-41, HMS), оксид алюминия и т.д. [10,104,143,154–157]. Важное значения для понимания химии и закономерностей ГДО на бифункциональных катализаторах имеют кинетические исследования модельных компонентов бионефти [158–161]. Наиболее детальный анализ кинетики выполнен в работе А. Vjelić с соавт., в которой на примере ГДО эвгенола изучены физико-химические и каталитические свойства Pt/C, Pd/C, Rh/C, Ru/C, Ni/C и Cu/C, приведена схема превращений эвгенола (Рисунок 9), включающая 11 стадий.

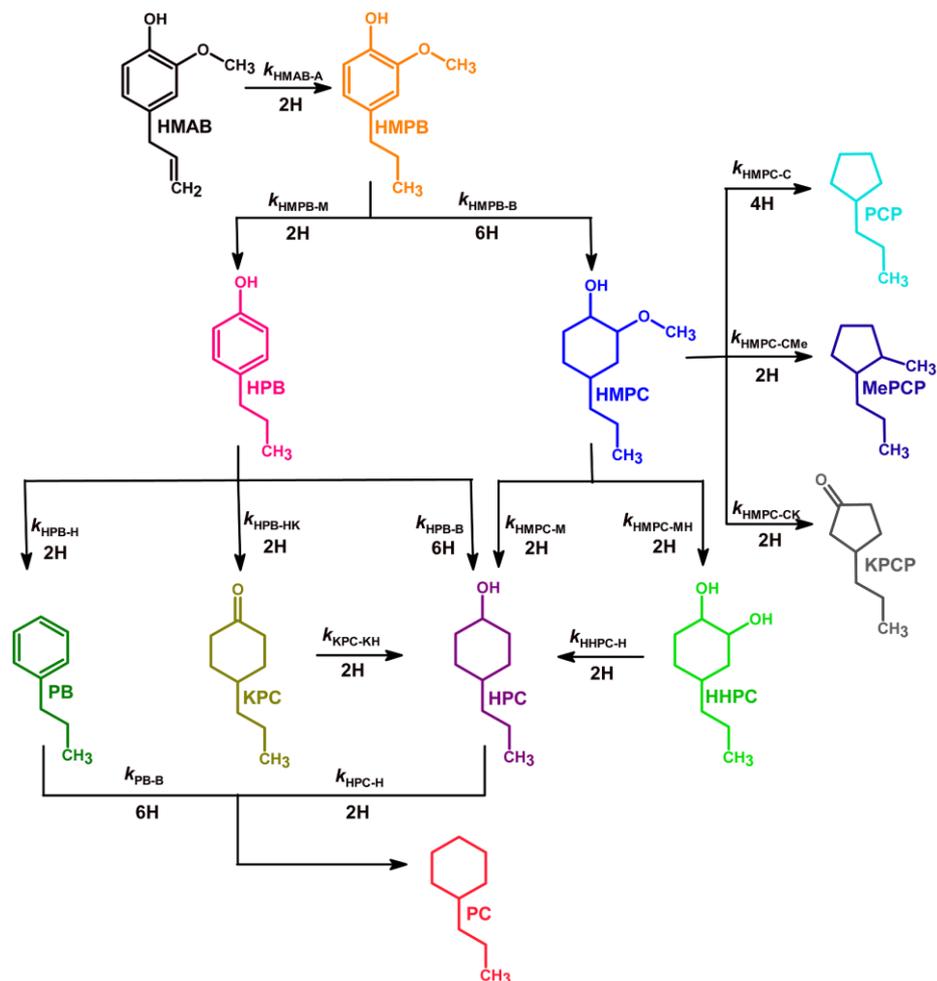


Рисунок 9 – Схема превращений эвгенола в условиях ГДО на катализаторах Pt/, Pd/, Rh/, Ru/, Ni/ и Cu/C [160]. Условные обозначения: HMAВ – эвгенол, HMPB – 2-метокси-4-пропилфенол, HPB – 4-пропилфенол, HMPC – 2-метокси-4-пропилциклогексанол, PCP – пропилциклопентан, MePCP – 1-метил-3-пропилциклопентан, KPCP – 3-пропилциклопентанон, PB – пропилбензол, KPC – 4-пропилциклогексанон, HPC – 4-пропилциклогексанол, HHPC – 4-пропилциклогександиол-1,2, PC – пропилциклогексан.

Описана кинетика всех стадий с расчетом величины констант скоростей и энергий активации. Показано, что гидрирование ароматического кольца протекает в 3, 11, 32, 10 и 6 раз быстрее, чем гидрогенолиз С-О связи, на Ru, Pt, Pd, Rh и Ni соответственно. Установлено, что метокси- и гидроксигруппы легче отщепляются из ароматических соединений, чем из нафтеновых. Найдено, что из исследованных систем Ru/C является наиболее эффективным катализатором превращения эвгенола в углеводороды, благодаря наилучшему балансу активности в реакциях гидрирования ароматического кольца и гидрогенолиза С-О связи.

Удаление кислорода может протекать не только благодаря гидрогенолизу, но и за счет протонирования на кислотных центрах. Кислотные свойства носителя играют существенную роль в распределении продуктов за счет активации процессов дегидратации, гидрирования изомеризации и частично крекинга кислородсодержащего сырья [162]. Не менее важным свойством носителей является наличие развитой системы пор и каналов, облегчающей диффузию реагентов к активным центрам. Поэтому будет рассмотрено влияние природы и свойств микро-мезопористых алюмосиликатных носителей на эффективность превращения кислородсодержащих соединений бионефти.

### **1.7 Микро-мезопористые алюмосиликатные носители катализаторов гидрооблагораживания бионефти: свойства и перспективы**

Как известно, процессы деоксигенации ускоряются кислотными носителями, такими как цеолиты и алюмосиликаты [163–166]. Поэтому при разработке процесса ГДО компонентов бионефти используют бифункциональные катализаторы, включающие гидрирующие и кислотные центры. Активность и селективность таких катализаторов во многом определяются структурой и кислотностью используемых носителей, в качестве которых чаще всего используют цеолиты [167].

Гидрирование кислородсодержащих соединений в процессе ГДО протекает на активных центрах металлов, носитель же выполняет кислотные функции, определяющие степень деоксигенации. Кроме того, носитель определяет закономерности формирования активной металлической фазы [168].

Наибольшую активность в ГДО компонентов бионефти проявляют катализаторы на основе цеолита ZSM-5, характеризующиеся высокой кислотностью и гидротермальной стабильностью [169–171]. В работе [172] обнаружено, что циклоалканы с высоким выходом (до 99%) могут быть получены при ГДО замещенных фенолов при относительно низкой температуре (110 °C) и давлении  $H_2$  0,1 МПа с использованием катализатора Pt/ZSM-5 и неполярного

растворителя. Однако эта каталитическая система обладает низкой стабильностью и теряет активность после двух циклов.

В работе W. Song с соавт. [173] изучена активность 20%Ni/ZSM-5 катализатора в ГДО смеси замещенных фенолов и гваякола. Обнаружено, что ключевую роль в гидрировании ароматических соединений играют наночастицы металлического никеля, тогда как гидролиз и дегидратация протекают на кислотных центрах носителя. Выход циклоалканов при 250 °С,  $P(H_2) = 5$  МПа составляет 73–92 %, ароматических соединений и метанола до 15 %, при этом количество побочных продуктов не превышает 18 %.

Однако высокая концентрация кислотных центров в цеолите ZSM-5 приводит к активному протеканию реакций крекинга, за счет чего снижается селективность по целевым продуктам процесса и ускоряется коксование катализатора [174]. В работах [87,175] при ГДО фенола и гваякола в присутствии катализатора на основе цеолита типа MFI установлено, что повышенная кислотность цеолитного носителя способствует интенсивному образованию кокса с быстрой дезактивацией вследствие адсорбции фенольных соединений на кислотных центрах и последующего блокирования микропор катализатора.

Кислотность цеолитов можно варьировать за счет изменения соотношения Si/Al (модуля) в процессе синтеза или путем травления, причем с увеличением модуля концентрация кислотных центров снижается, что замедляет реакции крекинга и изомеризации [176]. Изменение количества и соотношения кислотных центров в Pt-катализаторах на основе силикоалюмофосфата типа SAPO-11 и цеолита типа ZSM-22 влияет на их селективность в ГДО бионефти, что указывает на необходимость соблюдения баланса между указанными центрами [177]. В работе [178] H. Shafaghat с соавт. изучали влияние добавки цеолитов типа ZSM-5 и Y с различным соотношением Si/Al на каталитическую активность и селективность катализатора Pd/C в ГДО фенола, о-крезола и гваякола. Добавка ZSM-5 (Si/Al = 80) к катализатору Pd/C повышала конверсию фенола (от 48 до 97 %). Добавка ZSM-5 с модулем 30 не влияла на конверсию фенола.

Кроме соблюдения баланса между кислотными центрами, при ГДО компонентов бионефти важным фактором является микропористая структура цеолитов. Основным недостатком микропористых материалов являются диффузионные ограничения, возникающие при сорбции/десорбции молекул субстрата/продукта, кинетический диаметр которых превышает диаметр пор носителя. Это приводит к затруднению доступа молекул к активным центрам катализатора и снижению конверсии сырья [179]. В литературе продемонстрировано, что при использовании широкопористых цеолитов Pt/Y и Ni/Beta в ГДО фенолов обеспечивается доступность активных металлических центров для молекул гваякола и более высокую активность, чем для Pt-мезо-MFI [180] и Ni/ZSM-5 [181]. Пониженная активность объясняется диффузионными затруднениями для молекул гваякола внутри микропористого цеолита ZSM-5 [154]. По сравнению с катализатором на основе ZSM-5, Ru/мезо-MFI проявлял превосходную активность и селективность по насыщенным углеводородам, благодаря доступности кислотных центров в крупных порах мезо-MFI [182]. Аналогичный эффект отмечен при использовании мезо-MFI для Ni- [183] и Pt-катализаторов [184].

В связи с изложенным очевидна перспективность применения мезопористых материалов, таких как MCM-41, SBA-15, HMS и т.д. в ГДО кислородсодержащих компонентов бионефти [152,185,186]. Эти материалы на основе оксида кремния характеризуются высокой удельной площадью поверхности ( $\sim 1000 \text{ м}^2/\text{г}$ ), узким распределением пор по размерам с максимумом в области мезопор (2-10 нм), что в совокупности обеспечивает высокую дисперсность и доступность металлических и кислотных центров для молекул сырья [187,188]. Например, дисперсность частиц родия, нанесенного на упорядоченный мезопористый оксид кремния типа MCM-41, была выше, чем для Rh, нанесенного на цеолиты [189]. В случае цеолитных катализаторов диаметр микропор оказался недостаточным для введения наночастиц родия, в отличие от мезопор оксида кремния типа MCM-41, в которых возможно осаждение частиц металла. Кроме того, упорядоченная система

гексагональных мезопор ( $d=2,7$  нм) в МСМ-41 обеспечивает большую скорость массопереноса, чем в образцах сравнения на основе цеолитов.

Однако материалы типа МСМ-41 обладают низкой кислотностью (0,06-0,12 ммоль/г) и поэтому не обеспечивают высокую степень деоксигенации лигноцеллюлозного сырья [190]. Эффективным способом повышения кислотности носителей катализаторов на основе МСМ-41 является промотирование металлами, такими как Al, Ti, Nb, Zr, Ce, V, Cr и т.д. [100,191,192]. Установлено, что введение Ti в мезопористый оксид кремния значительно увеличивает концентрацию кислотных центров, от 0,119 для МСМ-41 до 5,573 ммоль/г для Ti-МСМ-41 [100]. Это привело к существенному росту активности и селективности катализатора Cu-Ni/Ti-МСМ-41, на котором конверсия гваякола достигла 91,5 % при селективности по циклогексану 50 %, тогда как на катализаторе без титана (Cu-Ni/МСМ-41) конверсия и селективность составили 37 % и 10,5 % соответственно.

Введение алюминия является одним из наиболее распространенных способов повышения кислотности материалов на основе мезопористого оксида кремния [104,193,194]. Н. Taghvaei с соавт. исследовали ГДО анизола на катализаторе Ni/Al-МСМ-41 с различным модулем (10, 20, 40 и 60) [195]. Все катализаторы показали высокую активность и селективность, причем основными продуктами реакции были фенол и бензол. Максимальная конверсия анизола (64,2%) достигалась при использовании носителя с наибольшей кислотностью (модуль 20). В более жестких условиях степень превращения анизола при ГДО на катализаторах Ni/Al-МСМ-41 возрастала до 97%, причем основным продуктом являлся циклогексан (выход 95%), что свидетельствует о высокой деоксигенирующей способности каталитических систем на основе мезопористого оксида кремния с включением алюминия. При дальнейшем увеличении содержания алюминия ( $Si/Al < 10$ ) площадь поверхности и диаметр пор носителя уменьшались, что приводило к снижению активности катализатора в процессе ГДО.

В таблице 6 систематизирована информация о влиянии различных параметров процесса ГДО с использованием катализаторов на основе

мезопористого оксида кремния типа МСМ-41 на степень превращения сырья и распределение продуктов ГДО.

Таблица 6 – ГДО компонентов лигноцеллюлозной бионефти в присутствии катализаторов на основе мезопористого оксида кремния типа МСМ-41

Катализатор	T, °C	P (H <sub>2</sub> ), атм	Сырье	Конверсия, %	Основные продукты (в порядке уменьшения выхода)	Источник
Fe/МСМ-41	350	1	Гваякол	3,6	Бензол, Толуол	[196]
Ru/МСМ-41	130	60	Анизол	70,0	Толуол, Метоксициклогексен	[197]
Pd/МСМ-41	130	60	Бензофенон	74,0	Дифенилметан, Бензгидрол	[198]
Cu-Ni/МСМ-41	260	100	Гваякол	37,0	Циклогексан, Циклогексанол	[100]
Cu-Ni/Ti-МСМ-41	260	100	Гваякол	91,5	Циклогексанол, Толуол	[100]
Ni/Al-МСМ-41	400	1	Гваякол	95,0	Метан, Фенол	[104]
Ni/МСМ-41	280	48	Анизол	39,0	Циклогексан	[193]

ТМБ\* – 1,3,5-триметоксибензол

Таким образом, использование мезопористого оксида кремния типа МСМ-41 в качестве носителя катализаторов ГДО компонентов лигноцеллюлозной бионефти представляется крайне перспективным, благодаря его высокой площади поверхности, наличию системы упорядоченных мезопор и регулируемой кислотности. Основным недостатком современных мезопористых оксидов кремния является их низкая термическая стабильность и механическая прочность, что ограничивает их применение в высокотемпературных гидропроцессах [199]. Решением данной проблемы может быть армирование мезопористого оксида кремния прочными материалами, например, минералом галлуазит [200], применение которого в катализе, в частности в ГДО лигноцеллюлозной бионефти, обладает большим потенциалом [201].

## 1.8 Галлуазитные нанотрубки: свойства и перспективы

В последние годы все чаще в виде алюмосиликатных нанотрубок применяют галлуазит, как в синтезе индивидуальных носителей [13,202], так и в качестве прекурсора синтеза мезопористых молекулярных сит [203,204]. Галлуазит – алюмосиликат группы каолина с химической формулой  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=2$ ), образованный за счет свертки алюмосиликатных слоев в полую трубку [205]. Размеры галлуазитных нанотрубок (ГНТ) и микроструктура минерала показаны на рисунках 10А–С.

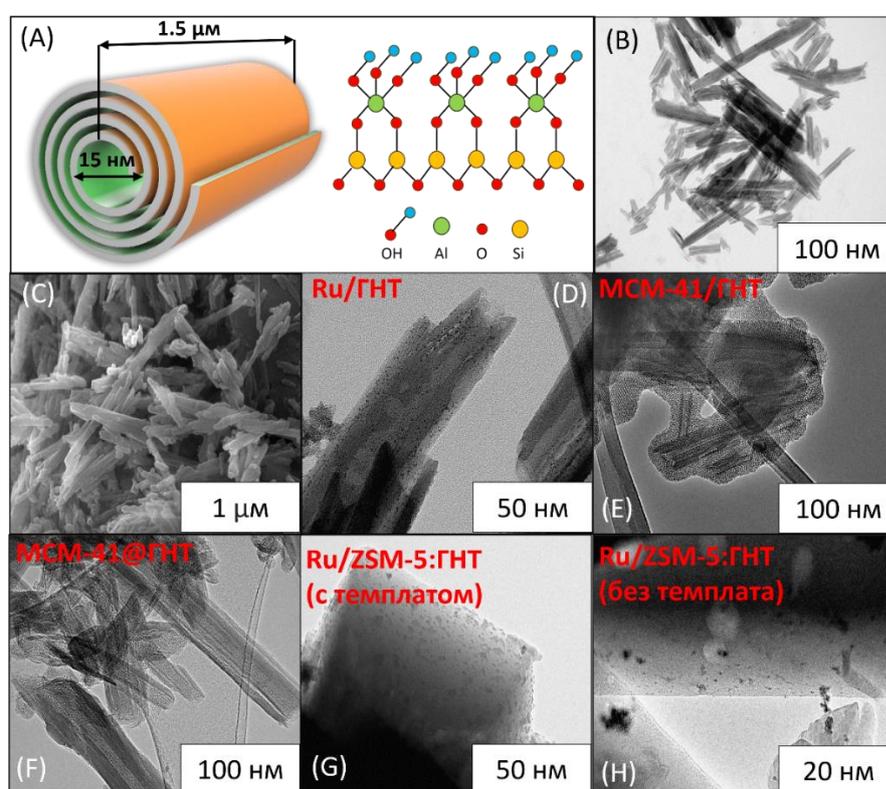


Рисунок 10 – Морфология и структура ГНТ (А), микрофотографии ПЭМ (В) и СЭМ (С), ПЭМ катализатора Ru/ГНТ (D), композитного материала МСМ-41/ГНТ с локализацией мезопористого оксида кремния снаружи нанотрубок (Е), МСМ-41@ГНТ с локализацией мезопористого оксида кремния внутри нанотрубок (F), катализатора Ru/ZSM-5:ГНТ, синтезированного темплатным способом (G), катализатора Ru/ZSM-5:ГНТ, синтезированного бестеплатным способом (H)

Широкий интерес к галлуазиту проявляется во многом за счет его уникальной трубчатой структуры. Наличие внутренней полости и разных химических свойств внешней и внутренней поверхностей, (отрицательно-заряженные силоксановые и положительно-заряженные алюмиольные группы),

позволяет ему эффективно сорбировать различные органические ПАВ, тем самым открывая большие возможности по селективной модификации этих поверхностей. Алюмосиликатные слои разделены молекулами воды и находятся на расстоянии 0,7-1,5 нм друг от друга. Средняя длина трубок зависит от месторождения и природы близлежащих пород выветривания, и находится в диапазоне от 0,6 до 2,0 мкм. Внешний диаметр составляет 40-80 нм, а внутренний – 10-25 нм. Средняя удельная площадь поверхности нанотрубок составляет 60-70 м<sup>2</sup>/г, объем пор – 0,3-0,7 см<sup>3</sup>/г, диаметр пор – 4-8 нм.

Рыночная стоимость галлуазита составляет ~1000-2000\$ за тонну, и во многом зависит от степени чистоты глины. Чаще всего галлуазит поставляют с содержанием примесей менее 1 мас. %, которые представлены ионами Fe<sup>3+</sup> и оксидом кальция. Галлуазит обладает относительно высокими прочностными характеристиками (модуль Юнга – 130 ГПа), термическая стабильность нанотрубок – до 1200 °С с потерей массы образца на 10-15% при 500 °С, только лишь за счет удаления химически связанной воды [202].

С точки зрения катализа ГНТ уже активно исследуются в различных нефтехимических процессах таких как, изомеризация бензиновой фракции С8 [206], селективное гидрирование бензола в составе бензина риформинга [204], гидроформилирование алкенов [207], в процессе Фишера-Тропша [208], гидрообессеривании бензиновой и дизельной фракций [208] и т.д.

Галлуазит является прекрасным носителем для активной металлической фазы. Без какой-либо предварительной обработки и модификации можно нанести наночастицы металла (например рутения), при этом активная фаза отличается высокой дисперсностью (1,5-5,0 нм) и локализована преимущественно на внешней поверхности нанотрубок (Рисунок 10D). Такие каталитические системы проявляют высокую активность в реакциях гидрирования ароматических углеводородов (бензол, толуол, этилбензол, фенол) [209–211].

Особый интерес представляют работы посвященные модификации поверхности галлуазита с помощью ПАВ, в частности, органосиланов [212]. Такой подход в первую очередь направлен на создание каталитических систем,

способных проявлять высокую активность и стабильность в процессах, протекание которых осложняется присутствием воды. При этом активная металлическая фаза локализуется преимущественно во внутренней полости нанотрубок, а сам катализатор проявляет гидрофобные свойства и концентрируется в углеводородной среде. В результате этого удается сохранить высокую степень превращения субстрата вплоть до 10 циклов реакция-регенерация. Следует отметить, что данный подход может сыграть ключевую роль в процессе ГДО растительного сырья, содержащего в своем составе до 50 мас. % воды [213].

Не менее перспективным является направление по созданию композитных носителей на основе нанотрубок галлуазита. Так, например, галлуазит можно использовать для синтеза композитных материалов МСМ-41/ГНТ и МСМ-41@ГНТ (Рисунки 10Е-Ф). В первом случае фаза упорядоченного мезопористого оксида кремния локализована на поверхности нанотрубок, а во втором случае МСМ-41 закристаллизован во внутренней полости галлуазита [200,206]. Такой подход позволяет в первую очередь создать носители с высокоразвитой поверхностью ( $S_{БЭТ} - 400-600 \text{ м}^2/\text{г}$ ), а также катализаторы с активной фазой, встроенной в развитую систему гексагональных каналов МСМ-41. Таким образом, количество центров гидрирования увеличивается в несколько десятков раз по сравнению с традиционными катализаторами. Присутствие галлуазита в такой системе приводит к созданию вторичных сквозных каналов, что способствует лучшему транспорту молекул внутри порового пространства. Более того, в процессе синтеза материала МСМ-41@ГНТ используются нанотрубки, предварительно протравленные минеральной кислотой. Примечательно, что источником кремния в данном синтезе выступают частицы  $\text{SiO}_2$ , которые высвобождаются в процессе кислотного деалюминирования [214]. В итоге синтезированный композитный носитель обладает умеренной кислотностью, за счет вклада в общую кислотность предварительно деалюминированного галлуазита и составляет 0,25–0,30 ммоль/г. Ввиду этого данный композит обладает большим потенциалом для его исследования в процессе ГДО кислородсодержащих

соединений бионефти, базирующегося на использовании бифункциональных катализаторов.

Галлуазит также заслужил особого внимания в направлении модификации цеолитсодержащих катализаторов. Как было отмечено ранее, микропористость и высокая кислотность являются существенными недостатками цеолитсодержащих систем, ограничивающими их прямое применение в ГДО лигноцеллюлозного сырья. Решение данных проблем может заключаться в введении мезопористого компонента (галлуазита) в процессе гидротермального синтеза цеолитов. ГНТ могут быть использованы не только в качестве армирующего агента, как в случае с МСМ-41, но и могут выступать источником кремния и алюминия в процессе синтеза цеолитов. Кроме того, уже доказана возможность синтеза иерархического цеолита ZSM-5 из галлуазита как с темплатом, так и без него (Рисунки 10G-H). Авторами работы [203] отмечается, что оба синтезированных материала соответствуют структуре MFI, а их кристалличность составила более 85%. Распределение пор имело бимодальный характер с выраженным максимумом в области мезорпор (5-6 нм). Отмечается, что именно использование галлуазита в качестве сотемплата позволило создать принципиально новый и уникальный по своим свойствам микро-мезопористый материал. С точки зрения кислотности синтезированный цеолит характеризовался относительно высоким поглощением аммиака (0,413 ммоль/г), однако максимум поглощения приходился на высокотемпературную область (350-500 °С), косвенно указывая на преобладание БКЦ. Следует отметить, что именно БКЦ ответственны за деоксигенацию кислородсодержащих субстратов, в то время как центры Льюиса способствуют протеканию побочных реакций (алкилирование, трансалкилирование и т.д.) [215].

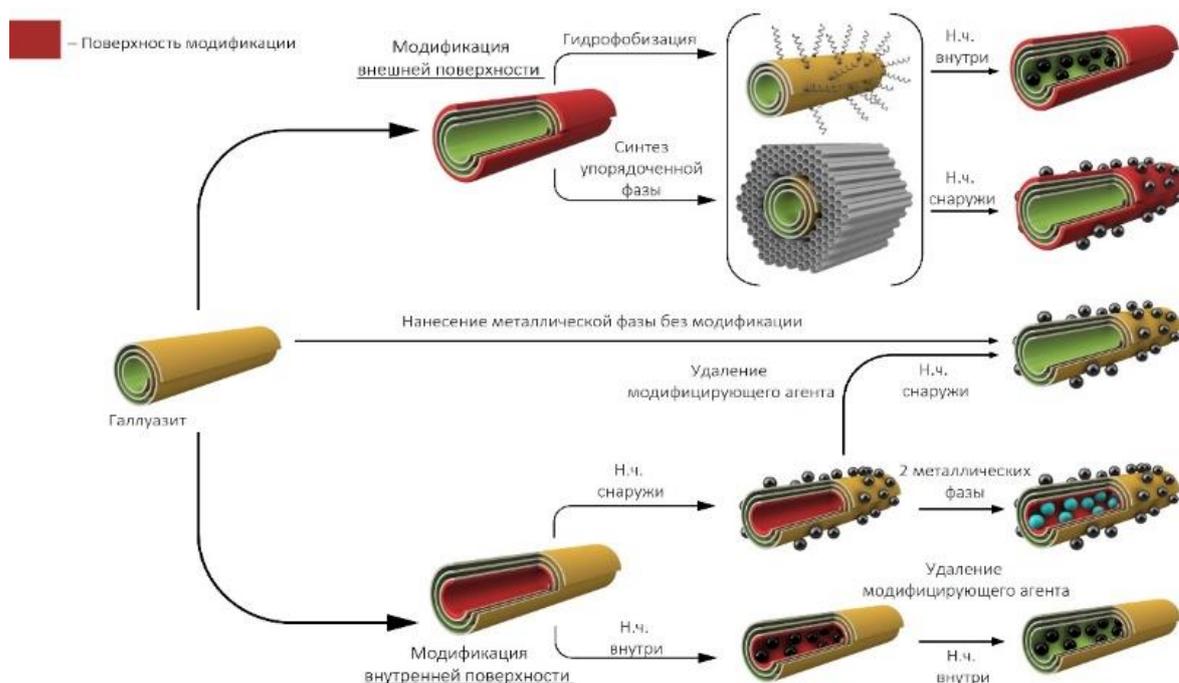


Рисунок 11 – Ключевые стратегии и направления по модификации нанотрубок галлуазита и синтезу иерархических материалов на его основе [13]

На рисунке 11 обобщены в виде одной схемы наиболее интересные направления модификации поверхности галлуазита, а также способы создания новых композитных материалов на его основе.

### 1.9 Выводы по обзору литературы

Разработка процесса гидрооблагораживания лигноцеллюлозной бионефти имеет огромное значение как с экономической, так и с экологической точки зрения. Вовлечение возобновляемого органического сырья в технологическую цепочку позволит существенно диверсифицировать текущий топливный ассортимент, а также производить продукты с высокой добавленной стоимостью. Одной из основных проблем, ограничивающих наращивание технологических мощностей процесса гидрооблагораживания лигноцеллюлозной бионефти, является отсутствие активных катализаторов, устойчивых к воздействию высоких температур, кислотных компонентов бионефти, а также дезактивации в присутствии воды. Ввиду этого разработка высокоактивных и стабильных катализаторов является одной из наиболее актуальных задач для нефтепереработки и нефтехимии в этой области.

На основании обзора современной научной литературы в качестве носителя катализаторов гидрооблагораживания лигноцеллюлозного сырья был предложен галлуазит – природный алюмосиликатный материал, обладающий рядом существенных преимуществ по сравнению с традиционными алюмосиликатными носителями. К ним относятся наличие мезопористой сквозной полости, различие в заряде внешней и внутренней поверхностей, высокая термическая и механическая прочность, а также низкая стоимость. Уникальная структура (внешняя и внутренняя поверхности нанотрубок состоят из тетраэдров диоксида кремния и оксида алюминия) позволяет направленно модифицировать внешнюю поверхность галлуазита и вводить наночастицы металлов и их оксидов внутрь нанотрубок. Возможность гидрофобизации внешней поверхности нанотрубок галлуазита и селективной иммобилизации активной фазы внутри нанотрубок делает катализаторы на основе галлуазита весьма привлекательными для гидрогенизационных процессов, протекание которых осложняется наличием воды в сырье. С целью определения оптимального состава активной фазы катализаторов гидрооблагораживания лигноцеллюлозного сырья планируется использовать металлы (Ru, Pt и Ni). Такой выбор металлов позволит изучить влияние природы активной фазы на маршруты гидрооблагораживания, изучить механизмы гидрирования и деоксигенации, а также исследовать стабильность металлической фазы.

С целью изучения механизма и маршрутов реакций в качестве лигноцеллюлозного сырья в работе предложено использовать модельные соединения продуктов термодеструкции лигнина: фенол, анизол и гваякол. Наиболее активные в гидродеоксигенации модельных соединений катализаторы планируется апробировать в гидрооблагораживании реального лигноцеллюлозного сырья (бензиновая фракция, полученная совместным коксованием гудрона и бioneфти) с определением основных параметров качества гидрогенизата: плотность, фракционный состав, содержания ароматических соединений, в том числе бензола, в соответствии с ГОСТ 32513–2013.

## ГЛАВА 2

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### 2.1 Характеристики исходных веществ и материалов

При выполнении работы были синтезированы катализаторы, содержащие 2 мас. % переходных металлов (Ru, Ni, Pt). В качестве носителей активной фазы использовали алюмосиликатные нанотрубки галлуазита ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich, 99 %) как в исходном виде, так и после предварительной обработки (кислотное деалюминирование, обработка пероксидом водорода, гидрофобизация органическими силанами).

В качестве предшественников активной фазы катализаторов использовали следующие водорастворимые соли: хлорид рутения (III)  $\text{RuCl}_3$  («Аурат», 99,95 %  $\geq 47,8$  % Ru), гексагидрат нитрата никеля (II)  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  («Sigma-Aldrich, 99,999 %) и гексагидрат платинохлористоводородной кислоты  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  («Аурат»,  $\geq 37,5$  % Pt).

Деалюминирование алюмосиликатных нанотрубок галлуазита осуществляли 2 М раствором серной кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ЭКОС-1, ХЧ).

Гидрофобизацию поверхности алюмосиликатных нанотрубок галлуазита проводили октилтриэтоксисиланом (ОТЭС, Sigma-Aldrich, 97 %) и гексадецилтриэтоксисиланом (ГДТЭС, Sigma-Aldrich, 92 %).

Кроме этого, в работе были использованы следующие вещества:

- дистиллированная вода (дистиллятор ДЭ-10М, ООО «Завод ЭМО»);
- боргидрид натрия ( $\text{NaBH}_4$ , ООО «Хим. Реактив», 98,5+ %);
- гидроксид натрия ( $\text{NaOH}$ , АО «Компонент-Реактив», 98 %);
- водород газообразный ( $\text{H}_2$ , ООО «НИИ КМ», 99,99 %);
- гелий газообразный (He, ООО «НИИ КМ», 99,9999 %);
- азот газообразный ( $\text{N}_2$ , ООО «НИИ КМ», 99,99 %);
- газовая смесь аммиака в азоте (ООО «НИИ КМ», 10,13 об. %  $\text{NH}_3$ );

- газовая смесь водорода в аргоне (ООО «НИИ КМ», 7 об. %  $\text{NH}_3$ );
- гидропероксид водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , ООО «Хим. Реактив», 37,0+ %);
- метанол ( $\text{CH}_3\text{OH}$ , ООО «Хим. Реактив», ХЧ);
- гексадекан ( $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ , ООО «ЭКОС-1», ХЧ);
- гваякол ( $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$ , «Sigma-Aldrich», 99 %);
- анизол ( $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$ , «Sigma-Aldrich», 99 %);
- фенол ( $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ , «Sigma-Aldrich», 99 %).

Для изучения ГДО кислородсодержащего ароматического сырья использовали модельные смеси, содержащие 10 мас. % фенольных соединений: фенол-вода, фенол-метанол, фенол-гексадекан, анизол-вода, гваякол-вода.

Для гидрооблагораживания реального лигноцеллюлозного сырья была использована бензиновая фракция продукта замедленного коксования гудрона и обезвоженной пиролизной бионефти (40 мас. %).

## **2.2 Свойства и способ наработки лигноцеллюлозного сырья<sup>2</sup>**

### **2.2.1 Свойства и способ наработки бионефти**

С целью исследования активности синтезированных катализаторов в гидрооблагораживании лигноцеллюлозного сырья была наработана фракция бионефти медленного пиролиза сосновых опилок. Нарботку проводили на лабораторной установке пиролиза, представленной на рисунке 12.

---

<sup>2</sup> Работы по данному разделу были проведены совместно с сотрудниками кафедры переработки нефти РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина в рамках реализации Государственного задания FSZE-2022-0002 (создание новых молодежных лабораторий в рамках национального проекта «Наука и университеты»).

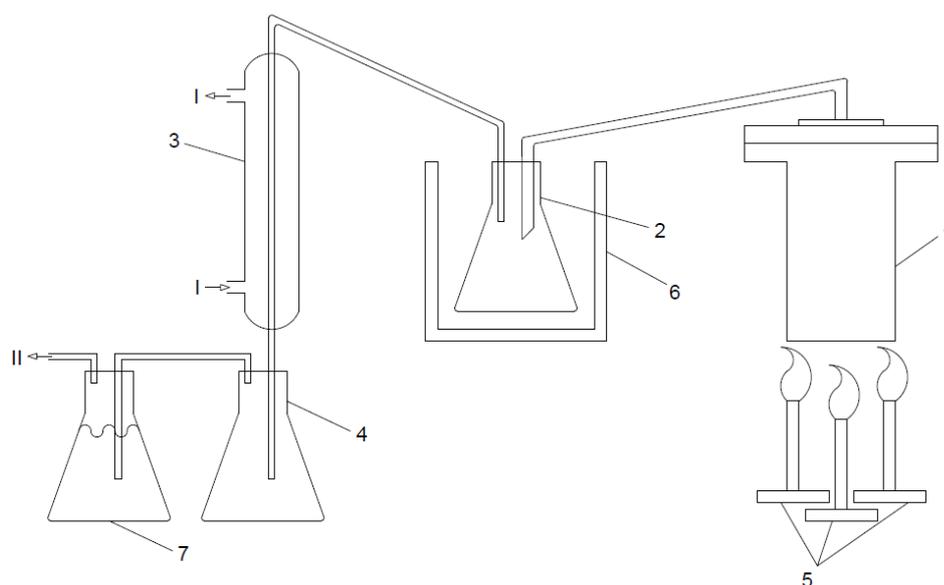


Рисунок 12 – Лабораторная схема установки пиролиза  
 1 – реактор; 2, 4 – приемники; 3 – холодильник; 5 – горелки; 6 – кожух; 7 – абсорбер, I – вода; II – газ в атмосферу

Описание установки. В реактор (1) загружают сосновые опилки, плотно закрывают крышку – фланцевую заглушку, в центре которой размещена отводная трубка и гильза термопары. Газопродуктовая смесь из реактора (1) через отводную трубку направляется в приемник (2), где происходит частичная конденсация жидких продуктов реакции. Газопродуктовая смесь через холодильник (3) поступает во второй приемник (4), где происходит полная конденсация жидких продуктов. Далее несконденсированные газы реакции поступают в масляный абсорбер (7), в котором происходит поглощение тяжелых компонентов газа. Облегченный газ проходит через газовые часы и выводится в атмосферу.

Проведение испытания. В реактор объемом 1000 мл загружали сырье ~50 % от реакционного объема. Температуру фиксировали с помощью термопары, погружаемой в гильзу крышки реактора. Нагрев реактора осуществляли со скоростью 5 °С/мин и выдерживали при температуре 450 °С в течение 2 ч. Для составления материального баланса фиксировали массы твердых и жидких продуктов реакции, выход газа определяли с помощью газового счетчика. Материальный баланс пиролиза представлен в таблице 7.

Таблица 7 – Материальный баланс пиролиза сосновых опилок

Наименование потока	Масса потока, г	Выход, % масс.
<i>Приход</i>		
Сырье – сосновые опилки	150,00	100,00
Всего	150,00	100,00
<i>Расход</i>		
Газ + потери	66,50	44,33
Жидкие продукты	33,97	22,65
Твердые продукты	49,53	33,02
Всего	150,00	100,00

Полученные жидкие продукты путем декантации разделяли на две фазы: органический слой и подсмольную воду. Обезвоживание органического слоя осуществляли центрифугированием. Для этого бионефть пиролиза подвергали центрифугированию в течение 30 мин со скоростью 3500 об./мин, затем с помощью декантации отделяли нижний органический слой – бионефть. Полученный продукт сушили путем вакуумной перегонки при давлении 2,0 кПа и температуре 90 °С. Физико-химические свойства бионефти представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Физико-химические свойства бионефти пиролиза сосновых опилок

Показатель качества	Значение
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	1135
pH	3,4
Массовая доля воды, %	19,6
Кислотное число, мг КОН/г	91,31

### 2.2.2 Свойства гудрона

Наиболее перспективным вариантом гидрооблагораживания бионефти является ее совместная переработка с нефтяными остаточными фракциями. Ввиду этого для изучения процесса совместной переработки бионефти в качестве

нефтяного сырья использовали гудрон с предприятия ООО «ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка». Основные показатели качества гудрона представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Физико-химические свойства гудрона

Показатель	Значение
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	978
Коксуемость, %	12,5
Содержание серы, мас. %	1,04
Вязкость ВУБ <sub>80</sub> , сек	25
Групповой углеводородный состав	
- парафино-нафтены	80,8
- моноароматические УВ	1,8
- биароматические УВ	2,4
- полиароматические УВ	5,5
- легкие смолы	2,1
- тяжелые смолы	5,4
- асфальтены	2,0

### 2.2.3 Совместная переработка нефтяного и лигноцеллюлозного сырья

Ввиду специфичных свойств, таких как высокая кислотность, повышенное содержание воды, повышенная коксуемость, конверсия бионефти напрямую в высококачественные моторные топлива с помощью традиционных каталитических и гидрокаталитических процессов представляет собой сложную задачу. Одним из возможных способов переработки бионефти в моторные топлива с улучшенными экологическими свойствами является ее совместная переработка с нефтяными остатками, например, путем коксования.

Материальный баланс коксования сырья, содержащего в своем составе 40 % мас. бионефти, представлен в таблице 10.

Таблица 10 – Материальный баланс коксования сырья, содержащего 40 мас. % бионефти

Наименование потока	Масса потока, г	Выход, % масс.
<i>Приход</i>		
Гудрон	540,00	60,00
Бионефть	360,00	40,00
Всего	900,00	100,00
<i>Расход</i>		
Газ + потери	98,82	10,98
Жидкие продукты	563,22	62,58
в т.ч. вода	196,02	21,78
Твердые продукты	237,96	26,44
Всего	900,00	100,00

Полученные жидкие продукты коксования были отделены от свободной воды путем декантации. Далее жидкие продукты подвергали атмосферной перегонке с выделением бензиновой фракции 65–180 °С. Материальный баланс разгонки жидких продуктов коксования сырья, содержащего 40 мас. % бионефти, представлен в таблице 11.

Таблица 11 – Материальный баланс разгонки жидких продуктов коксования сырья, содержащего 40 мас. % бионефти

Наименование потока	Масса потока, г	Выход, % масс.
<i>Приход</i>		
Жидкие продукты коксования (40 мас. % бионефти)	367,20	100,00
Всего	367,20	100,00
<i>Расход</i>		
Фракция н.к. – 180 °С	26,59	7,24
Остаток 180 °С и выше	336,9	91,75
Потери	3,71	1,01
Всего	367,20	100,00

Полученная бензиновая фракция коксования гудрона, содержащего 40 мас. % бионефти, была подвергнута щелочной очистке с целью удаления кислотных компонентов. Щелочную очистку проводили следующим образом: образец нефтепродукта помещали в делительную воронку, промывали трехкратным избытком 10 % раствора гидроксида натрия. Водный слой удаляли. Органический слой, являющийся целевым продуктом, выделяли и направляли на дальнейшее определение компонентного состава. Материальный баланс щелочной очистки продуктов коксования представлен в таблице 12.

Таблица 12 – Материальный баланс щелочной очистки бензина коксования (40 мас. % бионефти)

Наименование потока	Масса потока, г	Выход, % масс.
<i>Приход</i>		
Бензин коксования (40 мас. % бионефти)	26,59	100,00
10 % раствор NaOH	79,76	300,00
Всего	106,34	400,00
<i>Расход</i>		
Очищенный бензин коксования (40 мас. % бионефти)	16,59	62,39
10 % раствор NaOH	89,03	334,88
Потери	0,73	2,73
Всего	106,34	400,00

Для полученной бензиновой фракция коксования гудрона, содержащего 40 мас. % бионефти фракций были определены основные физико-химические показатели (Таблица 13).

Таблица 13 – 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 <sup>3</sup>	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
- в т.ч. кислородсодержащих ароматических			
4	Объемная доля бензола, %		1,15
5	Кислотное число, мг КОН/г	ГОСТ 11362	0,005
6	Содержание серы, мг/кг	ASTM D3120	1922

Кроме этого, было проведено исследование компонентного состава с помощью газовой хроматографии. Результаты представлены в таблице 14.

Таблица 14 – Компонентный состав бензиновой фракции замедленного коксования гудрона, содержащего бионефть (40 мас. %)

Компонент	Бензиновая фракция (40 мас. % бионефти)	
	мол. (об.) %,	Время удерживания
Циклогексан	0,43	6,4
Метилциклогексан	2,13	7,2
Этилциклогексан	6,31	9,4
Изопропанол	2,90	10,4
Бензол	1,15	10,6
Толуол	3,49	12,9
Метоксициклогексан	0,36	13,3
Этилбензол	1,15	15,3
Анизол	0,21	18,2
Эвгенол	0,84	34,2
Остальное	81,03	-
Сумма ароматических УВ, %	6,83	-
Сумма кислородсодержащих ароматических УВ, %	1,04	-

## 2.3 Методики синтеза носителей и катализаторов

### 2.3.1 Кислотное деалюминирование алюмосилкатных нанотрубок

С целью оптимизации текстурных (внутренний диаметр нанотрубки, удельная площадь поверхности, объем и диаметр пор) и кислотных свойств ГНТ было проведено кислотное деалюминирование (травление). Для этого навеску ГНТ (20 г) обрабатывали 2 М раствором  $H_2SO_4$  (230 мл) при температуре 65 °С и интенсивном перемешивании в течение 6-24 ч. После окончания обработки суспензию фильтровали, промывали дистиллированной водой до рН 6-7, а затем сушили при 110 °С в течение 12 ч. Затем деалюминированные ГНТ прокаливали при 600 °С в муфельной печи в токе воздуха. Полученные образцы галлуазита были

названы ГНТ-t (n), где n определяет продолжительность кислотной обработки: n = 1-5 в течение 6, 12, 16, 18 и 24 ч соответственно.

### **2.3.2 Гидрофобизация поверхности алюмосиликатных нанотрубок галлуазита органическими силанами**

С целью увеличения активности и стабильности катализаторов ГДО компонентов бионефти в водной среде, поверхность ГНТ была гидрофобизирована органическими силанами. Навеску галлуазита предварительно обрабатывали раствором пероксида водорода в течение 2 ч с последующим кипячением. После охлаждения суспензии галлуазита. Твердую фазу отделяли центрифугированием, трехкратно промывали дистиллированной водой. Полученный твердый остаток подвергали ступенчатой сушке при температурах 60 °С – 2 ч, 80 °С – 2 ч, 90 °С – 1 ч, 100 °С – 1 ч, 110 °С – 1 ч, 120 °С – 2 ч, после чего истирали в ступке до порошкообразного состояния. Затем обработанный галлуазит подвергали сушке при 250 °С для полного удаления физически адсорбированной воды. Далее поверхность алюмосиликатных нанотрубок модифицировали октилтриэтоксисиланом (ОТЭС) и гексадецилтриэтоксисиланом (ГДТЭС) с целью получения катализаторов с различной гидрофобностью. Для этого навеску обработанного галлуазита диспергировали в толуоле (10 г в 100 мл) и полученную смесь помещали в ультразвуковую ванну для образования суспензии, к которой по каплям добавляли органические силаны (1,4 мл) и перемешивали в течение 18 ч. Гидрофобизированный галлуазит отделяли центрифугированием, промывали толуолом и подвергали ступенчатой сушке в стандартном режиме: 60 °С – 2 ч, 80 °С – 2 ч, 90 °С – 1 ч, 100 °С – 1 ч, 110 °С – 1 ч, 120 °С – 2 ч, после чего истирали в ступке до порошкообразного состояния. Полученные носители были обозначены как ГНТ-S8 и ГНТ-S16, что соответствует числу углеводородных атомов в алкильной цепи, закрепленной на внешней поверхности алюмосиликатных нанотрубок.

### 2.3.3 Синтез Ru, Pt, Ni-содержащих катализаторов на основе алюмосиликатных нанотрубок галлуазита

Синтез катализаторов проводили по трем методикам. 1) Активную фазу наносили пропиткой носителя (ГНТ) по влагоемкости. В качестве прекурсоров активной фазы использовали хлорид рутения (III), гексагидрат нитрата никеля (II) и гексагидрат платинохлористоводородной кислоты в количестве, обеспечивающих содержание металла 2 мас. %. Навеску соли металла растворяли в 10 мл дистиллированной воды и раствор приливали к ГНТ. Полученную суспензию подвергали перемешиванию магнитной мешалкой в течение 24 ч, после чего осадок отделяли центрифугированием. Для восстановления металла использовали двукратный избыток боргидрида натрия  $\text{NaBH}_4$ . Затем восстановленный катализатор центрифугировали и промывали дистиллированной водой для удаления побочных продуктов, образующихся при разложении боргидрида натрия. Далее образец сушили в течение 24 ч при комнатной температуре, затем подвергали сушке в стандартном режиме, после чего истирали в ступке до порошкообразного состояния.

2) Активную фазу наносили пропиткой под вакуумом. Пропитку осуществляли при температуре 65 °С на роторном испарителе. После пропитки прекурсором металла, полученный материал отделяли центрифугированием. Восстановление активной фазы осуществляли  $\text{NaBH}_4$  по описанной ранее методике. Затем полученный катализатор сушили при комнатной температуре в течение 24 ч, после чего подвергали ступенчатой сушке в стандартном режиме и истирали в ступке.

По другой методике по окончании пропитки оставшуюся воду выпаривали под вакуумом при температуре 80 °С, после чего полученный материал подвергали ступенчатой сушке в стандартном режиме, прокаливали при температуре 550 °С в течение 3 ч со скоростью нагрева 10 °С/мин и измельчали в ступке. Восстановление металлов осуществляли в токе водорода путем нагрева до 600 °С со скоростью 15 °С/мин и выдержкой через каждые 100 °С по 30 мин.

3) Активную фазу наносили пропиткой с использованием СВЧ-излучения. Для этого прекурсор металла растворяли в 20 мл дистиллированной воды и добавляли навеску ГНТ. Полученную суспензию перемешивали в ультразвуковой ванне в течение 1 ч, затем подвергали воздействию СВЧ-излучения мощностью 800 Вт в течение 30 мин. Твердую фазу отделяли центрифугированием, после чего осуществляли восстановление активной фазы с помощью  $\text{NaBH}_4$  по описанной ранее методике. Восстановленный катализатор центрифугировали и промывали дистиллированной водой, после чего сушили в течение 24 ч, далее истирали в ступке. Основные этапы синтеза Ru-, Pt- и Ni-содержащих катализаторов на основе ГНТ представлены в таблице 15.

Таблица 15 – Краткая характеристика основных этапов синтеза металлсодержащих катализаторов на основе ГНТ

Катализатор	Прекурсор	Содержание Me, мас. %	Способ нанесения	Способ восстановления
Ru/ГНТ-1	$\text{RuCl}_3$	2	Пропитка по влажеомкости	p-p $\text{NaBH}_4$
Ru/ГНТ-2			Вакуумная пропитка	
Ru/ГНТ-3			СВЧ- излучение	
Pt/ГНТ-1	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		СВЧ- излучение	p-p $\text{NaBH}_4$
Pt/ГНТ-2			Вакуумная пропитка	В токе $\text{H}_2$
Ni/ГНТ-1	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		СВЧ- излучение	p-p $\text{NaBH}_4$
Ni/ГНТ-2			Вакуумная пропитка	
Ni/ГНТ-3			Вакуумная пропитка	В токе $\text{H}_2$

### **2.3.4 Синтез Ru-содержащих катализаторов на основе деалюминированных нанотрубок галлуазита**

Синтез Ru-содержащего катализатора на основе деалюминированного галлуазита осуществлялся по ранее описанной методике с использованием ультразвукового воздействия и СВЧ-излучения. Восстановление активной фазы осуществлялось раствором  $\text{NaBH}_4$ . Полученный образец катализатора обозначили как Ru/ГНТ-t.

### **2.3.5 Синтез Pt- и Ni-содержащих катализаторов на основе гидрофобизированных нанотрубок галлуазита**

Синтез Pt- и Ni-содержащих катализаторов на основе гидрофобизированных образцов галлуазита ГНТ-S8 и ГНТ-S16 осуществлялся по ранее описанной методике (Раздел 2.3.3), подразумевающей пропитку под вакуумом и восстановлением активной фазы в токе водорода. Полученные образцы катализаторов обозначили, как Pt/ГНТ-S8, Pt/ГНТ-S16 и Ni/ГНТ-S8, Ni/ГНТ-S16.

## **2.4 Физико-химические методы исследования носителей и катализаторов**

### **2.4.1 Элементный анализ**

Элементный состав синтезированных материалов определяли методом энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА) на приборе Thermo Fisher Scientific ARL Quant'X в вакууме. Обработку результатов производили с помощью нестандартного метода UniQuant.

### **2.4.2 Просвечивающая электронная микроскопия**

Структуру и морфологию поверхности полученных образцов исследовали на аналитическом просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) Jeol JEM-2100 с кратностью увеличения 50-1500000 раз и ускоряющим напряжением до 200 кВ. Перед проведением исследований образцы диспергировали в этаноле (0,1 мл), после чего наносили на медную сетку с формваровой подложкой и сушили при комнатной температуре. Обработку полученных микрофотографий проводили с использованием программы ImageJ.

### 2.4.3 Низкотемпературная адсорбция азота

Текстурные характеристики образцов носителей и катализаторов определяли с помощью низкотемпературной адсорбции/десорбции азота на приборе Micromeritics Gemini VII 2390t. Перед измерениями образцы дегазировали при температуре 300 °С в течение 4 ч. Расчет удельной площади поверхности проводили методом Брунауэра–Эммета–Теллера с использованием адсорбционных данных в интервале относительных давлений  $P/P_0 = 0,05-0,95$ . Объем пор и распределение пор по размерам определяли с использованием модели Баррета–Джойнера–Халенда.

### 2.4.4 Термопрограммируемая десорбция аммиака

Кислотность образцов определяли методом термопрограммируемой десорбции аммиака (ТПД-NH<sub>3</sub>) на приборе Micromeritics AutoChem HP2950. Исследуемый образец массой ~0,1 г помещали в кварцевый реактор и выдерживали в токе азота при 500 °С в течение 1 часа. Насыщение проводили в токе осушенного аммиака, разбавленного азотом при температуре 60 °С в течение 30 мин. Удаление физически адсорбированного аммиака проводили при 100 °С в токе азота в течение 30 мин со скоростью продувки 50 мл/мин. Для получения кривой термопрограммируемой десорбции аммиака постепенно повышали температуру от 100 °С до 700 °С со скоростью 10 °С/мин.

### 2.4.5 Термопрограммируемое восстановление водородом

Термопрограммируемое восстановление водородом (ТПВ-H<sub>2</sub>) катализаторов проводили на приборе Micromeritics AutoChem 2950 HP. Предварительно образец выдерживали в токе смеси водорода 7 об. % в аргоне, с расходом 20 мл/мин до стабилизации базовой линии. Затем температуру повышали со скоростью 10 °С/мин до 700 °С с регистрацией сигнала детектором по теплопроводности.

### 2.4.6 ИК-спектроскопия

ИК-спектры регистрировали с помощью ИК-Фурье спектрометра Nicolet R2000 (Thermo Scientific) в диапазоне 500-4000 см<sup>-1</sup>. Образцы таблетировали в бромиде калия (2 мас. %).

### **2.4.7 ИК-спектроскопия адсорбированного пиридина**

Концентрацию и природу кислотных центров в образцах определяли методом ИК-Фурье спектроскопии адсорбированного пиридина (ИК-Фу). ИК-спектры были записаны на приборе Protégé 460 (Nicolet) с оптическим разрешением  $4 \text{ см}^{-1}$  в диапазоне  $4000\text{-}400 \text{ см}^{-1}$ . Адсорбцию молекулы-зонда проводили при  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  и давлении 2 торр пиридина в течение 30 мин. По окончании цикла адсорбции проводили десорбцию пиридина при  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 15 мин. Концентрацию БКЦ и ЛКЦ определяли по интенсивности полос адсорбированного пиридина ( $1545$  и  $1450 \text{ см}^{-1}$  соответственно), в расчетах использовали коэффициенты экстинкции из работы [216].

### **2.4.8 Краевой угол смачивания**

Краевой угол смачивания образцов носителей определяли с использованием анализатора формы капли DSA100 фирмы Kruss. На предварительно спрессованный образец носителя помещали каплю воды объемом 1 мкл с помощью интегрированной автоматической системы дозирования. Фиксация краевого угла смачивания осуществлялась с помощью видеокамеры, позволяющей снять изображение капли и передать ее на компьютер, после чего программа производила расчет и анализ.

### **2.4.9 Термическая стабильность**

Термическую стабильность образцов носителей исследовали с помощью термогравиметрического анализа (ТГА) на термоанализаторе STA 449F5 Jupiter (Netzsch). Прибор калибровали по температурам плавления особо чистых стандартных веществ (Ag, Al, Bi, In, Sn). Погрешность определения массы не превышает 0,1 % (по стандарту  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Образец в корундовом тигле нагревали от  $30$  до  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  со скоростью  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$  в токе воздуха.

## **2.5 Методика проведения каталитических экспериментов**

Активность образцов синтезированных катализаторов в ГДО модельных компонентов лигноцеллюлозной бионефти (фенол, анизол и гваякол) и реального лигноцеллюлозного сырья (бензиновая фракция замедленного коксования гудрона,

содержащего бионефть в количестве 40 мас. %) исследовали на установке Parr 5000 Multiple Reactor System с реакторами периодического действия из нержавеющей стали, оснащенными тефлоновыми вкладышами. В качестве растворителей использовали дистиллированную воду, гексадекан и метанол (10 мас. % раствор субстрата в растворителе). Для каталитических испытаний по гидрооблагораживанию бионефти, сырье использовали в чистом виде. Испытания проводили в интервале температур 120-180 °С при давлении водорода 3-5 МПа в течение 3 ч и мольном соотношении субстрат/Ме = 200-800.

## 2.6 Анализ продуктов и расчет численных показателей гидродеоксигенации

Жидкие продукты ГДО анализировали при 200 °С с использованием газового хроматографа Хромос ГХ-1000 (ООО «Хромос Инжиниринг», Россия), оснащенного капиллярной колонкой MEGA-WAX Spirit (MEGA, Италия) и пламенно-ионизационным детектором. Отдельные компоненты идентифицировали с помощью анализа ГХ-МС (Thermo Scientific Trace GC Ultra). Хроматограф был оснащен капиллярной колонкой HP-5MS (30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм). Холостые эксперименты с использованием только носителей из галлуазита проводились в аналогичных условиях. Выход жидких продуктов составлял 99%, газообразные продукты были обнаружены в следовых количествах и при расчетах не были учтены.

Конверсию ( $x$ ) ароматических субстратов и селективность ( $S$ ) образования продуктов ГДО рассчитывали следующим образом:

$$x (\%) = \frac{C_{r0} - C_r}{C_{r0}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

$$S (\%) = \frac{C_i}{C_{r0} - C_r} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где  $C_{r0}$  – мольная концентрация реагента в начальный момент времени;  $C_r$  и  $C_i$  – мольные концентрации реагента и других компонентов в продуктах реакции, рассчитанные методом абсолютной нормировки с учетом относительного коэффициента отклика ( $f$ ).

Молярную концентрация  $i$ -го компонента в смеси продуктов реакции рассчитывали следующим образом:

$$C_i (\%) = \frac{S_i \cdot f_i^{-1}}{\sum S_i \cdot f_i^{-1}} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где  $S_i$  – площадь  $i$ -го компонента на хроматограмме.

Расчет относительных коэффициентов отклика ( $f_i$ ) производили путем анализа газовых хроматограмм веществ-стандартов. В качестве эталонного компонента использовали циклогексанол ( $f_i=1$ ). Коэффициенты отклика других веществ находили как отношение площадей пиков продукта реакции к площади пика циклогексанола. Для этого готовили три раствора с заданным молярным соотношением. Каждый раствор анализировали методом газовой хроматографии не менее трех раз, а значения коэффициентов находили как среднее арифметическое. Значения относительных коэффициентов отклика и другие физические свойства веществ представлены в таблице 16.

Таблица 16 – Физические свойства и относительные коэффициенты отклика детектора (ПВД) для реагентов и продуктов ГДО

Вещество	М (г/моль)	Т. кип. (°С)	Время уд.	<i>f</i>
Метанол	32	64,7	9,8-10,0	0,165
Толуол	92	110	13-13,2	1,369
Бензол	78	80,1	10,6-10,8	1,201
Циклогексан	84	80,7	6,4-6,6	1,174
Анизол	108	154	18,0-18,2	1,151
Циклогексанон	98	155	17,7-17,9	0,951
п-Крезол	108	201,8	30,2-30,4	1,112
Циклогексанол	100	160,5	18,6-18,8	1,000
Гваякол	124	205	24,5-25,8	1,045
Фенол	94	182	27,7-27,9	0,975
Метилциклогексан	98	101	13,4-13,6	1,339
2-Метоксициклогексанол	130	195	20,2-20,3	1,021
4-Метилциклогексанол	114	165	19,8-20,0	1,087
Эвгенол	164	253	34,4-34,6	1,241

Расчет активности (ТОФ) производили следующим образом:

$$TOF_{HЧ}(ч^{-1}) = 1/l \cdot N_A \cdot \omega \cdot D \cdot \rho_{Me} \cdot r_0, \quad (4)$$

где *l* – фактор формы (*l* = 6 для сферических наночастиц Ni и Ru, *l* = 7,44 для наночастиц Pt, имеющих форму правильного шестигранника); *N<sub>A</sub>* – число Авогадро 6,022·10<sup>23</sup> моль<sup>-1</sup>; *ω* – площадка, занимаемая атомом металла, м<sup>2</sup> (*ω* = 6,49·10<sup>-20</sup> м<sup>2</sup>, *ω* = 8,00·10<sup>-20</sup> м<sup>2</sup>); *D* – диаметр частиц, м; *ρ<sub>Me</sub>* – плотность металла (Ru, Ni или Pt), г/м<sup>3</sup>; *r<sub>0</sub>* – начальная молярная активность катализатора,  $\frac{\text{моль}}{\text{г}\cdot\text{ч}}$ .

Начальную молярную активность катализатора ( $r_0$ ) рассчитывали следующим образом:

$$r_0 \left( \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Г}\cdot\text{Ч}} \right) = \frac{\Delta x_0 \cdot \mu}{\Delta t \cdot m}, \quad (5)$$

где  $\Delta x_0$  – степень превращения реагента в начальный момент времени  $\Delta t$ , ч<sup>-1</sup>;  $\mu$  – количество реагента, загруженного в автоклав, моль;  $m$  – масса активного металла в катализаторе, загруженном в автоклав, г.

Число оборотов катализатора (TON), характеризующее стабильность его работы, рассчитывали следующим образом:

$$TON \left( \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{МОЛЬ}} \right) = \frac{\sum x \cdot \mu}{n_{me}}, \quad (6)$$

где  $\mu$  – количество реагента, загруженного в автоклав, моль;  $n_{me}$  – количество активного металла в составе катализатора, моль.

## 2.7 Методы исследования физико-химических свойств углеводородного сырья и продуктов

Для реального лигноцеллюлозного сырья и продуктов его гидрооблагораживания были определены следующие физические и физико-химические свойства:

1. Плотность при 15 °С для сырья и жидких продуктов каталитических испытаний определяли на портативном плотномере DMA 35 фирмы Anton Paar по методу ISO 12185.
2. Фракционный состав сырья и жидких продуктов каталитических испытаний определяли методом имитированной дистилляции (ISO 3405) с использованием газового хроматографа ХРОМОС ГХ-1000, оснащённого пламенно ионизационным детектором и капиллярной колонкой МХТ-1НТ SimDist.
3. Содержание серы в сырье определяли на анализаторе Multi EA 500 методом некаталитического сжигания с последующим детектированием на УФ-флуоресцентном и хемиллюминесцентном детекторах в соответствии с ASTM D3120.

4. Кислотное число сырья определяли согласно ГОСТ 11362. Метод основан потенциометрически титровании спиртовым раствором гидроокиси калия при использовании стеклянного, каломельного или хлорсеребряного электродов
5. Водородный показатель (рН) продуктов пиролиза биомассы определяли согласно ГОСТ 32385.

## Глава 3

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1 Исследование влияния способов нанесения Ru, Pt, Ni на формирование активной фазы катализаторов на основе галлуазита

##### 3.1.1 Результаты физико-химических исследований Ru-содержащих катализаторов на основе галлуазита

Для Ru-содержащих катализаторов в зависимости от способа нанесения активной фазы (пропитка по влагоемкости, в вакууме, под действием СВЧ-излучения), фактическое содержание металла варьируется в диапазоне от 0,7 до 2,0 мас. % (Таблица 18). Наибольшее содержание рутения (1,94 мас. %) на поверхности алюмосиликатного носителя достигается при использовании метода вакуумной пропитки с последующим восстановлением раствором  $\text{NaBH}_4$  (образец Ru/ГНТ-2).

Наименьшим содержанием рутения (0,71 мас. %) характеризуется образец, синтезированный методом пропитки по влагоемкости (Ru/ГНТ-1). С помощью ПЭМ установлено, что наночастицы рутения локализованы исключительно на внешней, более доступной поверхности носителя, и имеют средний размер 4,5–5,0 нм (Рисунки 13А, D). Для образца Ru/ГНТ-1 наблюдается неравномерное распределение частиц металла по поверхности носителя, что также свидетельствует о низкой эффективности метода пропитки по влагоемкости ГНТ.

Для катализатора, полученного методом пропитки при пониженном давлении (Ru/ГНТ-2), характерно распределение наночастиц активной фазы на внутренней и внешней поверхностях носителя (Рисунки 13В, E). При этом большая доля наночастиц металла локализована на внешней поверхности алюмосиликатных нанотрубок. Использование вакуумной пропитки привело к образованию наночастиц металла с большей дисперсностью по сравнению с катализатором, полученным методом пропитки по влагоемкости. По данным статистической обработки микрофотографий ПЭМ средний размер наночастиц рутения составил 3,5-4,0 нм.

В случае катализатора Ru/ГНТ-3 на микрофотографиях ПЭМ отчетливо видны нанотрубки галлуазита, что свидетельствует о сохранении их структуры после воздействия СВЧ-излучения в процессе нанесения активной фазы (Рисунки 13С, F). Пропитка носителя водным раствором хлорида рутения (III) под действием СВЧ-излучения позволила получить образец катализатора с самой высокой дисперсностью активной фазы, распределенной на внешней и внутренней поверхностях носителя. При этом большая доля наночастиц металла локализована во внутренней полости. Такая локализация частиц металла не характерна для нанотрубок галлуазита ввиду того, что положительный заряд внутренней поверхности затрудняет закрепление катионов металлов. Вероятно, что при пропитке с использованием ультразвука и СВЧ-излучения преодолевается сила электростатического отталкивания, что открывает возможность закрепления частиц металлов во внутренней полости нанотрубок. Образец Ru/ГНТ-3 характеризуется более узким распределением наночастиц рутения по размерам с максимумом при 1,5-2,0 нм. Гистограммы распределения частиц активной фазы по размерам аппроксимированы распределением Лоренца. Все три образца характеризуются мономодальным распределением наночастиц рутения по размерам.

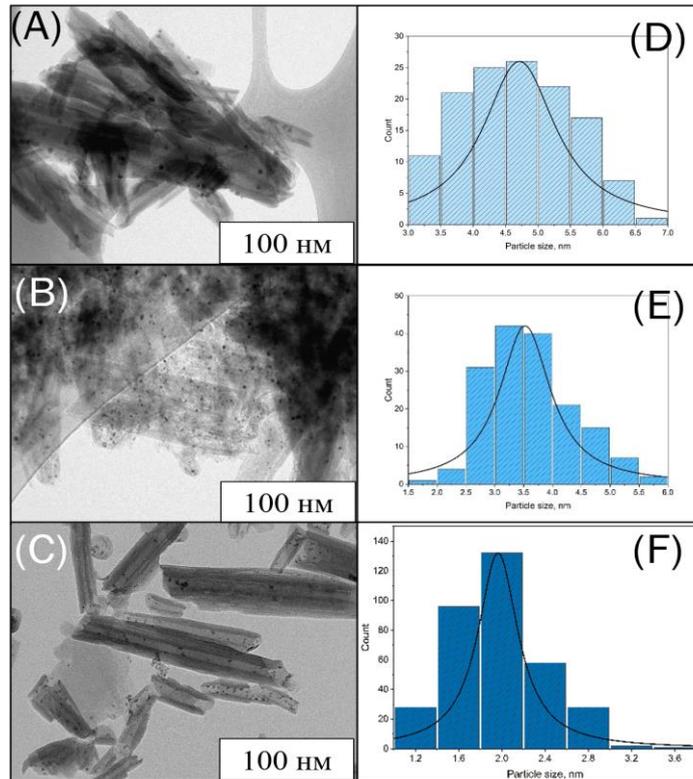


Рисунок 13 – Снимки ПЭМ (А-С) и распределение частиц по размерам (D-F) для катализаторов Ru/ГНТ-1 (А, D), Ru/ГНТ-2 (В, Е), Ru/ГНТ-3 (С, F)

Влияние способа нанесения активной металлической фазы на текстурные характеристики катализаторов (удельная площадь поверхности, объем и диаметр пор) изучено методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота. На рисунке 14 представлены изотермы адсорбции/десорбции азота для носителя и Ru-содержащих катализаторов.

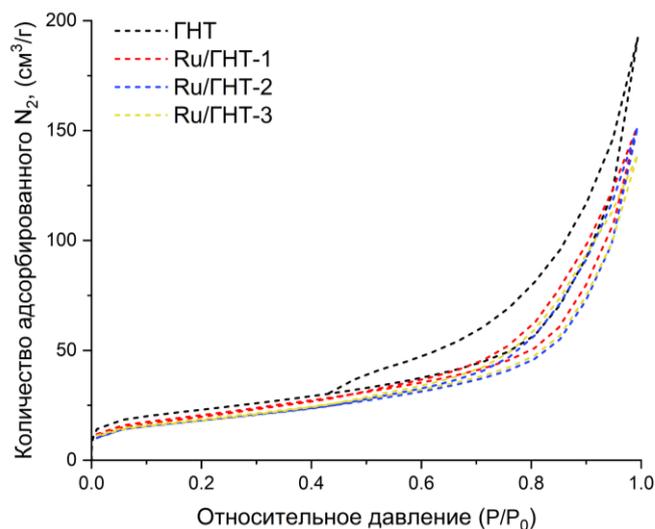


Рисунок 14 – Изотермы низкотемпературной адсорбции  $N_2$  для ГНТ и Ru-содержащих катализаторов

Как видно из рисунка 14 профили изотермы адсорбции/десорбции азота имеют схожий профиль с петлей гистерезиса в диапазоне  $P/P_0 = 0,5-0,9$ . Наличие гистерезиса свидетельствует о протекании полимолекулярной адсорбции и капиллярной конденсации. В соответствии с классификацией IUPAC, изотермы относятся к IV типу с петлей гистерезиса типа H3 [217]. При этом плато при  $P/P_0 \sim 1$  не наблюдается, что характерно для трубчатой структуры галлуазита. Форма петли гистерезиса для анализируемых образцов указывает на наличие сквозных щелевидных пор с неоднородным размером и/или формой.

Влияние метода нанесения активной фазы на текстурные характеристики катализаторов также подтверждается данными низкотемпературной адсорбции/десорбции азота (Таблица 17). Для катализатора Ru/ГНТ-1, полученного методом пропитки по влагоемкости, удельная площадь поверхности и объем пор носителя при нанесении металла изменяются незначительно, что подтверждает установленную методом ПЭМ локализацию частиц рутения на внешней поверхности. Однако для катализатора Ru/ГНТ-2, синтезированного методом пропитки под вакуумом, удельная площадь поверхности снижается до  $63 \text{ м}^2/\text{г}$ , что связано с наибольшим содержанием рутения в его составе. Форма петли гистерезиса указывает на наличие сквозных щелевидных пор с неоднородным размером и/или формой.

Таблица 17 – Текстурные характеристики ГНТ и Ru-содержащих катализаторов

Образец	Текстурные характеристики		
	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$D_{\text{пор}}, \text{ нм}$
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

Установленная с помощью ПЭМ локализация частиц металла на внешней и внутренней поверхностях галлуазита также подтверждается результатами низкотемпературной адсорбции/десорбции азота. Об этом свидетельствует существенное уменьшение удельной площади поверхности и объема пор по отношению к исходному галлуазиту. В случае катализатора Ru/ГНТ-3, синтезированного с использованием СВЧ-излучения, также происходит снижение удельной площади поверхности до 65 м<sup>2</sup>/г. Кроме того, наименьшее значение диаметра пор (7,1 нм) доказывает установленную по методу ПЭМ локализацию активной фазы преимущественно во внутренней полости нанотрубок.

Профили термопрограммируемого восстановления водородом синтезированных катализаторов также подтверждают влияние способа нанесения активной фазы на ее содержание и локализацию (Рисунок 15).

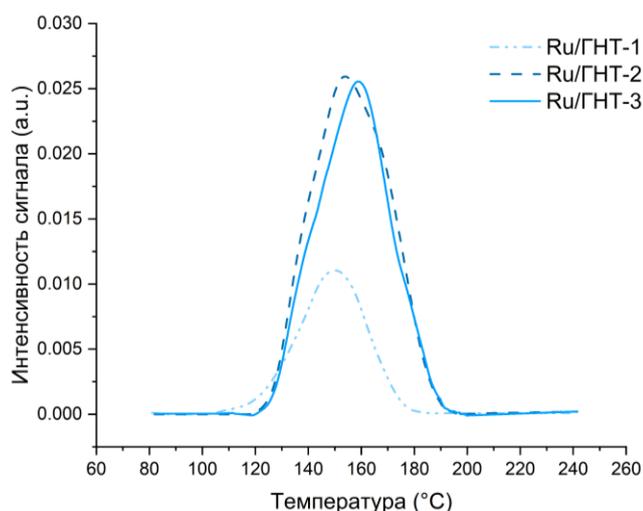


Рисунок 15– Кривые ТПВ-Н<sub>2</sub> Ru-содержащих катализаторов

Для всех образцов катализаторов поглощение водорода наблюдается в диапазоне температур 120–200 °C. Для катализатора Ru/ГНТ-1, полученного методом пропитки по влагоемкости, поглощение водорода было минимальным, что связано с низким содержанием рутения в составе катализатора (Таблица 18). Закрепление наночастиц активной фазы на внешней поверхности также подтверждалось методом ТПВ-Н<sub>2</sub>. Для образца Ru/ГНТ-1 поглощение водорода происходит в низкотемпературной области с максимумом восстановления при 153 °C. Этот факт можно объяснить восстановлением RuO<sub>2</sub>, связанного с

силанольными и силоксановыми группами внешней поверхности галлуазита. При этом пик симметричен, что может быть связано с тем, что практически все частицы  $\text{RuO}_2$  локализованы на внешней поверхности носителя. В случае катализатора Ru/ГНТ-2, полученного методом вакуумной пропитки, на кривой наблюдаются максимумы восстановления  $\text{RuO}_2$  при 153 °С и 166 °С, соответствующие восстановлению частиц  $\text{RuO}_2$ . При этом поглощение при 153 °С было наибольшим, что также согласуется с установленной по методу ПЭМ локализацией активной фазы (преимущественно на внешней поверхности носителя). Однако смещение профиля восстановления в область более высоких температур (максимум при 166 °С), свидетельствует о наличии более сильного взаимодействия наночастиц  $\text{RuO}_2$  с внутренней поверхностью носителя, состоящей из групп оксида алюминия [210,218]. Рассчитанное количество поглощенного водорода для катализатора Ru/ГНТ-2 было максимальным, что подтверждает высокое содержание активной фазы при ее нанесении методом вакуумной пропитки. По данным ТПВ- $\text{H}_2$  для образца Ru/ГНТ-3, синтезированного с использованием СВЧ-излучения, наблюдается высокая температура максимума восстановления частиц  $\text{RuO}_2$  (159 °С). Этот факт указывает на наличие более сильного взаимодействия наночастиц активной фазы с поверхностью носителя, что в случае галлуазита можно отнести к группам оксида алюминия, составляющих внутреннюю поверхность нанотрубок.

Таблица 18 – Содержание рутения в образцах катализаторов по данным ТПВ- $\text{H}_2$  и элементного анализа

Катализатор	Температура максимума восстановления, °С	Количество поглощенного водорода, ммоль/г	Содержание Ru методом ТПВ- $\text{H}_2$ , мас. %.	Содержание Ru методом РФЛА, мас. %
Ru/ГНТ-1	153	0,14	0,71	0,71
Ru/ГНТ-2	153/166	0,39	1,97	1,94
Ru/ГНТ-3	159	0,34	1,71	1,77

Следует отметить, что количество поглощенного водорода для всех образцов катализаторов соответствует теоретическому значению, которое необходимо для восстановления  $\text{Ru}^{4+}$  до  $\text{Ru}^0$ . Кроме того, расчетное значение степени окисления подтверждает наличие единственного оксида рутения ( $\text{RuO}_2$ ).

По совокупности результатов физико-химических методов анализа установлено влияние способа нанесения рутения на формирование активной фазы катализатора. В случае образца Ru/ГНТ-3 применение СВЧ-излучения позволяет локализовать наночастицы металла преимущественно на внутренней поверхности носителя. 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). В случае катализатора Ru/ГНТ-2 применение вакуумной пропитки позволяет достичь максимальной степени нанесения металла (1,94 мас. %). При этом активная фаза локализуется как на внешней, так и на внутренней поверхностях алюмосиликатных нанотрубок. Использование метода пропитки по влагоемкости приводит к образованию крупных частиц металла (4,5-5,0 нм), неравномерно распределенных по поверхности носителя. Кроме того, ключевым недостатком данного метода является самое низкое содержание рутения (0,7 мас. %) по сравнению с другими образцами катализаторов.

Обработка микроволнами в процессе нанесения активной фазы может существенно влиять на степень нанесения металла, дисперсность и локализацию наночастиц [200,204,219]. Микроволновая обработка прекурсора активной фазы способствует снижению энергетического барьера реакции восстановления. Таким образом, процесс зародышеобразования наночастиц интенсифицируется, и образуются равномерно распределенные и правильной формы частицы [220]. Кроме этого, по сравнению с традиционными методами передачи тепла, СВЧ-излучение позволяет произвести быстрый объемный нагрев без кондуктивного теплового процесса, который реализуется в других способах [221].

Таким образом, по совокупности результатов физико-химических свойств для изучения активности в ГДО компонентов лигноцеллюлозной бионефти и

гидрооблагораживания реального лигноцеллюлозного сырья выбран образец Ru/ГНТ-3.

### **3.1.2 Результаты физико-химических исследований Pt-содержащих катализаторов на основе галлуазита**

С помощью метода ПЭМ установлено, что применение метода пропитки носителя водным раствором платинохлористоводородной кислоты приводит к формированию активной фазы как на внутренней поверхности носителя, так и на внешней. Образец Pt/ГНТ-1, синтезированный под действием СВЧ-излучения и восстановленный с помощью  $\text{NaBH}_4$ , характеризуется наименьшим содержанием активной фазы (0,74 мас. %), средний размер частиц составил 4,7-5,2 нм. При этом наблюдается неоднородное распределение платины, предположительно, из-за ее частичного вымывания при восстановлении водным раствором  $\text{NaBH}_4$  (Рисунки 16А, С).

Катализатор Pt/ГНТ-2, синтезированный с помощью вакуумной пропитки и восстановленного в токе водорода, характеризуется мономодальным распределением частиц по размерам с четко выраженным максимумом при 5 нм. При этом катализатор Pt/ГНТ-2 обладает схожей с образцом Pt/ГНТ-1 дисперсностью активной фазы (Рисунки 16В, D). Однако степень нанесения металла для образца Pt/ГНТ-2 приблизительно в 2 раза выше (1,57 мас. %), чем для образца Pt/ГНТ-1. В результате был сделан вывод, что использование водорода при восстановлении позволяет значительно увеличить содержание активной фазы и улучшить распределение наночастиц металла по сравнению с катализатором, полученным под действием СВЧ-излучения и с использованием  $\text{NaBH}_4$  в качестве восстанавливающего агента.

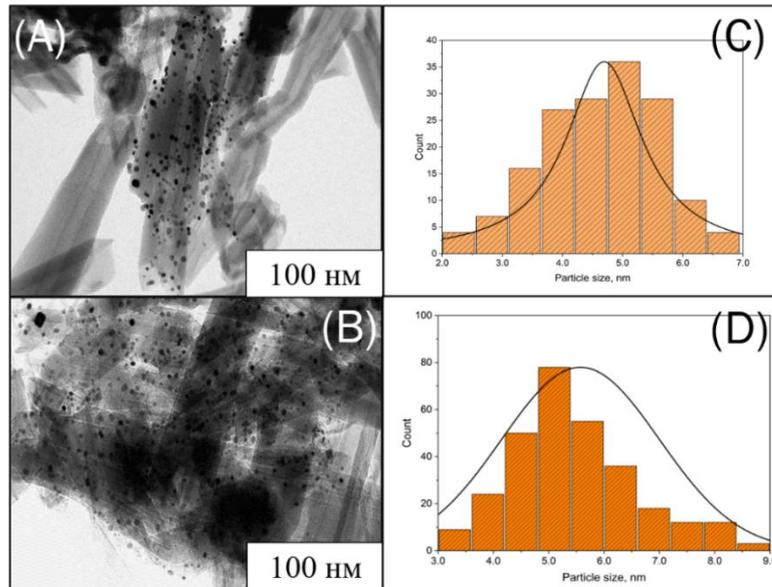


Рисунок 16 – Снимки ПЭМ (А, В) и распределение частиц по размерам (С, D) для катализаторов Pt/ГНТ-1 (А, С) и Pt/ГНТ-2 (В, D)

Согласно результатам низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, для образцов Pt-содержащих катализаторов характерны изотермы IV типа с петлей гистерезиса N3 типа по классификации IUPAC. Появление петли гистерезиса в области относительных давлений адсорбата  $P/P_0 = 0,5-0,9$  указывает на наличие полимолекулярной адсорбции и капиллярной конденсации в мезопористой структуре носителя (Рисунок 17).

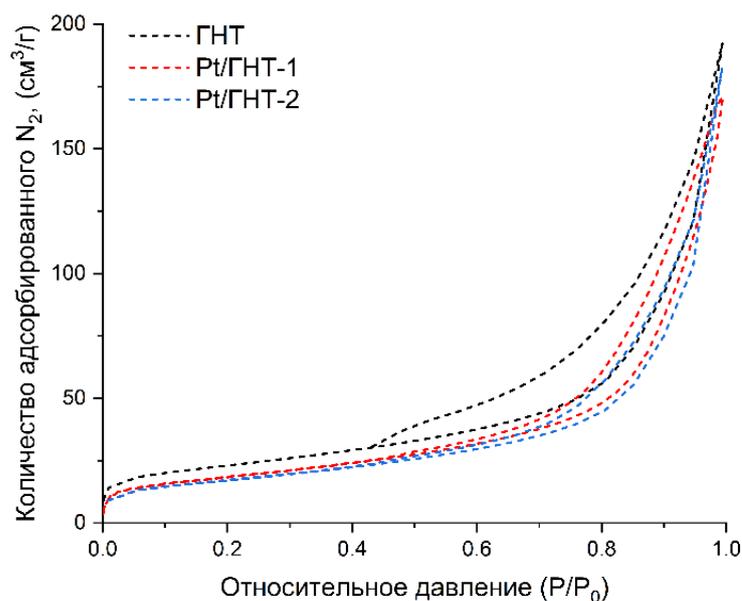


Рисунок 17 – Изотермы низкотемпературной адсорбции/десорбции азота для ГНТ и Pt-содержащих катализаторов

Влияние способа нанесения и восстановления активной фазы также подтверждается данными низкотемпературной адсорбции/десорбции азота (Таблица 19). Для образца Pt/ГНТ-1, синтезированного с помощью СВЧ-излучения и восстановленного  $\text{NaBH}_4$ , удельная площадь поверхности, диаметр и объем пор изменяются незначительно, что свидетельствует о локализации частиц активной фазы преимущественно на внешней поверхности носителя. Полученный результат полностью согласовывается с микрофотографиями ПЭМ и данными элементного анализа (Рисунок 16А, Таблица 20). Для катализатора Pt/ГНТ-2 происходит существенное снижение удельной площади поверхности, а также диаметра и объема пор носителя (Таблица 19), что указывает на локализацию частиц активной фазы на внешней и внутренней поверхностях галлуазита.

Таблица 19 – Текстуальные характеристики ГНТ и Pt-содержащих катализаторов

Образец	Текстуальные характеристики		
	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$D_{\text{пор}}, \text{ нм}$
ГНТ	67	0,21	8,2
Pt/ГНТ-1	65	0,21	8,2
Pt/ГНТ-2	60	0,20	8,0

На рисунке 18 представлены профили ТПВ- $\text{H}_2$  образцов Pt-содержащих катализаторов. Для всех катализаторов профиль поглощения водорода имеет два максимума. В случае образца Pt/ГНТ-1 восстановление оксида платины (IV) происходит при 290 °С и 570 °С. Первый низкотемпературный пик относится к слабому взаимодействию металлических частиц с внешней поверхностью носителя, сформированной оксидом кремния. Установленная методами ПЭМ и адсорбции/десорбции азота локализация активной фазы согласовывается с количеством поглощенного при восстановлении водорода (Таблица 20). Второй, менее интенсивный пик при 570 °С относится к восстановлению частиц  $\text{PtO}_2$ , связанных с поверхностью носителя, что в случае галлуазита указывает на локализацию активной фазы во внутренней полости нанотрубок. Кроме того, небольшая интенсивность поглощения водорода в высокотемпературной области

указывает на то, что основная доля частиц металла закрепилась на внешней поверхности носителя.

В случае катализатора Pt/ГНТ-2 применение вакуумной пропитки и восстановление оксидной формы предшественника в токе водорода способствует увеличению количества наночастиц, закрепленных во внутренней полости нанотрубок. Об этом свидетельствует широкий пик поглощения водорода с максимумом при 528 °С. При этом наличие максимума поглощения при 236 °С так же, как и для образца Pt/ГНТ-1 свидетельствует о локализации части активной фазы на внешней поверхности носителя. Следует отметить, что более высокая интенсивность первого пика восстановления для Pt/ГНТ-2 по сравнению с образцом Pt/ГНТ-1 может быть связана не только с большим содержанием наночастиц платины в составе катализатора, но и с восстановлением фазы оксохлорида платины ( $PtO_xCl_y$ ), которая образуется при использовании  $H_2PtCl_6$  в качестве прекурсора активного металла [222,223].

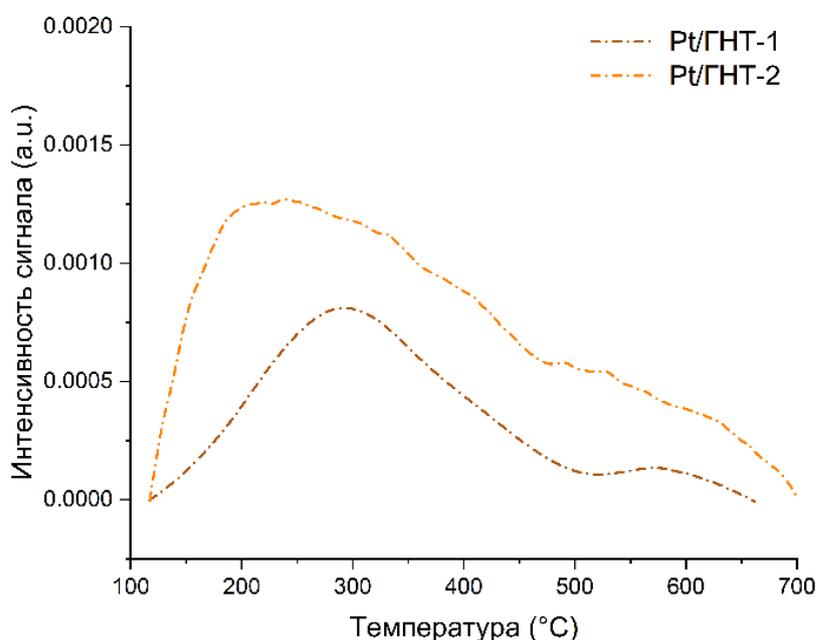


Рисунок 18 – Кривые ТПВ- $H_2$  Pt-содержащих катализаторов

Следует отметить, что количество поглощенного водорода для всех образцов катализаторов соответствует теоретическому значению, которое необходимо для восстановления ионов  $Pt^{4+}$  до  $Pt^0$ . Кроме того, расчетное значение степени окисления подтверждает наличие единственного оксида платины ( $PtO_2$ ).

Таблица 20 – Содержание платины в образцах катализаторов по данным ТПВ-Н<sub>2</sub> и элементного анализа

Образец	Температура максимума восстановления, °С	Количество поглощенного водорода, ммоль/г	Содержание Pt методом ТПВ-Н <sub>2</sub> , мас. %	Содержание Pt методом РФЛА, мас. %
Pt/ГНТ-1	290/570	0,08	0,74	0,73
Pt/ГНТ-2	236/528	0,17	1,61	1,57

Содержание платины в синтезированных образцах катализаторов, рассчитанное по данным ТПВ-Н<sub>2</sub>, коррелирует со значениями, полученными в результате измерений методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии (Таблица 20).

По результатам физико-химических методов анализа был сделан вывод о том, что применение боргидрида натрия в качестве восстановителя менее предпочтительно ввиду его слабой восстанавливающей способности по отношению к соединениям платины. Низкое содержание (0,74 мас. %), а также неоднородная локализация металлической фазы еще больше подтверждают это заключение. В случае образца Pt/ГНТ-2 применение вакуумной пропитки и восстановление активной фазы в токе водорода позволяет значительно увеличить содержание наночастиц платины (1,57 мас. %). Кроме того, установленная локализация частиц платины, позволяет сделать вывод о том, что восстановление в токе водорода способствует закреплению активной фазы как на внешней, так и на внутренней поверхностях нанотрубок.

Таким образом, по совокупности результатов физико-химических методов анализа для изучения активности в ГДО компонентов лигноцеллюлозной бионефти и гидрооблагораживания реального лигноцеллюлозного сырья выбран образец Pt/ГНТ-2.

### 3.1.3 Результаты физико-химических исследований Ni-содержащих катализаторов на основе галлуазита

Методом ПЭМ установлено, что для катализатора Ni/ГНТ-1, синтезированного с использованием СВЧ-излучения и  $\text{NaBH}_4$  в качестве восстанавливающего агента, практически не наблюдается закрепление частиц никеля на поверхности галлуазита, что может указывать на низкую реакционную способность боргидрида в реакции восстановления  $\text{Ni}^{2+}$  до  $\text{Ni}^0$ . Этот факт подтверждается как микрофотографиями ПЭМ (Рисунки 19А, D), так и результатами элементного анализа (Таблица 22). В связи с этим для дальнейших исследований были использованы образцы катализаторов Ni/ГНТ-2 и Ni/ГНТ-3.

По микрофотографиям ПЭМ образца Ni/ГНТ-2 установлено, что вакуумная пропитка с последующим восстановлением боргидридом натрия обеспечивает закрепление активной фазы преимущественно во внутренней полости галлуазита. При этом небольшая доля наночастиц металла локализуется на внешней поверхности алюмосиликатных нанотрубок (Рисунки 19В, E). По данным статистической обработки микрофотографий ПЭМ средний размер наночастиц никеля составляет 4,5-5,0 нм. Для катализатора Ni/ГНТ-3, синтезированного методом вакуумной пропитки с последующим восстановлением водородом, наблюдается равномерное распределение наночастиц никеля на внешней и внутренней поверхностях галлуазита (Рисунки 19С, F).

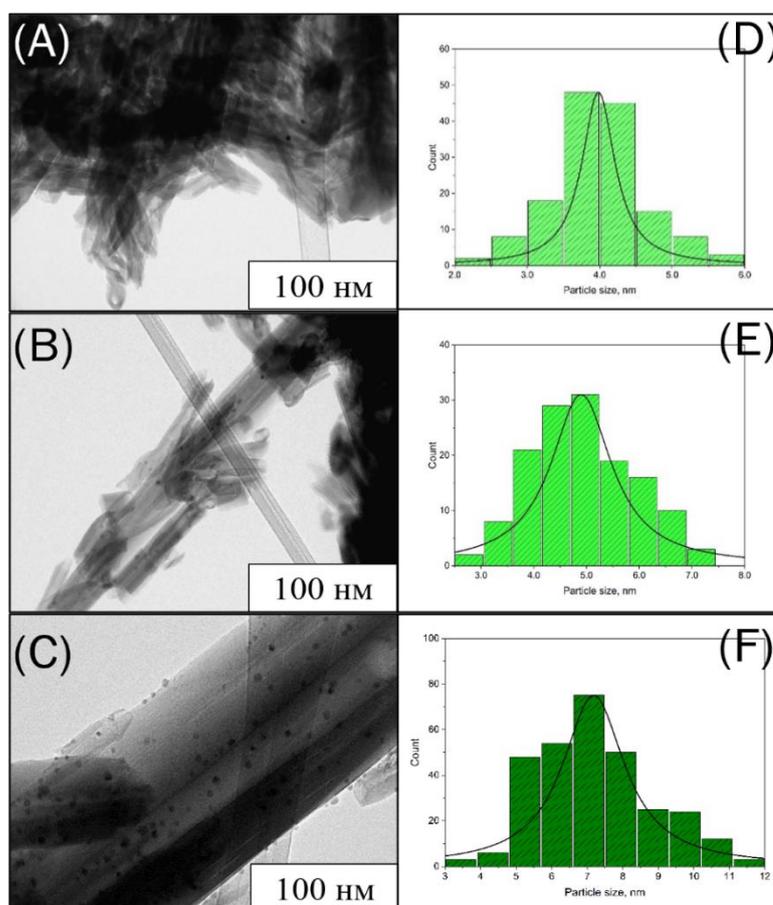


Рисунок 19 – Снимки ПЭМ (А-С) и распределение частиц по размерам (D-F) для катализаторов Ni/GHT-1 (А, D), Ni/GHT-2 (В, Е), Ni/GHT-3 (С, F)

Низкая дисперсность активной фазы (со средним размером частиц 6,5-7,0 нм) указывает на то, что применение вакуумной пропитки с последующим восстановлением в токе водорода приводит к увеличению среднего размер наночастиц никеля. Однако катализатор Ni/GHT-3 характеризуется наибольшим содержанием активной металлической фазы (Таблица 21).

Синтезированные образцы Ni-содержащих катализаторов были охарактеризованы методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота. Для всех образцов были характерны изотермы адсорбции/десорбции азота IV типа с петлей гистерезиса H3 типа (Рисунок 20). Наличие петли гистерезиса в диапазоне относительных давлений адсорбата 0,5-0,9 указывало на сохранение мезопористой структуры галлуазита после нанесения наночастиц активной фазы.

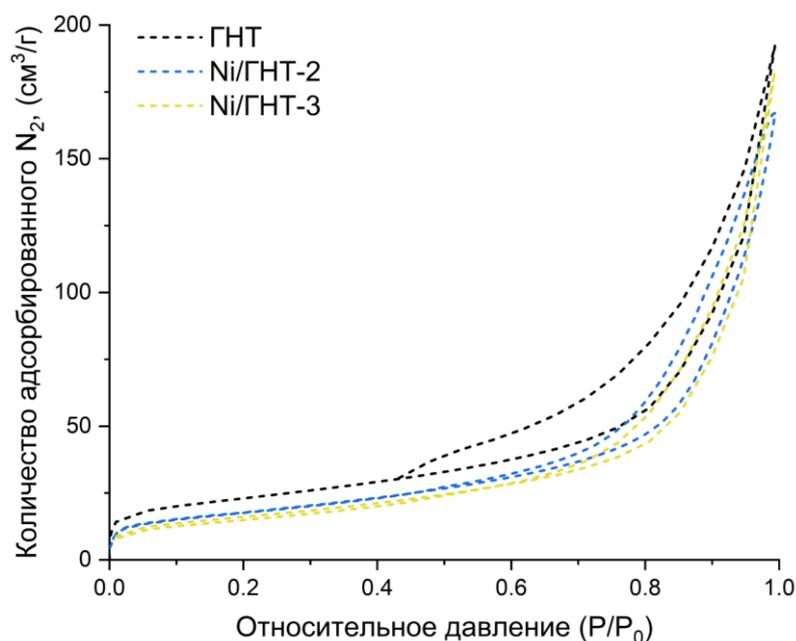


Рисунок 20 – Изотермы низкотемпературной адсорбции/десорбции азота ГНТ и Ni-содержащих катализаторов

Влияние метода нанесения активной фазы также подтверждается данными низкотемпературной адсорбции/десорбции азота (Таблица 21). Для катализатора Ni/GHT-2, синтезированного методом вакуумной пропитки с последующим восстановлением боргидридом натрия, происходит уменьшение удельной площади поверхности по сравнению с исходным галлуазитом. При этом объем и диаметр пор носителя изменяются незначительно, что косвенно указывает на закрепление большей доли наночастиц никеля на внешней поверхности носителя. Полученный результат не согласовывается с локализацией, обнаруженной методом ПЭМ. Вероятно, изменение текстурных характеристик незначительно ввиду низкого содержания активной фазы (Таблица 21). В то время как для катализатора Ni/GHT-3, синтезированного методом вакуумной пропитки с последующим восстановлением водородом, происходит существенное уменьшение как удельной площади поверхности, так и размеров пор носителя. При этом содержание активной фазы было наибольшим среди всех образцов катализаторов (Таблица 22), что в совокупности с результатом ПЭМ позволяет сделать вывод о равномерном закреплении наночастиц никеля на внешней и внутренней поверхностях галлуазита.

На рисунке 21 представлены профили ГПВ-Н<sub>2</sub> образцов Ni-содержащих катализаторов. Катализатор Ni/ГНТ-2 характеризуется одним максимумом восстановления водорода при температуре 390 °С, а для катализатора Ni/ГНТ-3 восстановление протекает в двух температурных областях с максимумами поглощения при 299 °С и 388 °С.

Таблица 21 – Текстуальные характеристики ГНТ и Ni-содержащих катализаторов

Образец	Текстуальные характеристики		
	S <sub>БЭТ</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>пор</sub> , см <sup>3</sup> /г	D <sub>пор</sub> , нм
ГНТ	67	0,21	8,2
Ni/ГНТ-2	63	0,20	8,2
Ni/ГНТ-3	59	0,18	8,0

В случае катализатора Ni/ГНТ-2, использование вакуумной пропитки с последующим восстановлением фазы наночастиц металла боргидридодом натрия способствует формированию наночастиц никеля преимущественно во внутреннем пространстве нанотрубок галлуазита. Полученный результат в совокупности с низким содержанием никеля (0,68 мас. %) можно отнести к вымыванию наночастиц активной фазы, локализованных на внешней поверхности галлуазита, при восстановлении водным раствором NaBH<sub>4</sub>. Об этом свидетельствует наличие только одного пика поглощения водорода при 390 °С, что соответствует восстановлению NiO, связанного с группами оксида алюминия.

Наличие двух пиков поглощения водорода для катализатора Ni/ГНТ-3, полученного методом пропитки под вакуумом, указывает на локализацию наночастиц никеля как на внешней поверхности, так и во внутренней полости ГНТ. Это наблюдение полностью согласовывается с тем, что наблюдается на изображениях ПЭМ. Первый пик при 299 °С соответствует восстановлению NiO, связанного с силанольными и силоксановыми группами внешней поверхности галлуазита. Второй пик поглощения водорода наблюдается в области более

высоких температур (300-420 °С), что указывает на сильное взаимодействие частиц NiO с группами оксида алюминия, которые образуют внутреннюю поверхность галлуазита. Кроме того, второй пик поглощения водорода можно отнести к высокодисперсным частицам NiO, взаимодействующим со внутренней поверхностью галлуазита за счет сил электростатического притяжения [224].

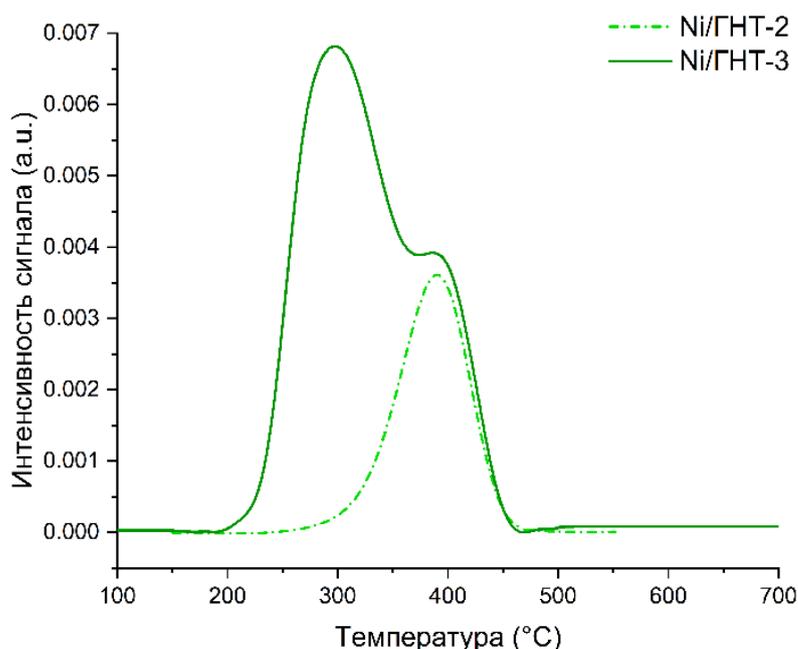


Рисунок 21 – Кривые ТПВ-H<sub>2</sub> Ni-содержащих катализаторов

Следует отметить, что для обоих образцов отсутствует максимум при температурах выше 600 °С, который соответствует восстановлению стабильной фазы NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> со структурой шпинели. Образования фазы алюмината никеля старались избежать при синтезе образцов из-за известного отрицательного влияния шпинели на каталитическую активность [225]. Отсутствие пиков в низкотемпературной области (<200 °С) подтверждает отсутствие несвязных с поверхностью носителя частиц NiO [226].

Установлено, что количество поглощенного водорода соответствует теоретическому значению, необходимому для восстановления Ni<sup>2+</sup> до металлического состояния (Таблица 22). Таким образом, расчеты подтверждают наличие единственного оксида никеля NiO.

Таблица 22 – Содержание никеля в образцах катализаторов по данным ТПВ-Н<sub>2</sub> и элементного анализа

Образец	Температура максимума восстановления, °С	Количество поглощенного водорода, ммоль/г	Содержание Ni методом ТПВ-Н <sub>2</sub> , мас. %	Содержание Ni методом РФЛА, мас. %
Ni/ГНТ-1	-	-	-	0,19
Ni/ГНТ-2	390	0,12	0,67	0,68
Ni/ГНТ-3	299/388	0,27	1,60	1,59

Содержание никеля в синтезированных образцах катализаторов, рассчитанное по данным ТПВ-Н<sub>2</sub>, коррелирует со значениями, полученными при измерениях методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии (Таблица 22).

По совокупности результатов физико-химических методов анализа было установлено влияние способа нанесения никеля на формирование активной фазы катализатора. В случае образца Ni/ГНТ-1 практически не наблюдается закрепления частиц никеля на поверхности галлуазита. В случае образца Ni/ГНТ-2 применение вакуумной пропитки позволяет несколько увеличить содержание металла в составе катализатора (0,68 мас. %). При этом установленная локализация активной фазы позволяет сделать вывод, что применение боргидрида натрия в качестве восстановителя является менее предпочтительным ввиду его слабой восстанавливающей способности по отношению к соединениям никеля. Для образца Ni/ГНТ-3 применение вакуумной пропитки с последующим восстановлением наночастиц никеля в токе водорода приводит к наибольшему содержанию металла в составе катализатора (1,59 мас. %). Для данного катализатора характерно равномерное распределение металлической фазы на внешней и внутренней поверхностях носителя (средний размер частиц 6,5–7,0 нм).

Таким образом, по совокупности результатов физико-химических методов анализа для изучения активности в ГДО компонентов лигноцеллюлозной бионефти

и гидрооблагораживания реального лигноцеллюлозного сырья выбран образец Ni/ГНТ-3.

### 3.1.4 Каталитические свойства Ru-, Pt-, Ni-содержащих систем на основе галлуазита в гидродеоксигенации компонентов лигноцеллюлозной бионефти

На рисунке 22 представлены результаты ГДО 10 мас. % модельной смеси фенола в воде.

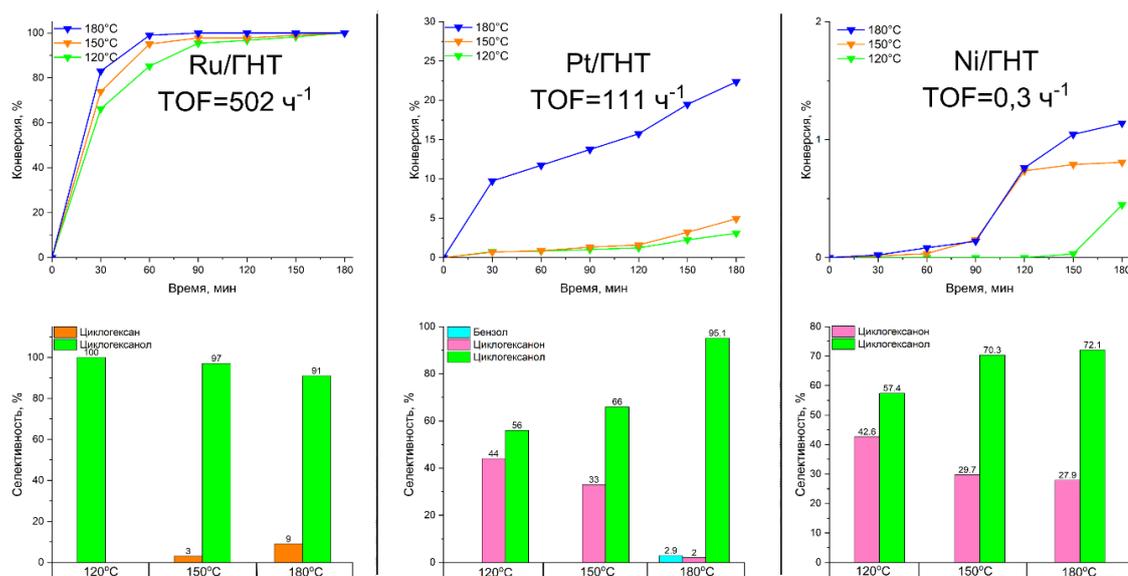


Рисунок 22 – Зависимость конверсии фенола от времени и селективность по продуктам ГДО модельной смеси фенол-вода на катализаторах Ru/ГНТ, Pt/ГНТ и Ni/ГНТ в зависимости от температуры. Условия: 3,2 ммоль фенола, 2,7 мл воды,  $T=120-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ , субстрат/Me = 200,  $P(\text{H}_2)=3\text{ МПа}$

Ru-содержащий катализатор характеризуется высокой активностью во всем исследуемом интервале температур. Максимальная активность, выраженная в числе оборотов реакции на активный каталитический центр ( $\text{TOF}=502\text{ ч}^{-1}$ ), достигается при  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Основными продуктами являются циклогексан и циклогексанол, что указывает на протекание ГДО модельной смеси фенол-вода по маршруту гидрирования ароматического кольца, с последующим гидрогенолизом связи  $\text{C}_{\text{аром}}-\text{OH}$  и образованием циклогексана. Температура реакции оказывает существенное влияние на распределение продуктов ГДО модельной смеси фенол-вода. Для катализатора Ru/ГНТ при  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  процесс протекает со 100 % селективностью по циклогексанолу, которая снижается до 91 % по мере роста температуры процесса до  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Бензол в продуктах реакции не обнаружен, что

указывает на протекание ГДО по следующей схеме превращений: фенол–циклогексанол–циклогексан.

В аналогичных условиях исследован Pt-содержащий катализатор (Pt/ГНТ). Катализатор Pt/ГНТ проявляет низкую активностью ( $\text{TOF} = 111 \text{ ч}^{-1}$ ) в ГДО модельной смеси фенол-вода. Максимальная конверсия фенола составляет 22 %, основными продуктами являются циклогексанол и циклогексанон. При повышении температуры селективность образования кетона снижается, что свидетельствует о протекании ГДО по маршруту: фенол–циклогексанон–циклогексанол. При этом продукта полной ГДО (циклогексана) не обнаружено. Присутствие небольшого количества бензола в продуктах реакции (селективность – 2,9 %), указывает на низкую скорость гидрогенолиза связи  $\text{C}_{\text{аром}}\text{–ОН}$ .

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 %. Циклогексанон и циклогексанол являются основными продуктами ГДО фенола в воде.

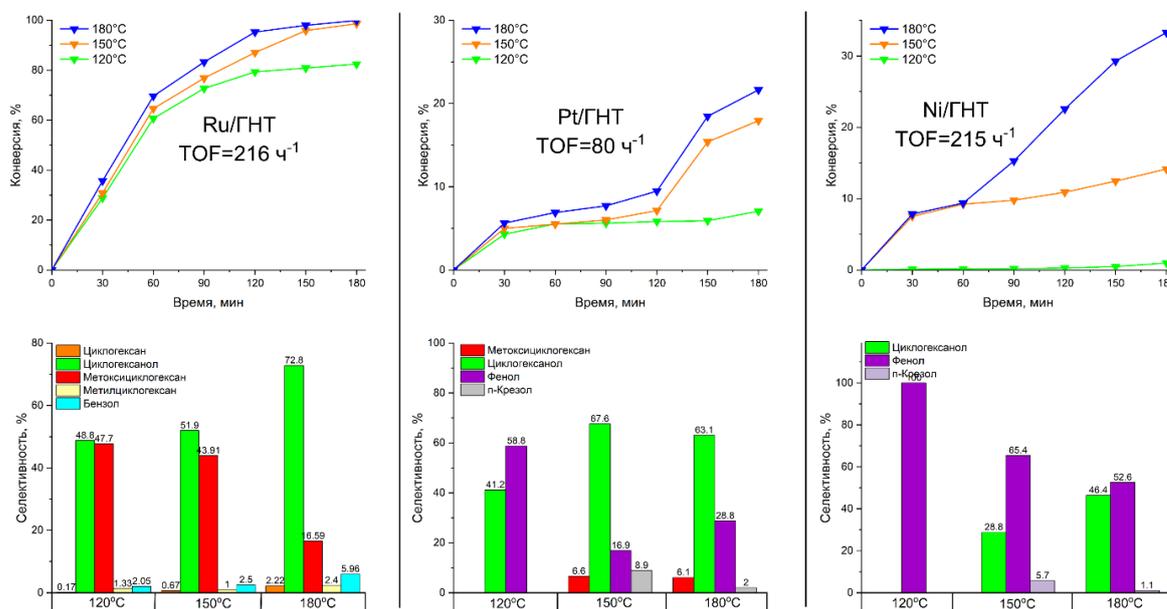


Рисунок 23 – Зависимость конверсии анизол от времени и селективность по продуктам ГДО модельной смеси анизол-вода на катализаторах Ru/ГНТ, Pt/ГНТ и Ni/ГНТ в зависимости от температуры. Условия: 2,7 ммоль анизол, 2,7 мл воды,  $T=120\text{-}180 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{субстрат/Me} = 200$ ,  $P(\text{H}_2)=3 \text{ МПа}$

Аналогичное исследование было проведено по изучению активности синтезированных металлсодержащих катализаторов в ГДО 10 мас. % модельной

смеси анизола в воде (Рисунок 23). Катализатор Ru/ГНТ проявляет высокую активность в ГДО анизола ( $\text{TOF} = 216 \text{ ч}^{-1}$ ). Количественная конверсия достигается при  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  и выше. Основными продуктами ГДО являются циклогексанол и метоксициклогексан. Селективность образования метоксициклогексана снижается по мере роста температуры процесса. Высокая селективность образования циклогексанола ( $72,6 \%$  при  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ ) указывает на протекание реакции по маршруту гидрирования ароматического кольца и гидрогенолиза связи  $\text{C}_{\text{аром}}\text{O}-\text{CH}_3$ .

Pt- и Ni-содержащие катализаторы проявляют низкую активность в ГДО модельной смеси анизол-вода. Удельная активность металлической фазы (TOF) была несколько выше, чем при ГДО фенола в воде. Однако такой результат можно связать с меньшей термодинамической устойчивостью молекулы анизола по сравнению с фенолом [227]. Основными продуктами реакции являются фенол и циклогексанол.

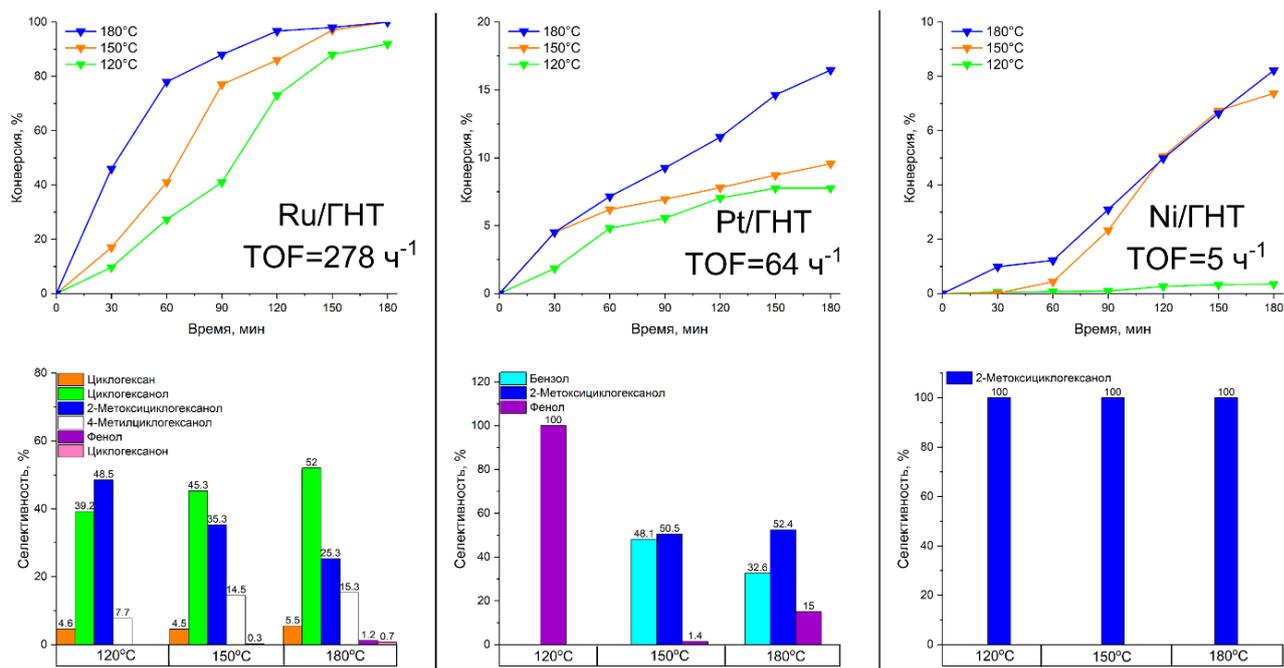


Рисунок 24 – Зависимость конверсии гваякола от времени и селективность по продуктам ГДО модельной смеси гваякол-вода на катализаторах Ru/ГНТ, Pt/ГНТ и Ni/ГНТ в зависимости от температуры. Условия: 2,4 ммоль гваякола, 2,7 мл воды,  $T=120-180 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{субстрат/Me} = 200$ ,  $P(\text{H}_2)=3 \text{ МПа}$

Установленные закономерности были дополнительно подтверждены результатами экспериментов по ГДО 10 мас. % модельной смеси гваякол-вода (Рисунок 24). Ru-содержащий катализатор проявляет высокую активность ( $\text{TOF} =$

278 ч<sup>-1</sup>) в превращении гваякола в водной среде. Однако селективность образования продуктов полной ГДО невысокая. Максимальная селективность по циклогексану составляет 5,5 %, что указывает на преобладание маршрута гидрирования. Pt- и Ni-содержащие катализаторы проявляют низкую активность в ГДО модельной смеси гваякола в воде.

На данном этапе исследования был сделан вывод о том, что Ru-содержащий катализатор на основе ГНТ проявляет наибольшую активность и стабильность в ГДО модельных соединений лигноцеллюлозной бионефти в присутствии воды по сравнению Pt- и Ni-содержащими системами. Однако низкая селективность по маршруту деоксигенации определяет необходимость модификации кислотных свойств носителя для деметоксилирования исходных субстратов, дегидратации промежуточного циклогексанола с последующим восстановлением до циклогексана. В случае Pt- и Ni-содержащих катализаторов очевидно, что вода подавляет активность наночастиц металлов, закрепленных на поверхности нанотрубок. Кроме того, наблюдаемый эффект может быть связан с блокировкой активных центров фенольными группами [212]. Перспективным вариантом повышения активности и стабильности металлосодержащих катализаторов в водной среде является предварительная гидрофобизация внешней поверхности ГНТ органическими силанами. Предполагается, что такой подход позволит локализовать наночастицы металла непосредственно во внутренней полости ГНТ, что в свою очередь обеспечит стабильность активной фазы к смыванию водой и дезактивации фенольными компонентами.

В работе было исследовано влияние природы растворителя, мольного соотношения субстрат/металл и давления водорода на активность катализатора Ru/ГНТ (Рисунок 25).

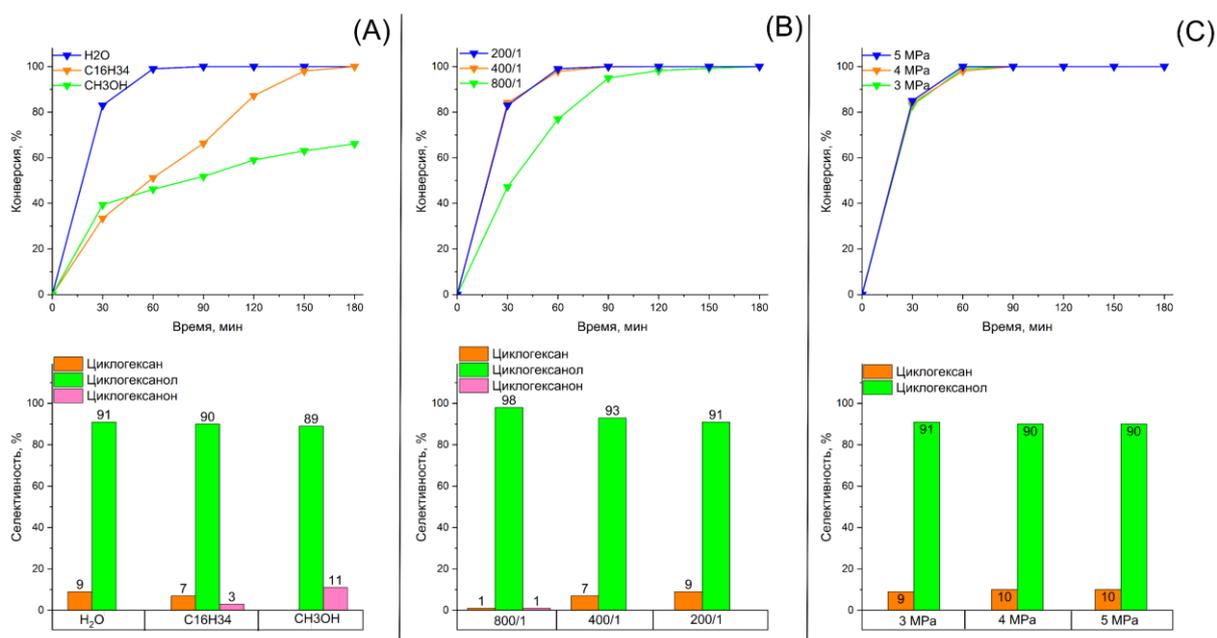


Рисунок 25 – Зависимость конверсии фенола от времени и селективность по продуктам ГДО модельных смесей фенола на катализаторе Ru/ГНТ в зависимости от природы растворителя (А), соотношения субстрат/Ме (В), давления водорода (С). Условия: 3,2 ммоль фенола, 2,7 г растворителя,  $T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$ , субстрат/Ме = 200-800,  $P$ ) 3-5 МПа

В случае ГДО модельной смеси фенол-гексадекан активность катализатора Ru/ГНТ была несколько ниже по сравнению с аналогичными экспериментами в воде (Рисунок 25А). Распределение продуктов реакции изменяется несущественно: основными продуктами ГДО являются циклогексанол и циклогексан (селективности – 7 % и 90 % соответственно). Кроме этого, в продуктах реакции обнаружен циклогексанон (селективность – 3 %) – промежуточное соединение, предшествующее образованию циклогексанола. Пониженная активность катализатора Ru/ГНТ в гексадекане, вероятно, связана с низкой растворимостью фенола в неполярной фазе, что, в свою очередь, оказывает негативное влияние на диффузию молекул субстрата к активным центрам катализатора.

Установлено, что Ru-содержащий катализатор проявляет низкую активность в ГДО 10 мас. % модельной смеси фенол-метанол (Рисунок 25А). Максимальная конверсия фенола составляет 66%. Поскольку в условиях ГДО компонентов бионефти могут образовываться спирты, в частности метанол, то снижение конверсии субстратов может быть вызвано обратной реакцией конденсации и смещением термодинамического равновесия по принципу Ле-Шателье-Брауна в

сторону реагирующих молекул. Кроме того, влияние растворителя на активность катализаторов на основе переходных металлов может проявляться в конкурентной адсорбции фенольных компонентов и/или молекул водорода и метанола на активных центрах катализатора [228].

Активность катализатора Ru/ГНТ была исследована в ГДО модельной смеси фенол-вода при различном мольном отношении субстрат/металл (200-800 моль/моль), температуре 180 °С и давлении  $H_2$  – 3 МПа (Рисунок 25В). Установлено, что увеличение мольного отношения субстрат/металл способствует снижению активности катализатора в данных условиях. При мольном отношении субстрат/металл = 800 моль/моль снижается начальная скорость реакции, а селективность образования циклогексана составляет 1 %. О снижении активности при увеличении мольного отношения субстрат/металл до 800 моль/моль также свидетельствует наличие в продуктах реакции промежуточного соединения – циклогексанона (селективность – 1 %). Это связано с уменьшением доступности активной поверхности катализатора, что приводит к снижению интенсивности массопереноса молекул субстрата и продуктов реакции.

Влияние давления  $H_2$  на активность Ru-содержащего катализатора было изучено в диапазоне 3-5 МПа, при температуре 180 °С, соотношении субстрат/металл = 200. В качестве растворителя использовали воду. Установлено, что давление 3 МПа являлось оптимальным в ГДО кислородсодержащего сырья, обеспечивая максимальное превращение субстратов (Рисунок 25С). Дальнейшее увеличение давления до 5 МПа не приводит к существенным изменениям в превращении сырья.

Таким образом, для Ru-содержащего катализатора были установлены оптимальные условия ГДО компонентов лигноцеллюлозной бионефти: температура – 180 °С, давление  $H_2$  – 3 МПа, мольное соотношение субстрат/металл – 200, растворитель – вода.

### **3.2 Исследование влияния кислотного деалюминирования на физико-химические свойства галлуазита и Ru-содержащих катализаторов на его основе<sup>3</sup>**

Гидродеоксигенация представляет собой сложный процесс, протекание которого включает стадии деметоксилирования и дегидратации на кислотных центрах носителя катализатора. Немодифицированные ГНТ обладают низкой концентрацией кислотных центров (0,1-0,2 ммоль/г), что накладывает ограничение на использование галлуазита в кислотно-катализируемых реакциях. Кислотность алюмосиликатных нанотрубок может быть избирательно увеличена за счет деалюминирования (травления). Кроме этого, кислотное травление позволяет улучшить текстурные характеристики, такие как диаметр внутренней полости нанотрубок, удельная площадь поверхности, объем пор, что ускоряет массоперенос объемных молекул органических субстратов к активным центрам катализатора.

#### **3.2.1 Результаты физико-химических исследований деалюминированного галлуазита**

На рисунке 26 представлен схема проведения кислотного деалюминирования ГНТ. Нанотрубка галлуазита характеризуется внешним диаметром 60-70 нм и внутренним диаметром 10-15 нм. При этом нанотрубки обычно состоят из 35-40 алюмосиликатных слоев с расстоянием между слоями 1,0-1,5 нм. В результате кислотного травления количество алюмосиликатных слоев снижается с 38 до 19 (Рисунок 26А).

---

<sup>3</sup>При работе над данным разделом диссертации использованы материалы следующей публикации автора, в которой, согласно Постановлению о присуждении ученой степени ВАК и Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: Zasyalov 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 (2024) Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 342, 123425.

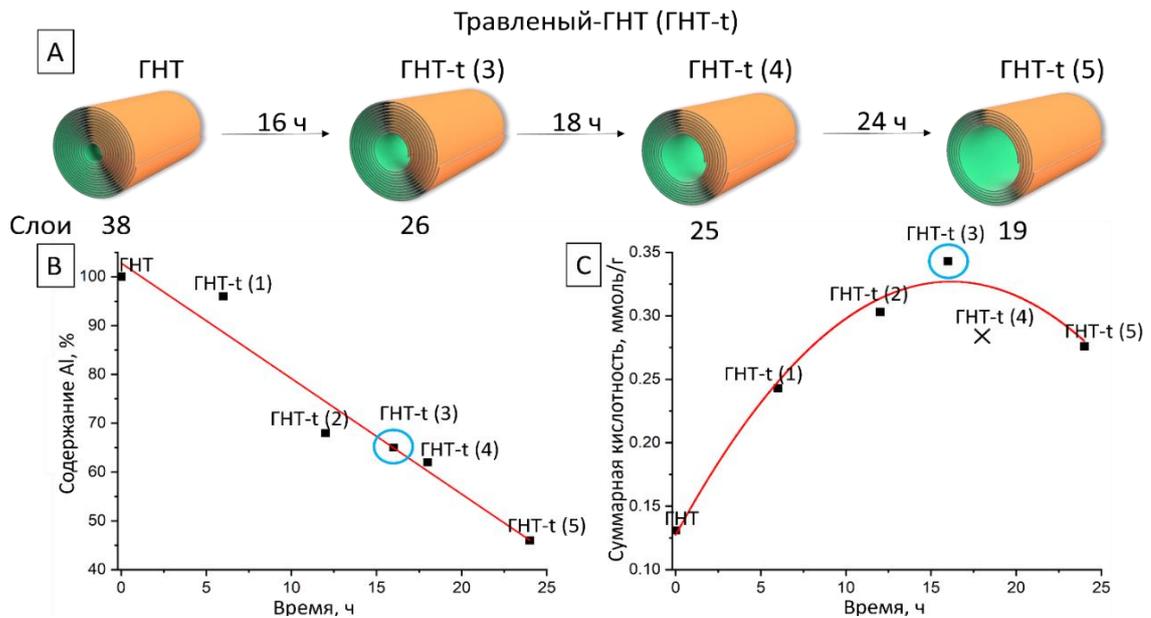


Рисунок 26 – Иллюстрация процесса dealюминирования ГНТ (А), Относительное содержание Al как функция времени кислотного травления (В), Суммарная кислотность dealюминированных ГНТ как функция времени кислотного травления (С). Условия: 65 °С,  $C_m(H_2SO_4)$  -2 M, 6-24 ч

Эти данные соответствуют содержанию Al в образцах ГНТ, полученных после dealюминирования (Рисунок 26В, Таблица 23). В результате кислотной обработки содержание Al в каждом алюмосиликатном слое уменьшается послойно во внутренней поверхности с последующим увеличением диаметра внутренней полости нанотрубок до 28 нм (Рисунок 27, Таблица 23).

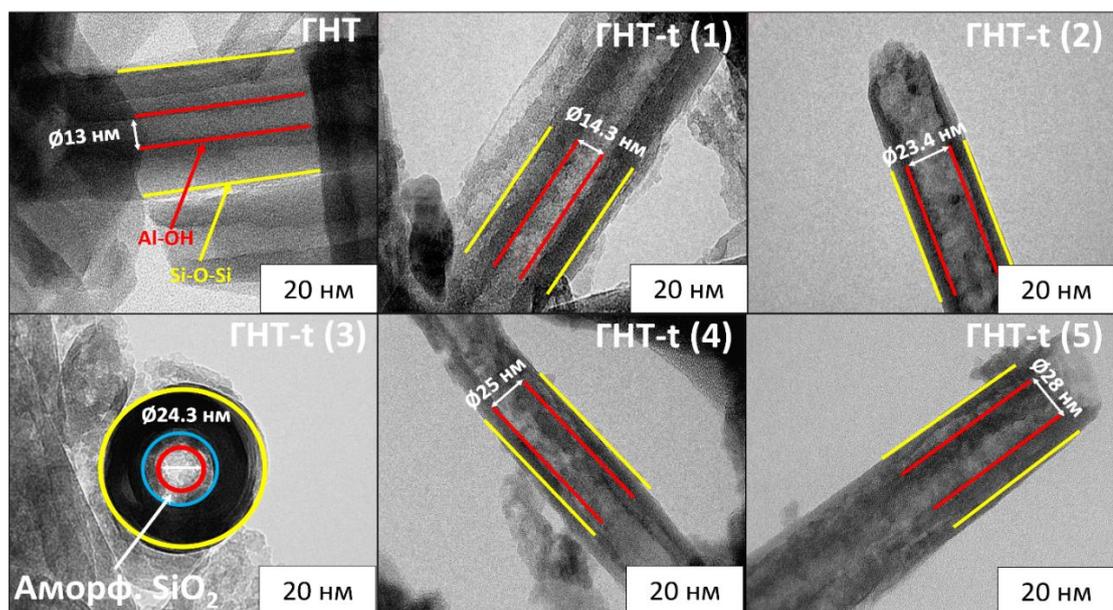


Рисунок 27 – Микрофотографии ПЭМ исходных и протравленных кислотой ГНТ. Условия: 65 °С,  $C_m(H_2SO_4)$  -2 M, 6-24 ч

Размер внешнего диаметра нанотрубок не изменяется при обработке кислотой, что свидетельствует о том, что происходит травление исключительно внутренней полости алюмосиликатной нанотрубки.

Таблица 23 – Физико-химические свойства и параметры dealюминирования 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

Для всех образцов ГНТ dealюминирование приводит к увеличению мольного соотношения Si/Al с 0,91 до 3,07 (Таблица 23). Уменьшение содержания Al в образцах ГНТ, обработанных кислотой, можно объяснить высвобождением частиц Al из октаэдрических фрагментов структуры алюмосиликатного слоя в соответствии со следующей реакцией [229]:



С помощью метода ПЭМ изучена структура исходных и dealюминированных кислотой ГНТ (Рисунок 27). Для исходного галлуазита подтверждается наличие четкой кристаллической морфологии с внутренним диаметром 13 нм. Для dealюминированных образцов ГНТ кристалличность постепенно снижается с увеличением времени кислотной обработки, но не утрачивается полностью. Установлено, что внутренняя полость ГНТ расширяется с увеличением продолжительности dealюминирования, при этом трубчатая структура ГНТ сохраняется даже после удаления 54 % алюминия (Таблица 23).

На рисунке 28 показаны профили ТПД-NH<sub>3</sub> для исходных и протравленных кислотой ГНТ.

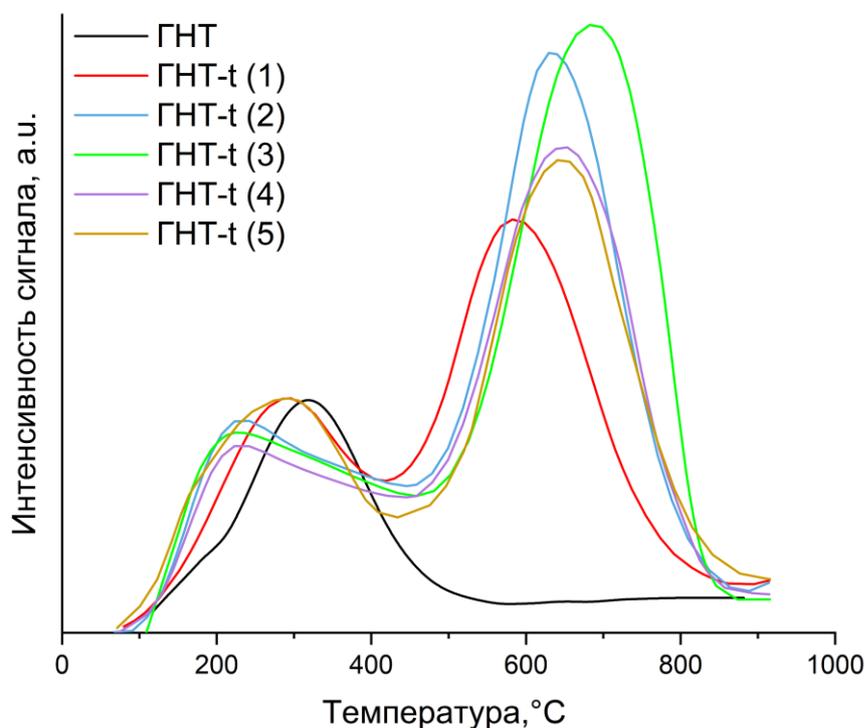


Рисунок 28 – Кривые ТПД-NH<sub>3</sub> для исходных и травленных ГНТ

На основании представленных результатов можно выделить два основных пика десорбции аммиака: первый находится в области низких температур (150-200 °C), что соответствует слабым кислотным центрам, тогда как второй пик в области высоких температур (320-400 °C) и относится к средним и сильным кислотным центрам. Общая кислотность достигает максимального значения (0,343 ммоль/г) спустя 16 ч кислотной обработки (Таблица 23). Вероятно, увеличение количества кислотных центров связано с долей алюмоиольных фрагментов Al-OH и их протонированных форм Al-OH<sub>2</sub><sup>+</sup>, образующихся при деалюминировании. Вследствие этого, связь Al-O в алюмосиликатном каркасе ослабевает, а лабильность атома кислорода при pH~1 увеличивается, что способствует разрыву связей Al-O и выходу ионов Al<sup>3+</sup> из структуры ГНТ. Перед полным разрушением структуры галлуазита межатомные связи перестраиваются, а изолированные атомы Al высвобождаются, образуя фрагменты типа Si-O-Al-OH<sub>1-2</sub> с одним и/или двумя подвижными протонами [214,230,231].

Это предположение подтверждается результатами ИК-Фурье спектроскопии пиридина (Рисунок 29, Таблица 24).

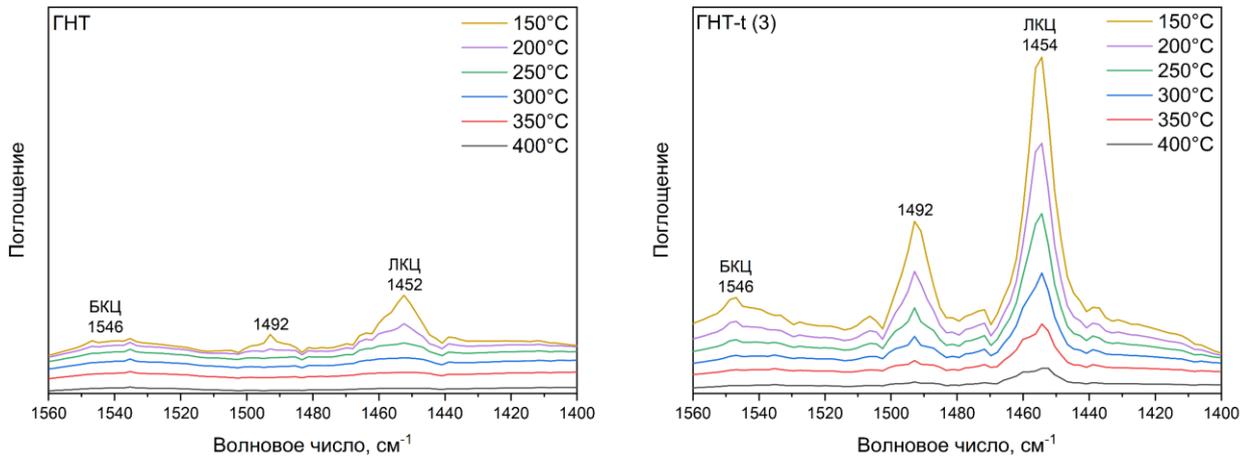


Рисунок 29 – ИК-Фурье спектры адсорбции пиридина для исходных ГНТ и деалюминированного образца ГНТ-t (3)

Поглощение пиридина при длинах волн  $1545$  и  $1450$   $\text{см}^{-1}$  относится к БКЦ и ЛКЦ соответственно. Полоса адсорбции пиридина при  $1492$   $\text{см}^{-1}$  относится к комбинации БКЦ и ЛКЦ и, как правило, не учитывается при расчете [232,233].

Таблица 24 – Количество кислотных центров Бренстеда и Льюиса (мкмоль/г) для исходных ГНТ и деалюминированного образца ГНТ-t (3)

Температура	ГНТ				ГНТ-t (3)			
	Адсорбция		Десорбция		Адсорбция		Десорбция	
	БКЦ	ЛКЦ	БКЦ	ЛКЦ	БКЦ	ЛКЦ	БКЦ	ЛКЦ
150 °С	15	36	7	16	32	96	9	21
200 °С	8	20	8	8	23	75	7	12
250 °С	0	12	0	4	16	63	3	12
300 °С	0	8	0	3	13	51	0	15
350 °С	0	5	0	3	13	36	1	12
400 °С	0	2	0	2	12	24	11	23

На основании представленных данных можно сделать вывод, что кислотное деалюминирование исходных ГНТ приводит к увеличению количества БКЦ и ЛКЦ в 2 и 3 раза соответственно. По данным ТПД-NH<sub>3</sub> суммарная кислотность также увеличивается в 2,6 раза с 0,131 ммоль/г до 0,343 ммоль/г (Рисунок 28, Таблица 23). Полученный результат свидетельствует о том, что различие кислотных свойств между исходными и деалюминированными ГНТ связано с «высвобождением» изолированных атомов Al из алюмосиликатного каркаса галлуазита, что приводит к образованию новых кислотных центров. Кроме этого, для исходных ГНТ адсорбция пиридина заканчивалась при 350 °С, в то время как для протравленного кислотой образца ГНТ-t (3) при данной температуре наблюдается интенсивная адсорбция пиридина на БКЦ и ЛКЦ (Рисунок 29). В результате этого можно сделать вывод, что кислотное деалюминирование ГНТ может не только увеличить концентрацию, но и силу кислотных центров.

Таким образом, 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.

### 3.2.2 Результаты физико-химических исследований Ru-содержащих катализаторов на основе исходного и деалюминированного галлуазита

На рисунке 30 представлены изотермы низкотемпературной адсорбции/десорбции азота для исходных ГНТ, деалюминированных кислотой ГНТ (ГНТ-t (3)) и Ru-содержащих катализаторов на их основе.

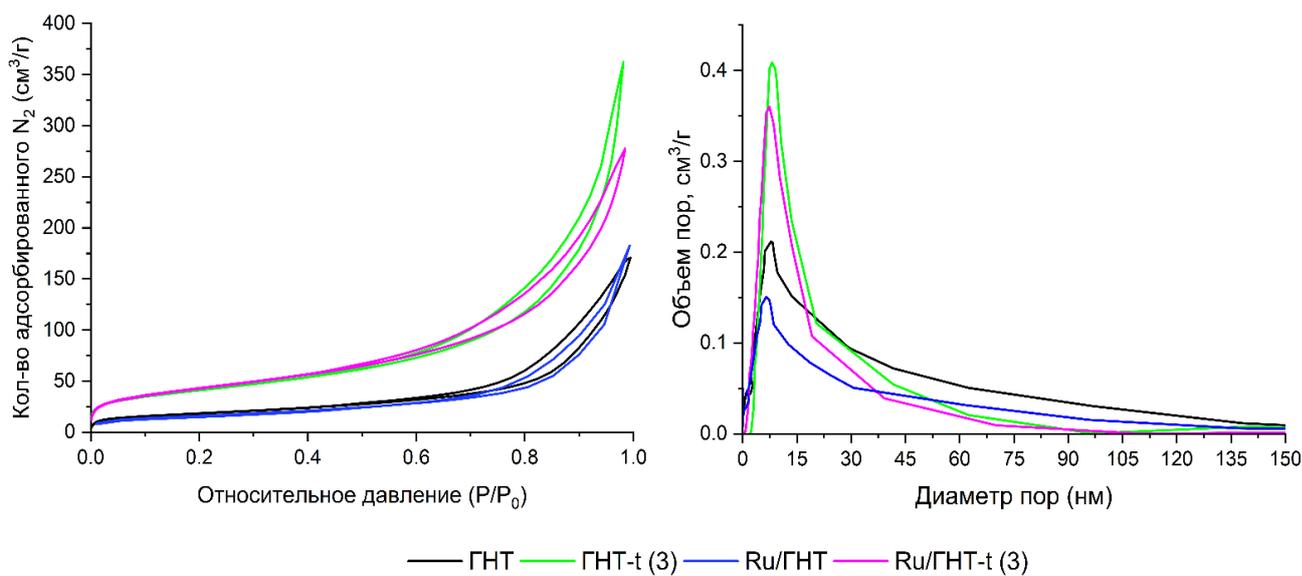


Рисунок 30 – Изотермы низкотемпературной адсорбции/десорбции  $N_2$ , объем и распределение пор по размерам для носителей на основе галлуазита и Ru-содержащих катализаторов

Изотермы соответствуют IV типу по IUPAC с петлей гистерезиса типа H3, что указывает на наличие мезопористой структуры [217]. Распределение пор по размерам для носителей и катализаторов (Таблица 25) 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-t (3) и Ru/ГНТ-t (3) соответственно.

Таблица 25 – Состав и текстурные характеристики носителей и катализаторов на основе исходного и деалюминированного галлуазита

Образец	Компонентный состав, мас. %				Текстурные характеристики		
	Ru	Si	Al	Na	$S_{БЭТ}, м^2/г$	$V_{пор}, см^3/г$	$D_{пор}, нм$
ГНТ	-	23,6	26,1	0,06	67	0,21	8,2
ГНТ-t (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-t (3)	2,0	29,6	15,9	следы	137	0,35	9,3

Кислотное деалюминирование приводит к увеличению объема и диаметра пор до  $0,4 \text{ см}^3/г$  и  $11,0 \text{ нм}$  соответственно. Травление нанотрубок приводит к удалению Al из октаэдрических фрагментов структуры алюмосиликатного слоя, что в свою очередь вызывает образование дефектов (сквозных пор) в каркасе галлуазита и, как следствие, обеспечивает доступность внутренней поверхности [234]. Удельная площадь поверхности галлуазита увеличивается более чем в два раза (до  $154 \text{ м}^2/г$ ) при 34 % деалюминировании. После нанесения активной фазы текстурные свойства образцов Ru-катализаторов незначительно отличаются от исходных носителей (Таблица 25).

Пропитка носителей прекурсором металла под действием СВЧ-излучения и ультразвукового воздействия позволяет синтезировать высокодисперсные катализаторы с наночастицами Ru размером  $1,5\text{-}2,7 \text{ нм}$ , равномерно распределенными как на внешней, так и внутренней поверхностях ГНТ (Рисунок 31).

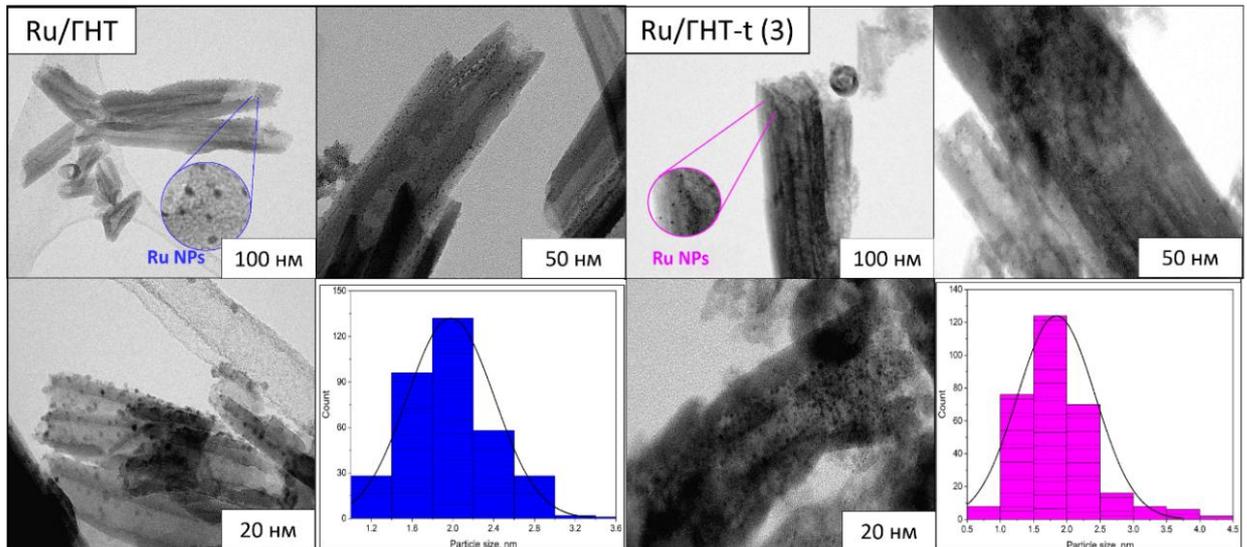


Рисунок 31 – Микрофотографии ПЭМ катализаторов Ru/ГНТ и Ru/ГНТ-t (3)

Указанная локализация наночастиц Ru отличается от наблюдаемой ранее (Рисунок 13). По-видимому, разупорядочивание структуры галлуазита после деалюминирования приводит к компенсации зарядов внешней и внутренней поверхностей. По данным распределения частиц по размерам их средний диаметр составляет около 2,0 нм для обоих катализаторов. В случае образца Ru/ГНТ наблюдается максимум при 1,8-2,0 нм на кривой распределения, при этом наночастицы были локализованы в основном на внешней поверхности нанотрубок. Это также подтверждается данными низкотемпературной адсорбцией/десорбцией  $N_2$ : удельная площадь поверхности образца Ru/ГНТ практически не изменяется после нанесения металла (Таблица 25). Для образца катализатора на основе деалюминированного галлуазита (Ru/ГНТ-t (3)) удельная площадь поверхности снижается со  $154 \text{ м}^2/\text{г}$  (для носителя) до  $137 \text{ м}^2/\text{г}$ , что обусловлено более высоким содержанием активной фазы (Таблица 24). При этом наночастицы Ru локализованы равномерно как на внешней, так и на внутренней поверхности нанотрубок. Вероятно, кислотное деалюминирование способствует увеличению степени нанесения металла во внутреннюю полость ГНТ не только за счет увеличенного внутреннего диаметра нанотрубок, но и за счет отсутствия разности потенциалов между внутренней и внешней поверхностями галлуазита [210,212,214]. 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).

На рисунке 32 показаны профили ТПВ-Н<sub>2</sub> катализаторов Ru/ГНТ и Ru/ГНТ-t (3), в таблице 26 представлены результаты количественного определения содержания активной металлической фазы.

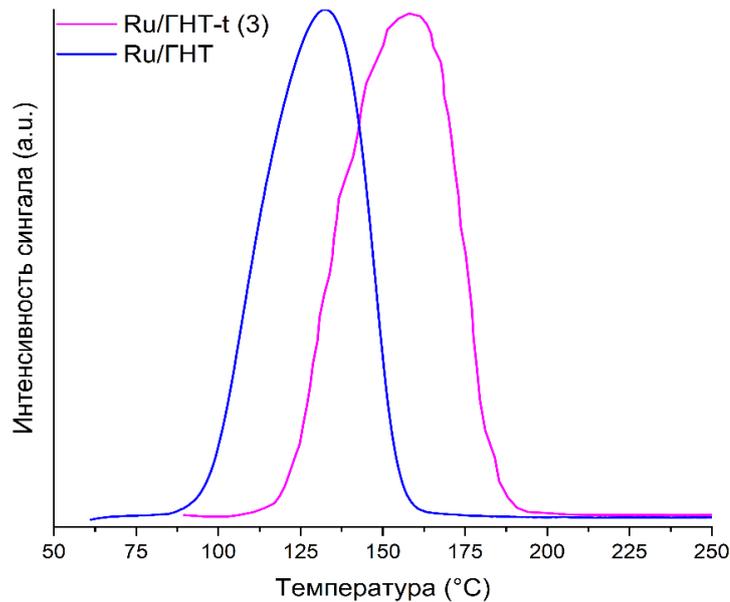


Рисунок 32 – Кривые ТПВ-Н<sub>2</sub> для катализаторов Ru/ГНТ и Ru/ГНТ-t (3)

Содержание рутения рассчитывалось на основании количества поглощенного водорода при восстановлении частиц RuO<sub>4</sub>. Для всех образцов катализаторов максимум поглощения водорода приходится на диапазон температур 130-160 °C (Рисунок 32), что указывает на то, что наночастицы активной фазы находятся на внешней и внутренней поверхностях ГНТ. Это утверждение полностью согласуется с микрофотографиями ПЭМ (Рисунок 31). Пики на кривых ТПВ-Н<sub>2</sub> симметричны, а их уширение связано со ступенчатым восстановлением оксида RuO<sub>2</sub>, связанного с силанольными и алюмооксидными группами. Для катализатора Ru/ГНТ максимум восстановления наблюдается при 132 °C, что подтверждает локализацию наночастиц рутения преимущественно на внешней поверхности галлуазита [204].

В случае катализатора Ru/ГНТ-t (3) профиль кривой восстановления схож с образцом Ru/ГНТ, однако максимум смещен в сторону более высокой температуры (157 °C). Такой результат может быть связан с более сильным взаимодействием

частиц  $\text{RuO}_2$  с группами оксида алюминия, образующими внутреннюю поверхность галлуазита [212].

Таблица 26 – Содержание рутения в образцах катализаторов по данным ТПВ- $\text{H}_2$

Образец	Температура восстановления, °С	Кол-во поглощенного $\text{H}_2$ , ммоль/г	Сод. Ru, мас. %
Ru/ГНТ	132	0,364	1,82
Ru/ГНТ-t (3)	157	0,399	2,02

Таким образом, увеличение внутреннего диаметра ГНТ в процессе кислотного деалюминирования обеспечивает увеличение количества частиц активной фазы во внутренней полости нанотрубок. Это утверждение согласуется со содержанием рутения, рассчитанным по данным ТПВ- $\text{H}_2$  (Таблица 26). Следует отметить, что содержание рутения, рассчитанное по данным ТПВ- $\text{H}_2$ , полностью согласуется с результатами энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии (Таблица 25). Разница между значениями составляет менее 5 %.

### **3.2.3 Каталитические свойства Ru-содержащих систем на основе исходного и деалюминированного галлуазита в ГДО компонентов лигноцеллюлозной бионефти**

На рисунке 33 представлена зависимость конверсии гваякола от времени и распределение продуктов ГДО 10 мас. % модельной смеси гваякола в воде для Ru-содержащих катализаторов на основе исходного и деалюминированного галлуазита.

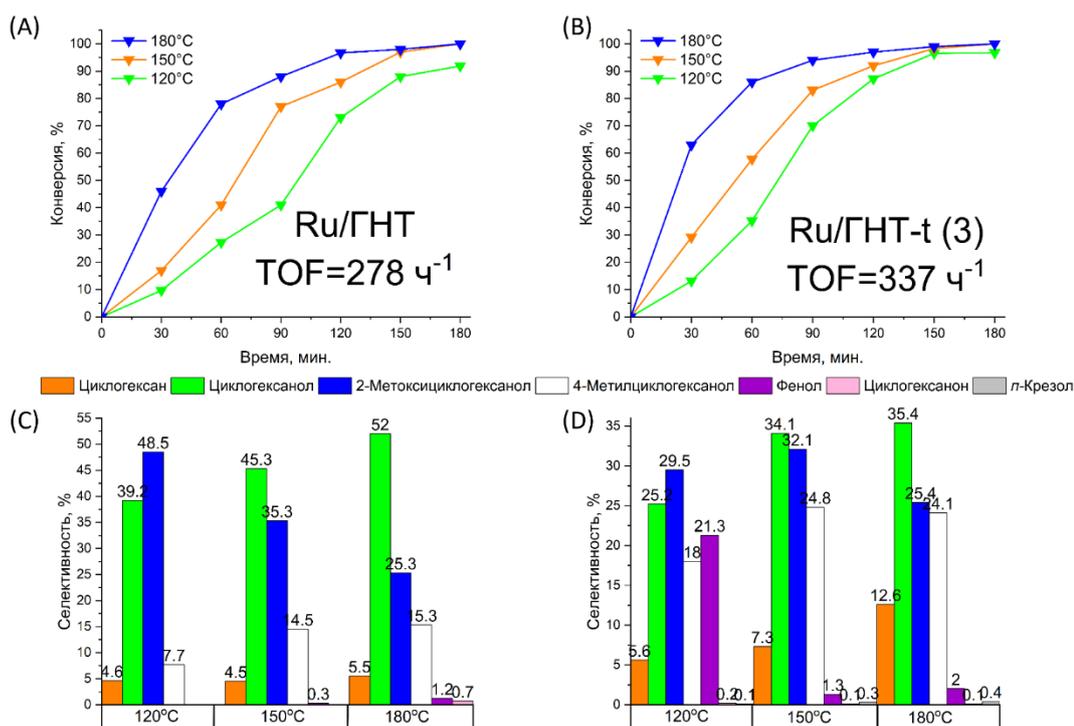


Рисунок 33 – Зависимость конверсии гваякола от времени и селективность по продуктам ГДО модельной смеси гваякол-вода на катализаторах Ru/GHT (A, C) и Ru/GHT-t (3) (B, D). Условия реакции: Субстрат/Ru – 200; T – 120-180 °C; P (H<sub>2</sub>) – 3 МПа; время – 3 ч, 2,4 ммоль гваякола, 2,7 мл дист. H<sub>2</sub>O

Для катализатора Ru/GHT (Рисунок 33А) конверсия гваякола составляет 92% при 120 °C. Степень превращения гваякола возрастает до 100 % при увеличении температуры реакции до 150 °C и выше. В качестве основных продуктов обнаружены циклогексанол и 2-метоксициклогексанол (Рисунок 33С), а максимальная селективность по циклогексанолу составила 52 % при 180 °C. На этом этапе был сделан вывод, что гваякол в условиях ГДО претерпевает превращение преимущественно путем гидрирования ароматического кольца, при этом разрыва связи C<sub>аром</sub>-ОН полярной группы не происходит [227]. Катализатор Ru/GHT проявляет достаточно высокую активность (TOF = 278 ч<sup>-1</sup>) в ГДО модельной смеси гваякола в воде при оптимальных условиях (P(H<sub>2</sub>) – 3 МПа, T – 180 °C, 3 ч). С точки зрения продуктов деоксигенации, для гваякола расщепление связи C<sub>аром</sub>-ОСН<sub>3</sub> является более предпочтительным по сравнению с разрывом связи C<sub>аром</sub>-ОН. Эти результаты согласуются с расчетами энергии диссоциации связей, которые для C<sub>аром</sub>-ОСН<sub>3</sub> и C<sub>аром</sub>-ОН составляют 375 кДж/моль и 456 кДж/моль соответственно [227]. Кроме того, высокая селективность по

циклогексанолу и 2-метоксициклогексанолу в процессе ГДО модельной смеси гваякола в воде позволяет предположить, что гидрирование и деметоксилирование протекают одновременно, и предшествуют дегидратации при относительной низкой температуре процесса (120 °C).

При 120 °C максимальная селективность образования 2-метоксициклогексанола составляет 48,5 %. По мере увеличения температуры процесса наблюдается ее снижение до 25,3 %, одновременно с этим происходит увеличение содержания в продуктах реакции циклогексанола. В результате этого был сделан вывод, что циклогексанол образуется не только вследствие гидрирования фенола, но и в ходе деметоксилирования 2-метоксициклогексанола.

Несмотря на высокую конверсию гваякола, эффективность удаления кислорода (селективность образования продуктов деоксигенации) остается на низком уровне. Максимальная селективность по циклогексану для катализатора Ru/ГНТ составляет 6 % при 180 °C (Рисунок 33С). Полученный результат ожидаем для Ru-содержащего катализатора на основе исходных ГНТ, ввиду низкой концентрации кислотных центров для чистого галлуазита (0,131 ммоль/г).

При 180 °C наблюдается увеличение селективности по побочным продуктам реакции (4-метилциклогексанола), образующихся по механизму трансалкилирования. Трансалкилирование может протекать на атомах Al, проявляющих акцепторные свойства (ЛКЦ). Таким образом, атом Al принимает вакантную электронную пару с *p*-подуровня атома кислорода, образуя слабую координационную связь с последующим гетеролитическим разрывом C<sub>аром</sub>-OCH<sub>3</sub>. После этого на слабых кислотных центрах ГНТ протекает алкилирование ароматического кольца [215]. Образование продуктов трансалкилирования не является необычным результатом для жидкофазной ГДО в присутствии бифункциональных катализаторов с высокой концентрацией ЛКЦ [12,235].

Ru-содержащий катализатор на основе dealюминированного галлуазита (Ru/ГНТ-t (3)) проявляет большую активность в ГДО модельной смеси гваякола в воде по сравнению с образцом Ru/ГНТ. Максимальная активность (TOF = 337 ч<sup>-1</sup>) проявляется при 180 °C. Катализатор Ru/ГНТ-t (3) более эффективен в отношении

образования углеводов, а максимальная селективность по циклогексану составляет 12,6 % при 100 % конверсии гваякола (Рисунок 33D). Полное превращение гваякола достигается во всем исследуемом интервале температур за исключением 120 °С (Рисунок 33B). Для катализатора Ru/ГНТ-t (3) гидрирование ароматического кольца в процессе ГДО также протекает с высокой селективностью по циклогексанолу (35 %). Однако селективность образования циклогексанола существенно ниже по сравнению с катализатором Ru/ГНТ. Подобная тенденция наблюдается в отношении 2-метоксициклогексанола. Более высокую селективность образования циклогексана по сравнению с аналогом Ru/ГНТ можно объяснить большей концентрацией кислотных центров для носителя ГНТ-t (3) (0,343 ммоль/г). При этом дегидратация протекает довольно медленно из-за высокой энергии диссоциации связи, необходимой для отрыва гидроксильной группы в молекуле гваякола.

В случае катализатора Ru/ГНТ-t (3) наблюдается повышенная селективность образования 4-метилциклогексанола (25 %). Полученный результат может быть связан с большим количеством сильных кислотных центров деалюминированного носителя ГНТ-t (3) (Таблицы 23, 24), которые облегчают протекание трансалкилирования. На основании распределения продуктов реакции сделан вывод, что трансалкилирование протекает параллельно с гидрированием и гидрогенолизом. Этот вывод дополнительно подтверждается значительным выходом фенола и следовыми количествами п-крезола для катализатора Ru/ГНТ-t (3) при 120 °С (Рисунок 33D). Полученные результаты свидетельствуют о том, что температура является одним из ключевых факторов, определяющих активность катализатора в трансалкилировании. Кроме этого, в продуктах реакции обнаружено небольшое количество циклогексанона (селективность – 0,7%) (Рисунок 33D), что указывает на последовательное превращение циклогексанона в циклогексанол. Несмотря на высокую селективность образования побочных продуктов реакций, трансалкилирование положительно влияет на эффективность ГДО с точки зрения уменьшения содержания кислорода [236]. Повышенный выход продуктов трансалкилирования может быть обусловлен не только большим

количеством кислотных центров, но и особыми условиями реакции, в частности превращением гваякола в водной среде [236].

С целью оценки влияния носителя и активной металлической фазы катализатора на маршруты превращения гваякола проведены холостые испытания (без активной фазы) (Таблица 27).

Таблица 27 – Результаты холостых экспериментов

Образец	Т, °С	Конверсия, %	Селективность, %		
			Анизол	Фенол	<i>n</i> -Крезол
ГНТ	120	4,2	24,7	75,3	-
	150	6,8	26,4	73,6	-
	180	9,3	29,2	70,8	-
ГНТ-t (3)	120	6,9	28,1	71,9	-
	150	13,1	26,1	72,7	1,2
	180	17,4	22,3	76,0	1,7

Согласно полученным результатам, основными продуктами являются анизол и фенол, небольшие количества *p*-крезола обнаружены при использовании деалюминированного носителя ГНТ-t (3). Селективность образования анизола увеличивается по мере повышения температуры процесса. Данные таблицы 26 подтверждают влияние кислотных свойств деалюминированного носителя (ГНТ-t (3)) на распределение продуктов реакции.

Диаграмма Ван-Кревелена дополнительно иллюстрирует эффективность синтезированных Ru-содержащих катализаторов (Рисунок 34).

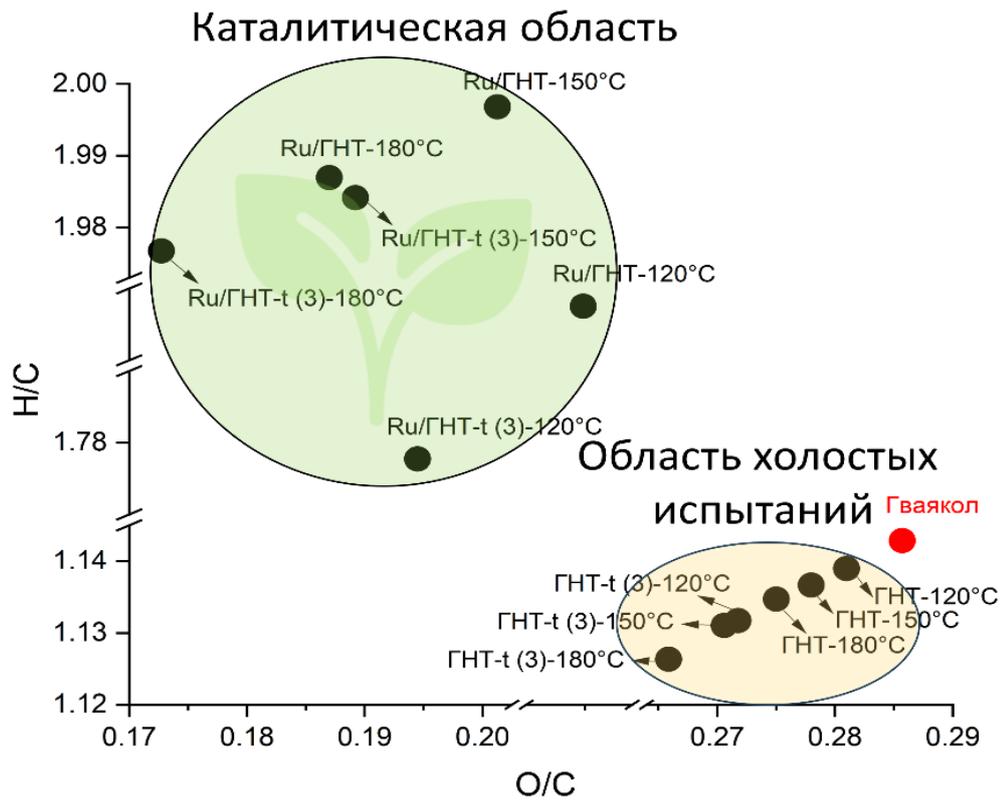


Рисунок 34 – Диаграмма Ван-Кревелена продуктов ГДО гваякола для катализаторов Ru/ГНТ, Ru/ГНТ-t (3) и носителей ГНТ, ГНТ-t (3)

В случае холостых испытаний, когда в качестве катализаторов ГДО модельной смеси гваякола в воде используются исходные и деалюминированные ГНТ, мольные соотношения O/C и H/C практически не меняются в зависимости от температуры. Для Ru-содержащих катализаторов как на основе исходного, так и протравленного кислотой галлуазита мольное соотношение O/C уменьшается, тогда как мольное соотношение H/C увеличивается по мере увеличения температуры процесса. Так, например, ГДО гваякола в присутствии катализатора Ru/ГНТ при 180 °С, давлении (H<sub>2</sub>) – 3 МПа в течении 3 ч обеспечивает значительное увеличение мольного соотношения H/C (с 1,14 до 1,99) и снижение мольного соотношения O/C (с 0,29 до 0,17) по сравнению с гваяколом. Для катализатора Ru/ГНТ максимальное значение H/C достигается при 150 °С. Образец на основе исходных ГНТ характеризуется повышенной селективностью по маршруту гидрирования по сравнению с аналогом на основе ГНТ-t (3) в одинаковых условиях. При повышении температуры процесса до 180 °С мольное соотношение H/C немного уменьшается для обоих катализаторов, в то время как интенсивность деоксигенации значительно возрастает. Учитывая значения

мольных соотношений Н/С и О/С, можно сделать вывод, что повышение температуры ГДО от 120 °С до 150 °С оказывает существенное влияние на процесс гидрирования, тогда как повышение температуры до 180 °С благоприятствует процессу деоксигенации.

На основании распределения продуктов ГДО (Рисунок 33, Таблица 27) предложены возможные пути превращения гваякола в присутствии Ru-содержащих катализаторов на основе галлуазита (Рисунок 35).

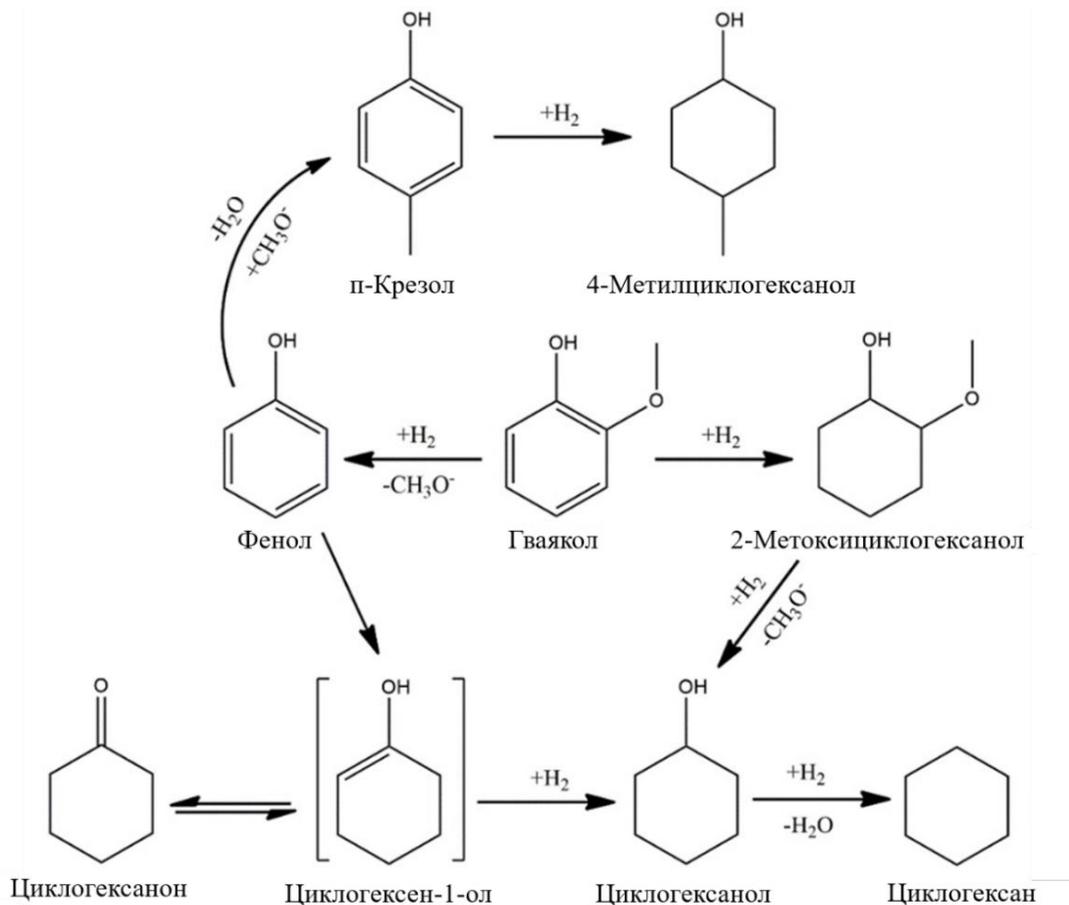


Рисунок 35 – Возможные пути реакции ГДО гваякола на катализаторах Ru/ГНТ и Ru/ГНТ-t (3)

На начальном этапе гваякол претерпевает превращение по двум параллельным маршрутам: (I) путь гидрирования, где гваякол превращается в 2-метоксициклогексанол; (II) прямая деоксигенация, включающая разрыв связи C<sub>аром</sub>-OCH<sub>3</sub>, с образованием фенола [237]. Повышенное содержание 2-метоксициклогексанола и циклогексанола в продуктах реакции указывает на то, что гваякол превращается преимущественно по пути гидрирования ароматического

кольца, при этом функциональные группы остаются незатронутыми. Однако в случае катализатора на основе dealюминированного галлуазита значительно возрастает селективность образования продуктов трансалкилирования и гидрогенолиза. Вероятно, сильные кислотные центры катализатора Ru/ГНТ-t (3) облегчают протекание дегидратации, но, несмотря на высокую температуру процесса и наличие кислого носителя, деоксигенация не является основным маршрутом ГДО гваякола.

На основании результатов каталитических испытаний предложен механизм ГДО с использованием, разработанных бифункциональных Ru-содержащих катализаторов на основе галлуазита (Рисунок 36).

На начальном этапе молекула гваякола диффундирует к поверхности катализатора и адсорбируется копланарно на металлических центрах катализатора. При этом кислородсодержащие заместители также могут взаимодействовать с поверхностными гидроксильными группами и атомами Al (БКЦ и ЛКЦ) через атом О, что приводит образованию фенолятов, как основных предшественников кокса и ядов для активной металлической фазы [169,238]. Копланарная ориентация ароматического кольца дополнительно подтверждается повышенной селективностью образования 2-метоксициклогексанола. Таким образом, на втором этапе адсорбированная молекула гваякола подвергается гидрированию ароматического кольца с образованием продукта полного восстановления (2-метоксициклогексанола) без деоксигенации.

Одновременно с этим гваякол подвергается атаке электрофилов  $H^+$  (протонов) в наиболее уязвимое с энергетической точки зрения положение  $C_{аром}-OCH_3$  (энергия диссоциации связи = 375 кДж/моль). В результате образуется промежуточный карбокатион, который стабилизируется при отщеплении группы  $-OCH_3$  [239,240]. После этого фенол, образовавшийся за счет деметоксилирования гваякола, претерпевает гидрирование в циклогексанол на металлических центрах катализатора.

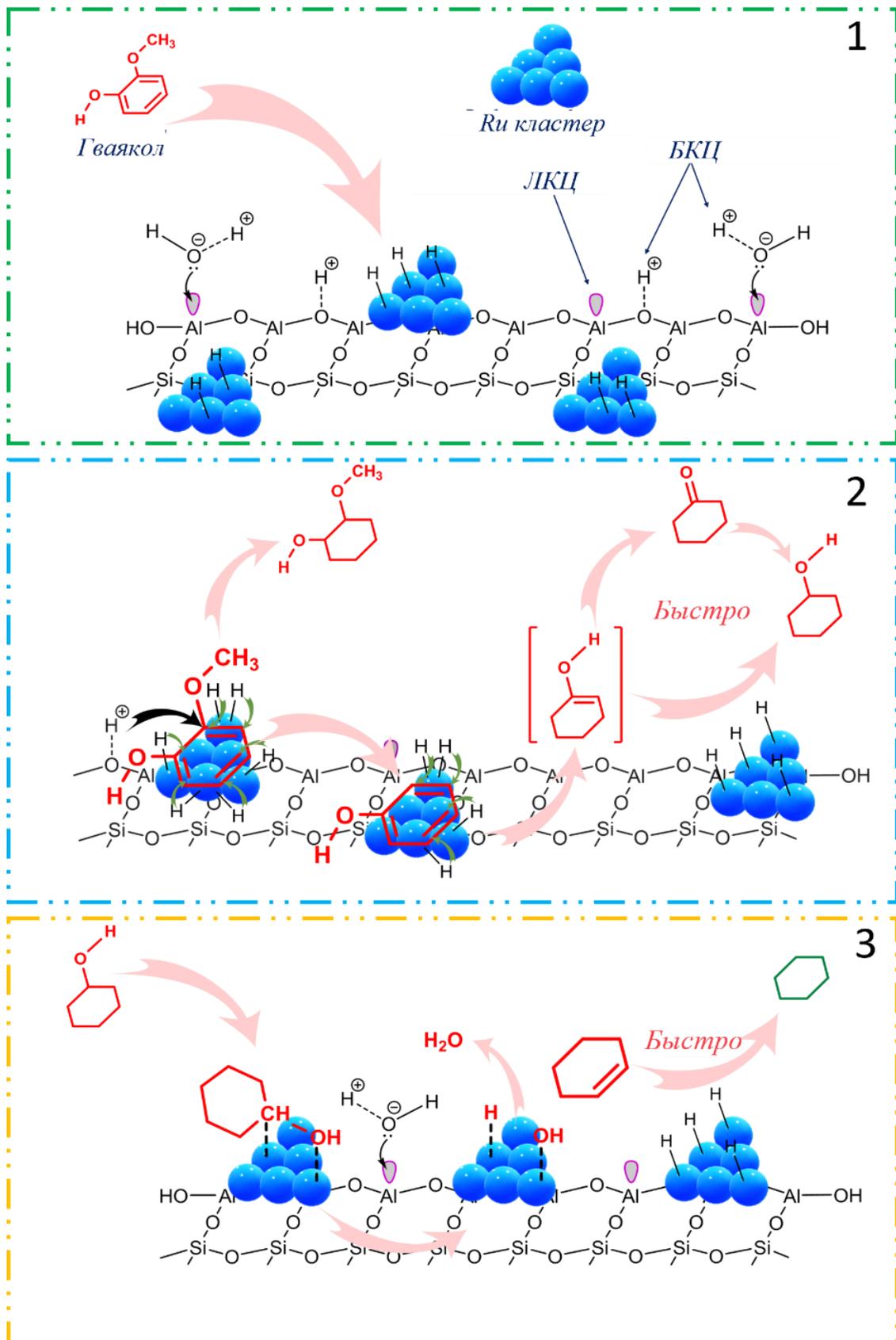


Рисунок 36 – Предположительный механизм ГДО гваякола Ru-содержащих катализаторах на основе галлузита (представлен схематически)

Поскольку конечным продуктом реакции является циклогексан, выдвинуто предположение об адсорбции –ОН группы на кластере рутения [118]. Финальный этап деоксигенации, вероятно, протекает за счет дегидратации циклогексанола с образованием циклогексена, который впоследствии легко гидрируется в циклогексан.

На основании обзора литературы проведена оценка свойств Ru-содержащих катализаторов в жидкофазной ГДО гваякола в присутствии воды (Таблица 28).

Таблица 28 – Обзор Ru-содержащих катализаторов жидкофазной ГДО гваякола

Катализатор	Ru, мас. %	T, °C	P(H <sub>2</sub> ), атм	t, ч	Гваякол /Ru	Конв., %	Селективность, %	Ссылка.
Ru/SiO <sub>2</sub>	3	180	20	4	452	100	Циклогексанол – 74,4 2-Метоксициклогексанол – 24,4 Циклогексанон – 0,9 Циклогексан – 0,2 Остальное – 0,1	[241]
Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	3	180	20	4	452	100	Циклогексанол – 86,3 2-Метоксициклогексанол – 13,2 Циклогексан – 0,5	[241]
Ru/H-ZSM-5	0,5	140	40	8	203	99	2-Метоксициклогексанол – 51,4 Циклогексан – 48,6	[241]
Ru/HY	5	250	40	2	16	91	Циклогексанон – 27,5 Циклогексан – 18,5 Циклогексанол – 18,1 Газы – 10,0 Продукты раскрытия кольца – 8,2 Циклопентилметанол – 7,9 Димеры – 6,3 Остальное – 3,5	[242]
Ru/Al-HMS	1	200	50	3	163	85	Циклогексан – 62,0 Метилциклогексан – 15,0 Циклогексанол – 11,0 2-Метилциклогексанол – 8,0 Фенол – 3,0 п-Крезол – 1,0	[152]
Ru/ГНТ-t (3)	2	180	30	3	200	100	Циклогексанол – 35,4 2-Метоксициклогексанол – 25,4 4-Метилциклогексанол – 24,1 Циклогексан – 12,6 Фенол – 2,0 п-Крезол – 0,4 Циклогексанон – 0,1	Данная работа

В результате этого можно сделать вывод, что катализатор Ru/ГНТ-t (3) не менее эффективен в ГДО гваякола в присутствии воды по сравнению с известными аналогами. Ru-содержащий катализатор на основе деалюминированного

галлуазита обеспечивает полную конверсию гваякола, тогда как при использовании аналогичных каталитических систем на основе цеолитов и мезопористых алюмосиликатов (Ru/HY, Ru/Al-HMS) не достигается количественная конверсия. Катализатор Ru/ГНТ-t (3) оказывается более эффективным в образовании углеводородов, в частности циклогексана. Кроме этого, природные алюмосиликатные нанотрубки галлуазита являются более предпочтительным носителем активной фазы катализатора с экономической точки зрения по сравнению с синтетическими алюмосиликатами и цеолитами.

### **3.3 Исследование влияния гидрофобизации поверхности галлуазита на активность и стабильность Ni- и Pt-содержащих катализаторов<sup>4</sup>**

Одним из вариантов повышения активности и стабильности металлсодержащих катализаторов ГДО лигноцеллюлозной бионефти является использование систем типа «ядро-оболочка» [243]. Наиболее перспективным материалом для синтеза таких катализаторов являются природные алюмосиликаты, в частности галлуазит. Внешняя поверхность ГНТ имеет частичный отрицательный заряд, что позволяет модифицировать ее органосиланами [212]. Использование силанизированного галлуазита в процессе синтеза бифункциональных металлсодержащих катализаторов открывает возможность локализовать активную фазу преимущественно во внутренней полости нанотрубок. В результате этого фаза наночастиц металла экранируется от действия воды, что повышает активность и стабильность катализатора в условиях ГДО. Кроме этого, катализатор проявляет гидрофобные свойства и концентрируется преимущественно в углеводородной фазе. В результате чего удается сохранить высокую степень превращения субстрата в течение нескольких циклов реакции.

---

<sup>4</sup> При работе над данным разделом диссертации использованы материалы следующей публикации автора, в которой, согласно Постановлению о присуждении ученой степени ВАК и Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования: Gleb Zasyalov, Vladimir Klimovsky, Egor Abramov, Anna Vutolkina, Ekaterina Mustakimova, Sergey Verevkin, Valentin Stytsenko, Aleksandr Glotov. Hydrodeoxygenation of bio-oil model compounds over Ni- and Pt-catalysts supported on hydrophobized halloysite nanotubes (2024) Sustainable Energy & Fuels, Vol. 8(17), pp. 3976-3993.

Гидрофобизация ГНТ может быть осуществлена путем конденсации молекул органических силанов с поверхностными гидроксильными группами. Как правило, в галлуазите существует два типа поверхностных гидроксидов: (1) Al-OH внутренней поверхности, а также фрагменты Si-OH на краях и дефектах внешней поверхности ГНТ [244]. Конденсация длинноцепочечных органических силанов во внутренней полости ГНТ маловероятна из-за стерических ограничений [245]. При этом, количество силанольных групп на внешней поверхности считается пренебрежимо малым по сравнению с алюмоильными группами внутренней полости ГНТ. Несмотря на это, силоксановые фрагменты (Si-O-Si) внешней поверхности могут быть преобразованы в силанольные группы (Si-OH) путем прокаливания или химической обработки галлуазита. Shiyu J. и др. показали, что прокаливание галлуазита при 700 °C приводит к возникновению дефектов на внешней поверхности, на что указывали валентные колебания связи Si-OH при 3740 см<sup>-1</sup> на ИК-Фурье спектре [245]. Образование силанольных групп при прокаливании галлуазита сопровождается дегидратацией внутренней полости алюмосиликатных нанотрубок. Это приводит к практически полному исчезновению групп Al-OH (3672 и 3651 см<sup>-1</sup>).

Наиболее эффективными методами преобразования поверхностных силоксановых групп в силанольные является обработка галлуазита концентрированным раствором перекиси водорода или травление щелочью [246]. После обработки галлуазита перекисью водорода образуются группы Si-OH, которые имеют реакционную способность, близкую к алюмоильным группам, расположенным во внутренней полости, и могут быть использованы в процессе силанизации алюмосиликатных нанотрубок [244].

### 3.3.1 Результаты физико-химических исследований гидрофобизированного галлуазита

На рисунке 37 представлены ИК-Фурье спектры исходных ГНТ и силанизированных октил- и гексадецилтриэтоксисиланами образцов ГНТ-S8, ГНТ-S16 соответственно.

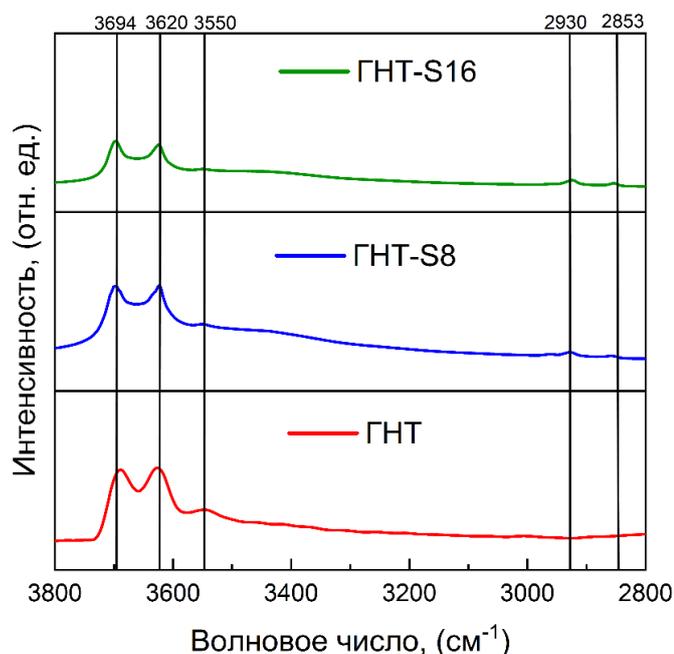


Рисунок 37 – ИК-Фурье спектры исходных ГНТ и силанизированных образцов ГНТ-S8, ГНТ-S16

Для всех образцов наблюдаются валентные колебания связей О-Н, расположенных во внутренней полости галлуазита, при 3694 и 3620  $\text{см}^{-1}$ . Полоса поглощения при 3550  $\text{см}^{-1}$  относится к валентным колебаниями физически адсорбированной воды и проявляется только для исходных ГНТ (не высушенных). На присутствие алкильных групп молекул силана, связанных с поверхностью ГНТ, указывают колебания в валентной области фрагментов  $-\text{CH}_2$  при 2930 и 2853  $\text{см}^{-1}$  [247]. Отсутствие полосы поглощения при 3740  $\text{см}^{-1}$ , характеризующей силанольные связи, можно объяснить полным связыванием групп  $-\text{OH}$  с молекулами органических силанов.

Значения краевых углов смачивания для исходных ГНТ и силанизированных образцов ГНТ-S8, ГНТ-S16 указывают на существенное увеличение гидрофобности внешней поверхности галлуазита (Рисунок 38).

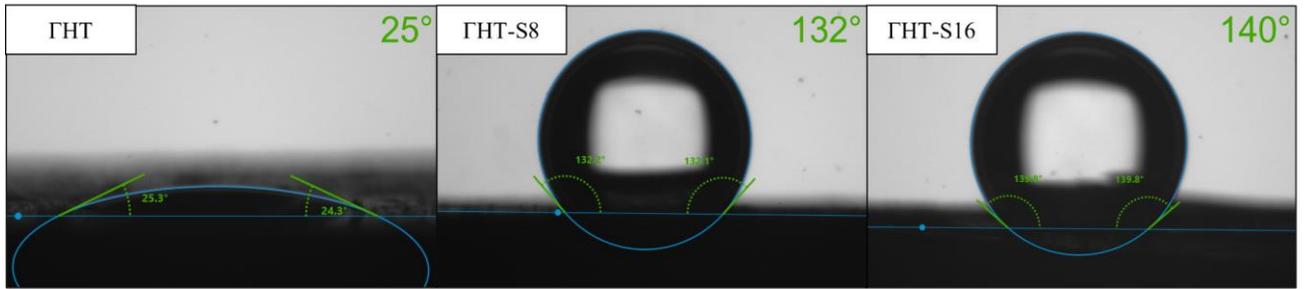


Рисунок 38 – Краевые углы смачивания для исходных ГНТ и силанизированных образцов ГНТ-S8, ГНТ-S16

Поверхность исходного галлуазита имеет гидрофильную природу (краевой угол смачивания менее  $30^\circ$ ), что согласуется с литературными данными [212,248,249]. Однако определение смачиваемости для немодифицированных алюмосиликатных нанотрубок достаточно сложный процесс из-за быстрого поглощения воды. Значение краевого угла смачивания резко увеличивается при гидрофобизации внешней поверхности галлуазита алкилтриэтоксисиланами, от  $25^\circ$  до  $132^\circ$  и  $140^\circ$  для ГНТ-S8 и ГНТ-S16 соответственно.

Гидрофобный эффект, усиливающийся с ростом длины алкильной цепи, обуславливается несовместимостью привитых углеводородных фрагментов с водной средой. Смачиваемость полученных образцов (угол смачивания более  $90^\circ$ ) позволяет предположить, что закрепление наночастиц металла произойдет исключительно на внутренней поверхности алюмосиликатных нанотрубок. В результате активные центры будут экранированы от контакта с водой, что повысит стабильность данных катализаторов.

На рисунке 38 представлены кривые ТГА для исходных ГНТ, протравленных перекисью водорода ( $\text{ГНТ} + \text{H}_2\text{O}_2$ ) и силанизированных образцов ГНТ-S8, ГНТ-S16.

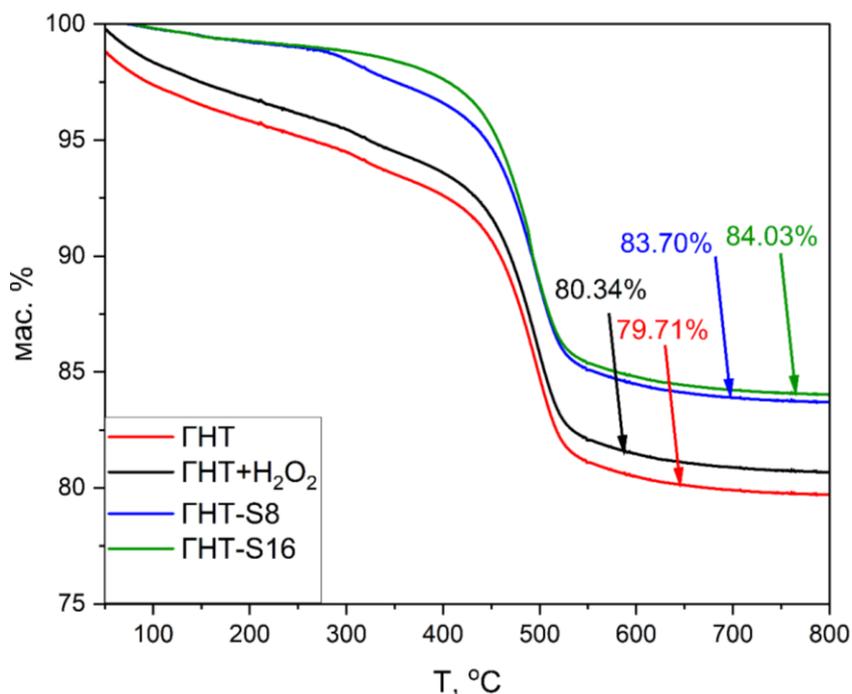


Рисунок 38 – Кривые ТГА для исходных ГНТ, протравленных перекисью водорода (ГНТ+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) и силанизированных образцов ГНТ-S8, ГНТ-S16

Для исходного и предварительно обработанного перекисью водорода образцов наблюдается небольшая потеря массы (1,96 %) при температурах около 130-140 °С, что можно объяснить удалением слабосвязанных молекул воды с поверхности носителя. Потеря массы предварительно обработанного перекисью водорода образца галлуазита несколько ниже, чем для исходных ГНТ. Такой результат, вероятно, связан с удалением небольшого количества органических примесей во время предварительной обработки. Следующая потеря массы (2,3-2,4 %) происходит в результате удаления межслоевой воды в диапазоне температур 130-300 °С. Наибольшая потеря массы (11,27 %) для образцов ГНТ и ГНТ+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> обнаружена в диапазоне 350-550 °С, что можно объяснить потерей химически связанной воды.

В случае силанизированных образцов ГНТ-S8 и ГНТ-S16, предварительно высушенных при 250 °С, наблюдается незначительная потеря массы, связанная с удалением физически адсорбированной и межслоевой воды. Для образца ГНТ-S8 небольшая потеря массы происходит при 300–350 °С, в то время как для образца ГНТ-S16 снижение массы, связанная с дегидратацией галлуазита, протекает в области 350–550 °С. Конечная масса образца ГНТ-S8 (83,70 %) меньше, чем для

образца ГНТ-S16 (84,03 %), что указывает на высокую степень силанизации, достигнутую при использовании октилтриэтоксисилана.

### 3.3.2 Результаты физико-химических исследований Ni- и Pt-содержащих катализаторов на основе гидрофобизированного галлуазита

Сохранение трубчатой структуры галлуазита после проведения силанизации и нанесения металлов подтверждается методом ПЭМ (Рисунок 39).

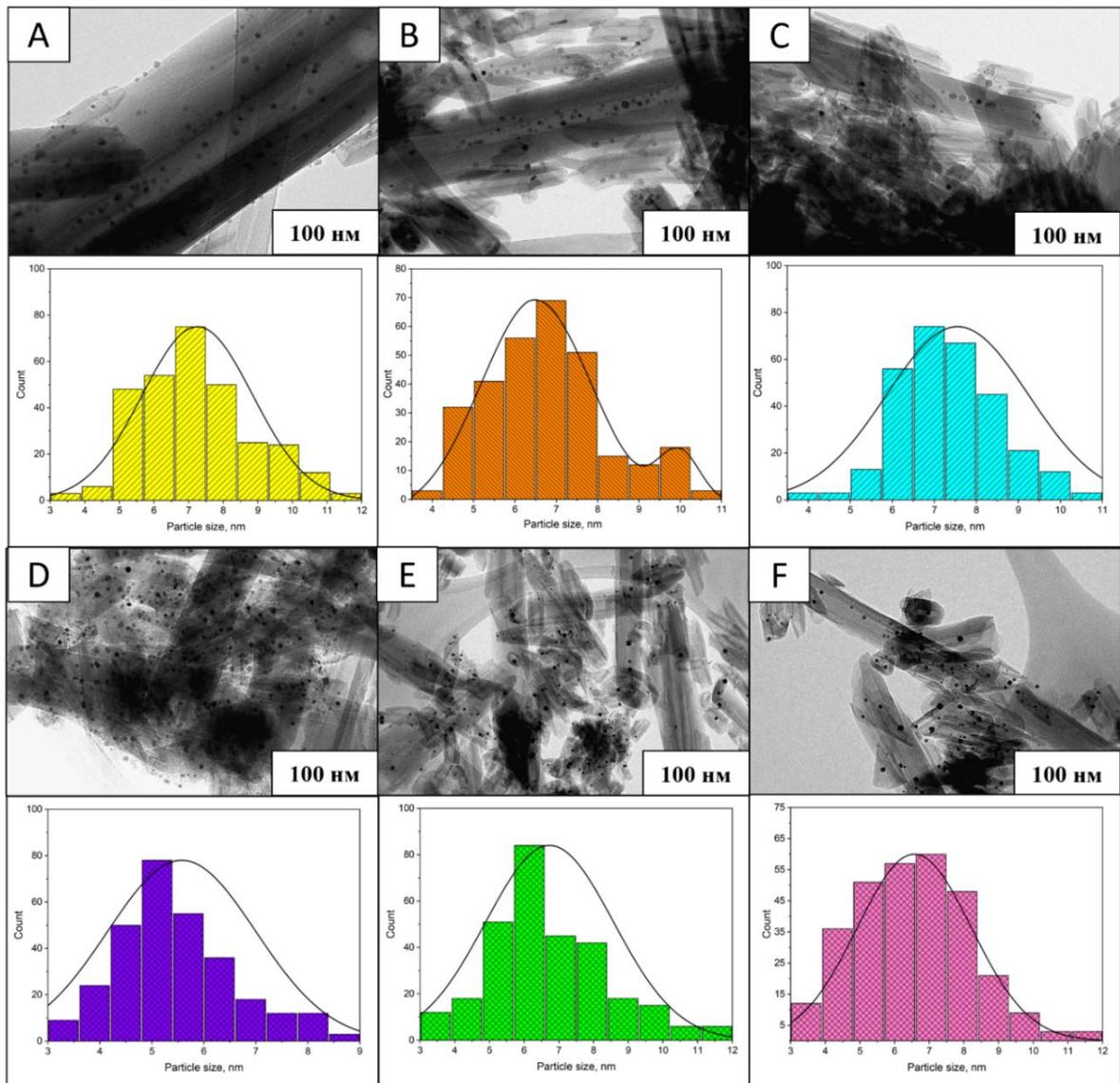


Рисунок 39 – Микрофотографии ПЭМ и распределение наночастиц металлов по размерам для катализаторов Ni/ГНТ (А), Ni/ГНТ-S8 (В), Ni/ГНТ-S16 (С), Pt/ГНТ (D), Pt/ГНТ-S8 (E) и Pt/ГНТ-S16 (F)

В случае исходных ГНТ металлы закрепляются преимущественно на внешней поверхности (Рисунки 39А, D). Результат был закономерным, поскольку

внутренняя полость алюмосиликатных нанотрубок является менее доступной ввиду электростатического отталкивания. При модификации поверхности галлуазита связывание органических силанов происходит предпочтительно с внешней поверхностью алюмосиликатных нанотрубок. Это объясняется электростатическим притяжением между атомом кремния в органосилане, несущем частичный положительный заряд, и внешней поверхностью галлуазита, заряженной отрицательно [250], а также стерическими затруднениями, возникающими при диффузии длинноцепочечных молекул силана во внутреннюю полость нанотрубок. Гидрофобизация внешней поверхности нанотрубок органическими силанами оставляет доступной для нанесения металла только внутреннюю полость галлуазита, поэтому активная фаза в случае гидрофобизированных образцов локализована преимущественно внутри нанотрубок. Это хорошо видно на ПЭМ изображениях катализаторов Ni/ГНТ-S16 (Рисунок 39С) и Pt/ГНТ-S16 (Рисунок 39F).

В случае Pt- и Ni-содержащих катализаторов на основе ГНТ-S8 наблюдаются аналогичные закономерности, что и для катализаторов на основе ГНТ-S16 – активная фаза локализована в основном на внутренней поверхности алюмосиликатных нанотрубок. Однако при модификации галлуазита октилтриэтоксисиланом гидрофобизация внешней поверхности происходит в меньшей степени, что создает возможность для закрепления частиц металла в том числе и на внешней поверхности носителя. Прививка органических силанов к поверхности нанотрубок галлуазита оказывает влияние на распределение частиц платины и никеля по размерам. При повышении гидрофобности внешней поверхности галлуазита прослеживается тенденция к укрупнению наночастиц металлической фазы. Так, для катализаторов Pt/ГНТ, Pt/ГНТ-S8 и Pt/ГНТ-S16 (Рисунки 39D-F) 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 39В) наблюдается бимодальное распределение частиц по размерам с максимумами при 6,5 и 9,9 нм. Такой характер кривой распределения может быть связан со спеканием

частиц никеля в процессе восстановления при 600 °С, а также с образованием крупных сферических глобул шпинели ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ) [251].

На рисунке 40 представлены изотермы адсорбции/десорбции азота и кривые распределения пор по размерам для носителей и катализаторов.

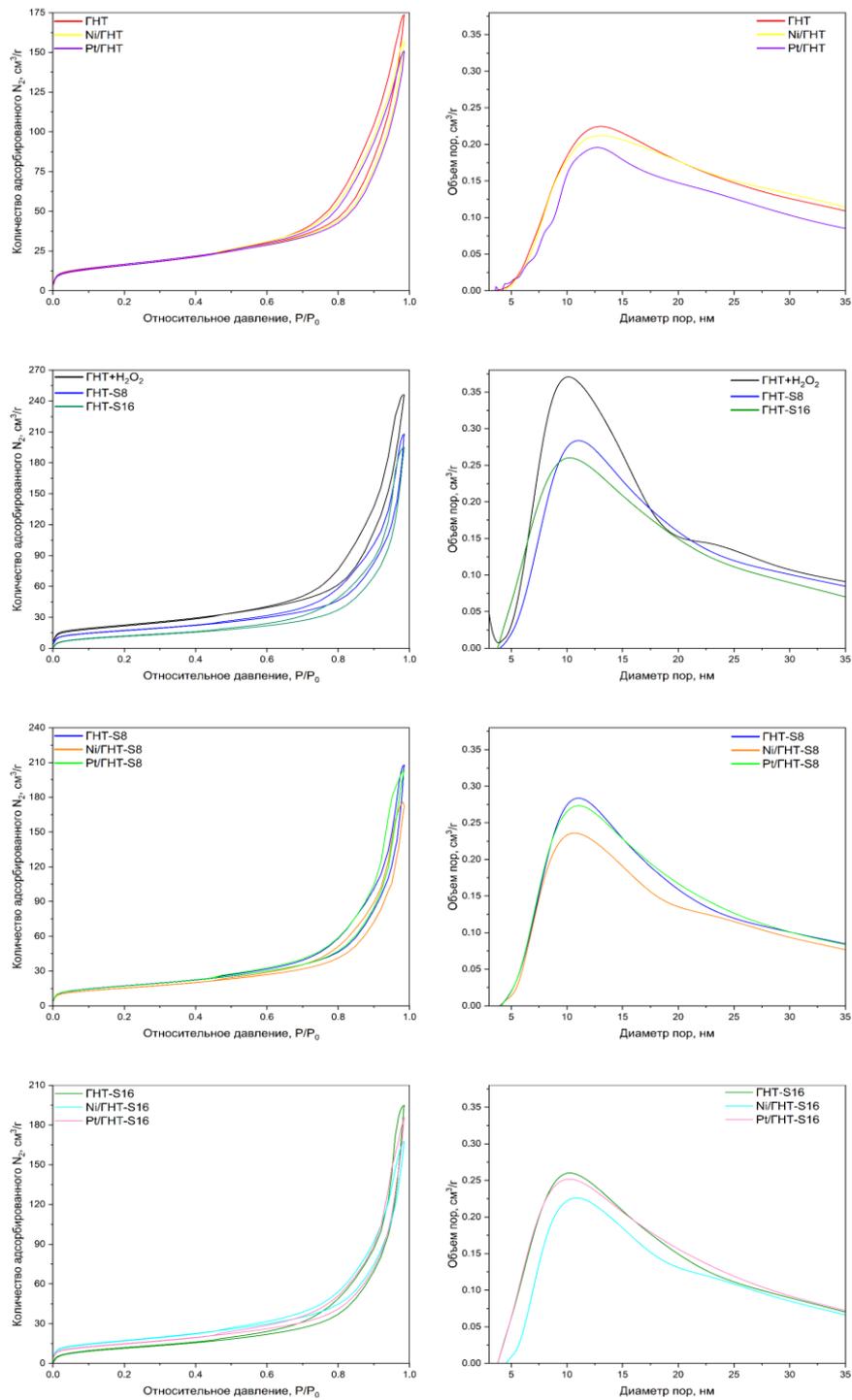


Рисунок 40 – Изотермы адсорбции/десорбции азота и распределение пор по размерам для носителей и катализаторов

Для всех образцов характерны изотермы адсорбции/десорбции азота IV типа с петлей гистерезиса H3 типа в диапазоне относительных давлений 0,6-1,0, что свидетельствует о сохранении мезопористой структуры алюмосиликатных нанотрубок после нанесения металлов. При обработке галлуазита перекисью водорода происходит его частичное десилилирование, сопровождающееся образованием на поверхности силанольных групп, которые участвуют в последующем связывании органических силанов. При этом заметно увеличивается удельная площадь поверхности носителя с 61 до 70 м<sup>2</sup>/г для образцов ГНТ и ГНТ+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> соответственно (Таблица 29).

Таблица 29 – Текстуры характеристики образцов ГНТ и катализаторов на их основе

Образец	Текстуры характеристики		
	S <sub>БЭТ</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>пор</sub> , см <sup>3</sup> /г	D <sub>пор</sub> , нм
ГНТ	61	0,26	14
ГНТ+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	70	0,37	16
ГНТ-S8	61	0,31	17
ГНТ-S16	60	0,29	17
Ni/ГНТ	59	0,24	14
Ni/ГНТ-S8	55	0,27	17
Ni/ГНТ-S16	58	0,25	15
Pt/ГНТ	60	0,22	14
Pt/ГНТ-S8	60	0,31	16
Pt/ГНТ-S16	59	0,27	16

Уменьшение удельной площади поверхности, среднего объема пор и их диаметра для синтезированных катализаторов после нанесения никеля и платины свидетельствует о локализации металлических наночастиц во внутренней полости трубок. Так, для образцов ГНТ-S16 и Pt/ГНТ-S16 средние объемы пор составляют

0,29 и 0,27 см<sup>3</sup>/г, а средние диаметры пор – 17 и 16 нм соответственно. (Таблица 29).

На рисунке 41А представлены кривые ТПВ-Н<sub>2</sub> для Ni-содержащих катализаторов.

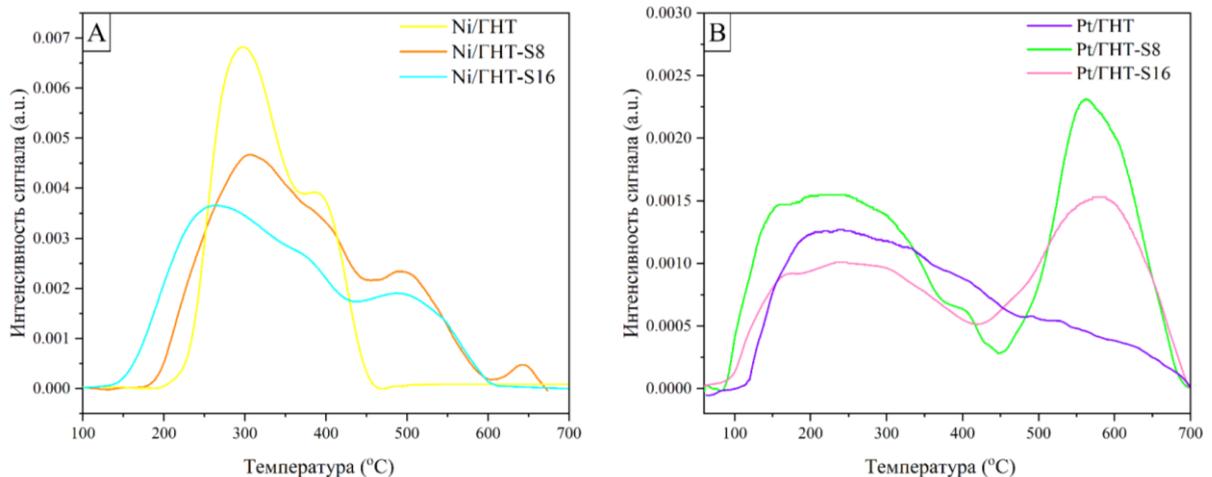


Рисунок 41 – Кривые ТПВ-Н<sub>2</sub> для Ni- (А) и Pt-содержащих катализаторов (В)

На основании температуры поглощения водорода частицы NiO, образующиеся при прокаливании катализаторов, можно подразделить на четыре типа [252]. Первый тип – закрепленные на внешней поверхности частицы, восстанавливающиеся в интервале температур 150-300 °С. Второй тип – высокодисперсные частицы NiO, взаимодействующие со внутренней поверхностью за счет сил электростатического притяжения и восстанавливающиеся в интервале температур 300-420 °С. Третий тип – частицы NiO, прочно связанные со внутренней поверхностью алюмосиликатных нанотрубок. Их восстановление наблюдалось при 420-600 °С. Наконец, четвертый тип (при температуре выше 600 °С) был отнесен к соединениям никеля со структурой шпинели (NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) [251].

Для образца Ni/GHT (на основе исходных ГНТ) основное поглощение водорода происходит при низких температурах (200-300 °С), что свидетельствует о слабом взаимодействии частиц со внешней поверхностью галлуазита. Эти частицы в основном относятся к первому типу. При этом второй пик поглощения водорода в диапазоне температур 350-420 °С был менее интенсивным, вероятно, в результате восстановления частиц NiO, принадлежащих второму типу.

Восстановление частиц NiO первого типа также наблюдается для Ni-содержащих катализаторов на основе гидрофобизированных нанотрубок. Однако пики поглощения водорода шире по сравнению с профилем восстановления Ni/ГНТ и смещаются в область более низких температур. Такой результат может быть связан с гидрофобной природой оболочки, которая состоит из неполярных фрагментов молекулы силана. Эти молекулы препятствуют диффузии прекурсоров металла к поверхности галлуазита, тем самым уменьшая количество частиц NiO, слабо связанных со внешней поверхностью носителя. В то же время значительное количество металла локализовано во внутренней полости нанотрубок. Это подтверждается интенсивным поглощением водорода в области высоких температур 420-600 °С, что относится к восстановлению третьего типа наночастиц NiO. Различная сила связывания металла с силанольными (Si-O-Me) и алюмоильными (Al-O-Me) группами поверхности галлуазита, установленная методом ТПВ-H<sub>2</sub>, согласуется с локализацией наночастиц активной фазы, выявленной методом ПЭМ (Рисунок 39). Для образцов Ni/ГНТ-S8 также наблюдается пик поглощения водорода в области высоких температур, что свидетельствует об образовании частиц NiO четвертого типа. Образование структуры шпинели может являться результатом диффузии ионов Ni<sup>2+</sup> в кристаллическую решетку оксида алюминия [253].

Профили ТПВ-H<sub>2</sub> Pt-содержащих катализаторов характеризуются двумя пиками поглощения водорода с максимумами в интервале температур 200-300 °С и 500-600 °С соответственно (Рисунок 41В). Для катализатора Pt/ГНТ пик в области 150-450 °С можно отнести к восстановлению фазы оксохлорида платины (PtO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>), образующейся при разложении прекурсора активного металла (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>\*6H<sub>2</sub>O). Менее интенсивный пик в области высоких температур (450-660 °С) относится к восстановлению частиц PtO<sub>2</sub>, локализованных во внутренней полости галлуазита. Соотношение площадей пиков позволяет предположить, что значительная доля наночастиц металла закрепляется на внешней поверхности носителя. Указанное замечание согласуется с локализацией активной фазы, установленной методом ПЭМ (Рисунок 39D).

Таблица 30 – Содержание металла в образцах катализаторов по данным ТПВ-Н<sub>2</sub> и результатам элементного анализа (РФЛА)

Образец	Содержание металла по методу ТПВ-Н <sub>2</sub> , мас. %	Содержание металла по методу РФЛА, мас. %
Ni/ГНТ	1,60	1,59
Ni/ГНТ-S8	2,00	1,98
Ni/ГНТ-S16	1,85	1,82
Pt/ГНТ	1,61	1,57
Pt/ГНТ-S8	1,99	1,96
Pt/ГНТ-S16	1,56	1,53

Для образцов катализаторов Pt/ГНТ-S8 и Pt/ГНТ-S16 содержание наночастиц платины во внутренней полости нанотрубок увеличивается, на что указывает значительное поглощение водорода в области 540-660 °С. С увеличением длины алкильной цепи силана происходит уширение пиков поглощения водорода в области высоких температур. Это может быть связано с уменьшением дисперсности активной фазы, установленной методом ПЭМ (Рисунки 39D, F) [254,255]. Однако наличие пика поглощения водорода в области низких температур (100-400 °С), как и для образца Pt/ГНТ, позволяет предположить, что активная фаза частично локализована на внешней поверхности носителя. Кроме того, для катализаторов Pt/ГНТ-S8 и Pt/ГНТ-S16 первый пик смещается в область более низких температур, что можно объяснить восстановлением частиц PtO<sub>2</sub>, не связанных, либо слабо связанных с поверхностью носителя [222]. Это подтверждает предположение о возникновении затруднений в процессе диффузии прекурсора металла к поверхности силанизированных ГНТ.

Таким образом, предварительная силанизация поверхности галлузита перед нанесением активной фазы приводит к увеличению доли металлических наночастиц, локализованных во внутренней полости алюмосиликатных нанотрубок. Количество поглощенного водорода для Pt- и Ni-содержащих катализаторов в ходе ТПВ-Н<sub>2</sub> соответствует теоретическому значению,

необходимому для восстановления оксидов металлов до нульвалентного состояния и коррелирует с содержанием металла, измеренным методом РФЛА (Таблица 30).

### 3.3.3 Каталитические свойства Ni- и Pt-содержащих систем на основе гидрофобизированного галлуазита в гидродеоксигенации компонентов лигноцеллюлозной бионефти

Согласно результатам каталитических испытаний, Ni-содержащий катализатор на основе исходных ГНТ (Ni/ГНТ) проявляет низкую активнсть в ГДО компонентов лигноцеллюлозной бионефти (Рисунки 42-44).

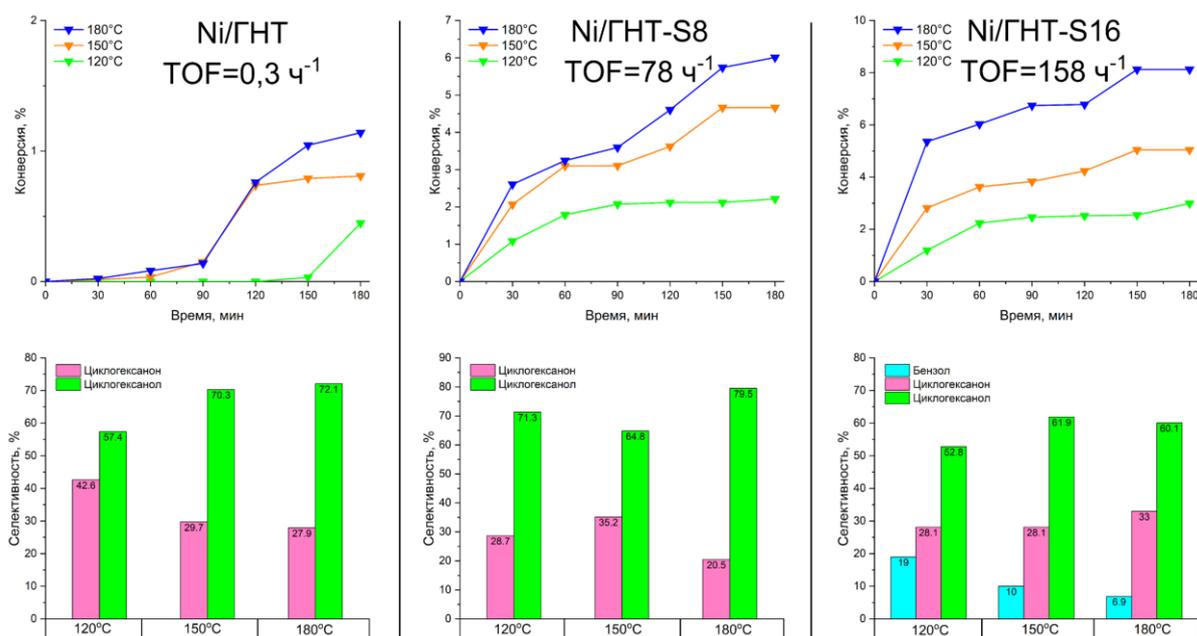


Рисунок 42 – Зависимость конверсии фенола от времени и селективность по продуктам ГДО модельной смеси фенол-вода на Ni-катализаторах в зависимости от температуры. Условия: 3,2 ммоль фенола, 2,7 мл воды, 120-180 °С, субстрат/Me = 200, P (H<sub>2</sub>) – 3 МПа.

Максимальная конверсия для катализатора Ni/ГНТ (35 %) достигается в экспериментах по ГДО модельной смеси анизол в воде (Рисунок 43). Основной маршрут реакции включает гидрогенолиз связи O–CH<sub>3</sub> с образованием фенола, который частично подвергается дальнейшему гидрированию с образованием циклогексанола (селективность – 46,4 %). Для катализатора Ni/ГНТ в продуктах ГДО модельной смеси гваякола в воде был обнаружен только 2-метоксициклогексанол (Рисунок 44), что свидетельствует о том, что процесс

протекает исключительно по маршруту гидрирования ароматического кольца с сохранением кислородсодержащих заместителей. На рисунках 42 и 44 видно, что конверсия фенола и гваякола в присутствии воды составляет всего 1 % и 8 % соответственно.

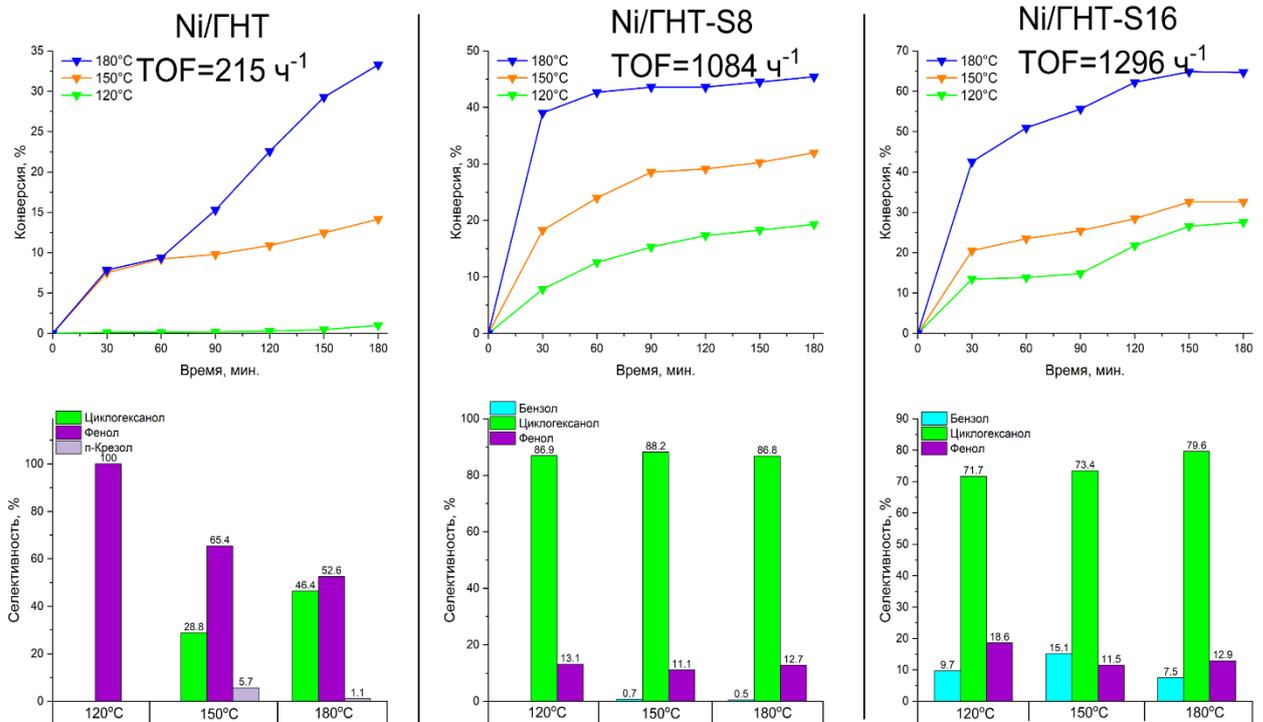


Рисунок 43 – Зависимость конверсии анизола от времени и селективность по продуктам ГДО модельной смеси анизол-вода на Ni-катализаторах в зависимости от температуры. Условия: 2,7 ммоль анизола, 2,7 мл воды, 120-180 °С, субстрат/Ме = 200, P (H<sub>2</sub>) – 3 МПа.

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что вода подавляет активность наночастиц никеля, локализованных на внешней поверхности ГНТ. Кроме этого, наблюдаемый эффект может быть связан с блокировкой активных центров фенольными группами [212].

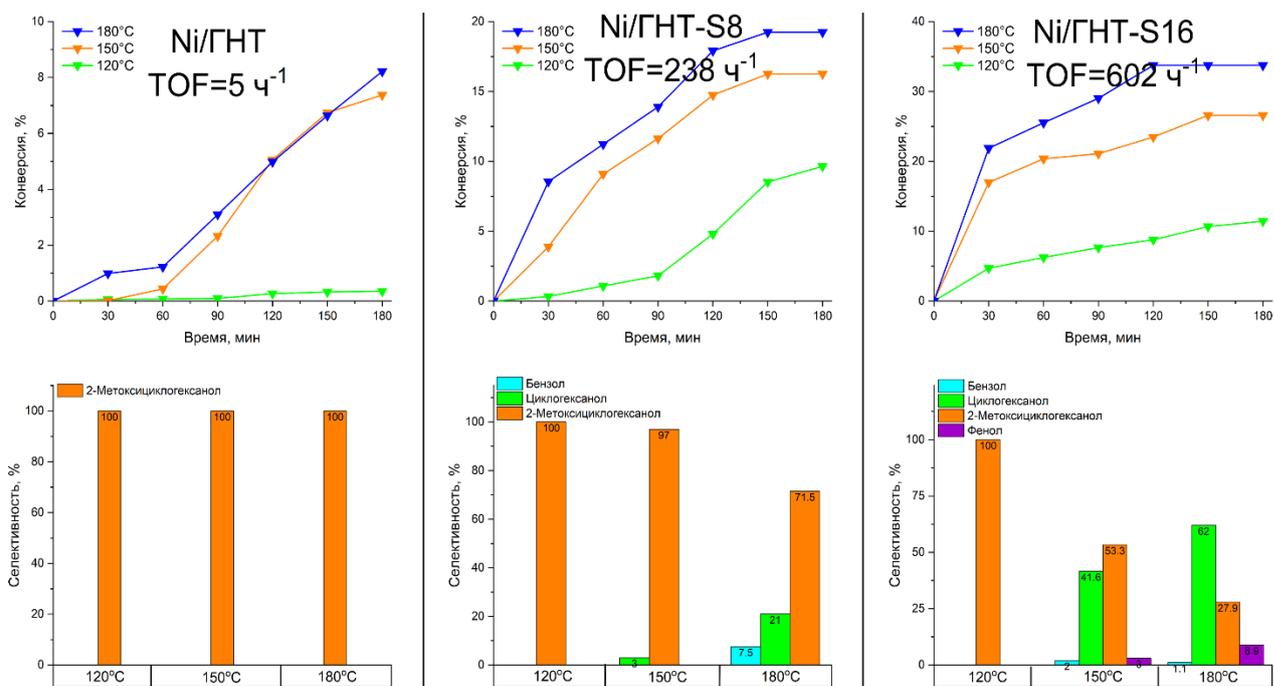


Рисунок 44 Зависимость конверсии гваякола от времени и селективность по продуктам ГДО модельной смеси гваякол-вода на Ni-катализаторах в зависимости от температуры. Условия: 2,4 ммоль гваякола, 2,7 мл воды, 120-180 °С, субстрат/Ме = 200, P (H<sub>2</sub>) – 3 МПа.

Гидрофобизация внешней поверхности ГНТ устраняет негативное влияние воды. В результате катализаторы Ni/ГНТ-S8 и Ni/ГНТ-S16 характеризуются повышенной активностью в ГДО компонентов лигноцеллюлозной бионефти. Установлено, что увеличение длины алкильного фрагмента молекулы силана приводит к повышению активности Ni- и Pt-содержащих катализаторов. 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 (Рисунки 42–44).

Аналогичные тенденции наблюдаются при ГДО модельной смеси гваякола в воде. Максимальную конверсию (34 %) проявляет катализатор Ni/ГНТ-S16 при 180 °С, при этом основными продуктами являются циклогексанол и 2-метоксициклогексанол (селективности – 62 % и 28 % соответственно). Полученное распределение продуктов реакции указывает на протекание двух параллельных маршрутов ГДО: 1) гидрирование ароматического кольца и 2) деметоксилирование

с последующим гидрированием. На протекание второго маршрута указывает присутствие следов фенола в продуктах ГДО (Рисунок 44).

Катализаторы Ni/ГНТ-S8 и Ni/ГНТ-S16 также проявляют повышенную активность в ГДО модельной смеси фенола в воде по сравнению с катализатором на основе исходных ГНТ (Рисунок 42). Однако максимальная конверсия фенола не превышает 10 %. Полученный результат, можно объяснить тем, что связь  $C_{аром}-OH$  является более термодинамически устойчивой по сравнению с  $C_{аром}-OCH_3$ , поэтому протекание дегидратации менее вероятно, чем деметоксилирование [256].

Таким образом, катализатор Ni/ГНТ-S16 является наиболее активным при ГДО компонентов лигноцеллюлозной бионефти в присутствии воды среди Ni-содержащих каталитических систем. Максимальное значение активности ( $TOF=1296 \text{ ч}^{-1}$ ) достигается в экспериментах по ГДО модельной смеси анизола в воде.

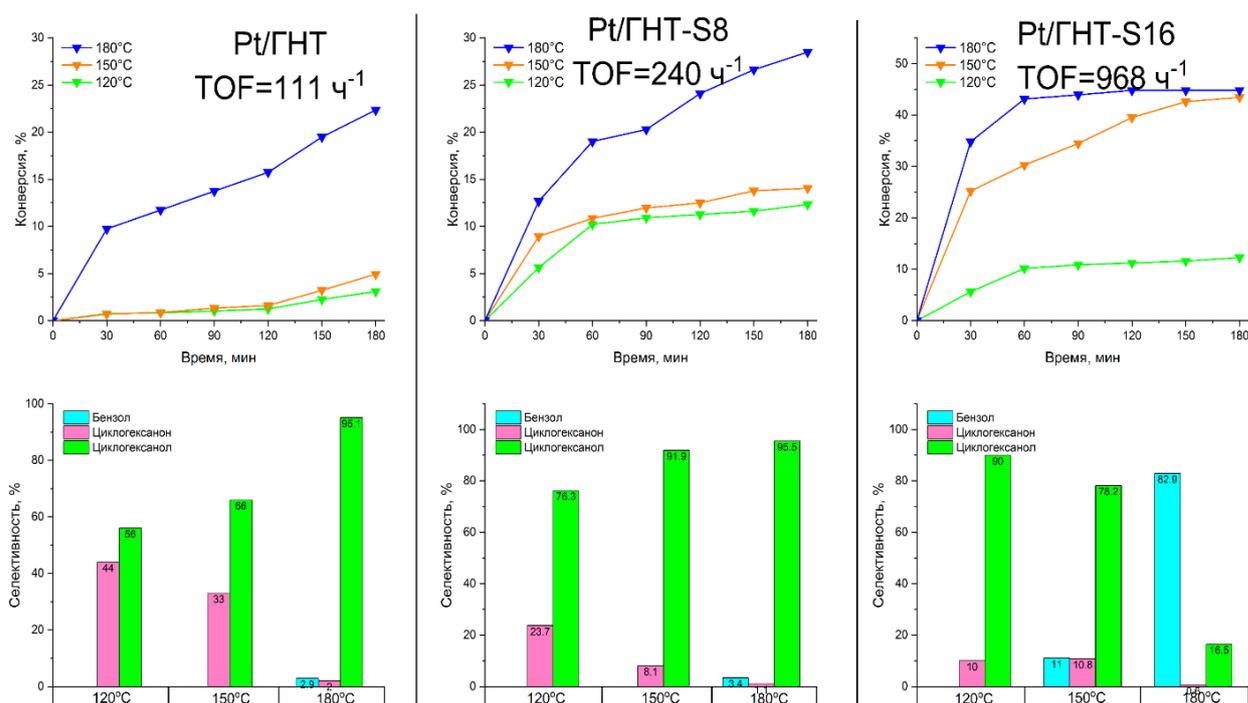


Рисунок 45 – Зависимость конверсии фенола от времени и селективность по продуктам ГДО модельной смеси фенол-вода на Pt-катализаторах в зависимости от температуры. Условия: 3,2 ммоль фенола, 2,7 мл воды, 120-180 °С, субстрат/Ме = 200,  $P(H_2) = 3 \text{ МПа}$ .

Аналогичное исследование было проведено с Pt-содержащими катализаторами (Рисунки 45-47). Установлено, что катализатор Pt/ГНТ проявляет

низкую активность в ГДО компонентов лигноцеллюлозной бионефти в присутствии воды. Максимальная конверсия (22 %) достигается в экспериментах по ГДО модельной смеси анизол в воде (Рисунок 46).

Основным направлением процесса является гидрогенолиз связи O–CH<sub>3</sub> с последующим гидрированием фенола до циклогексанола. Кроме этого, в небольшой степени наблюдается протекание реакций трансалкилирования и гидрирования с образованием п-крезола и 2-метоксициклогексана соответственно.

Установлено, что в ГДО модельных смесей фенола и гваякола в воде (Рисунки 45, 47) активность катализатора Pt/ГНТ выше, чем у Ni-содержащего аналога. В случае эксперимента по ГДО модельной смеси фенола в воде основными продуктами являются циклогексанол и циклогексанон. С повышением температуры процесса селективность образования кетона снижается, указывая на протекание ГДО по маршруту: фенол–циклогексанон–циклогексанол.

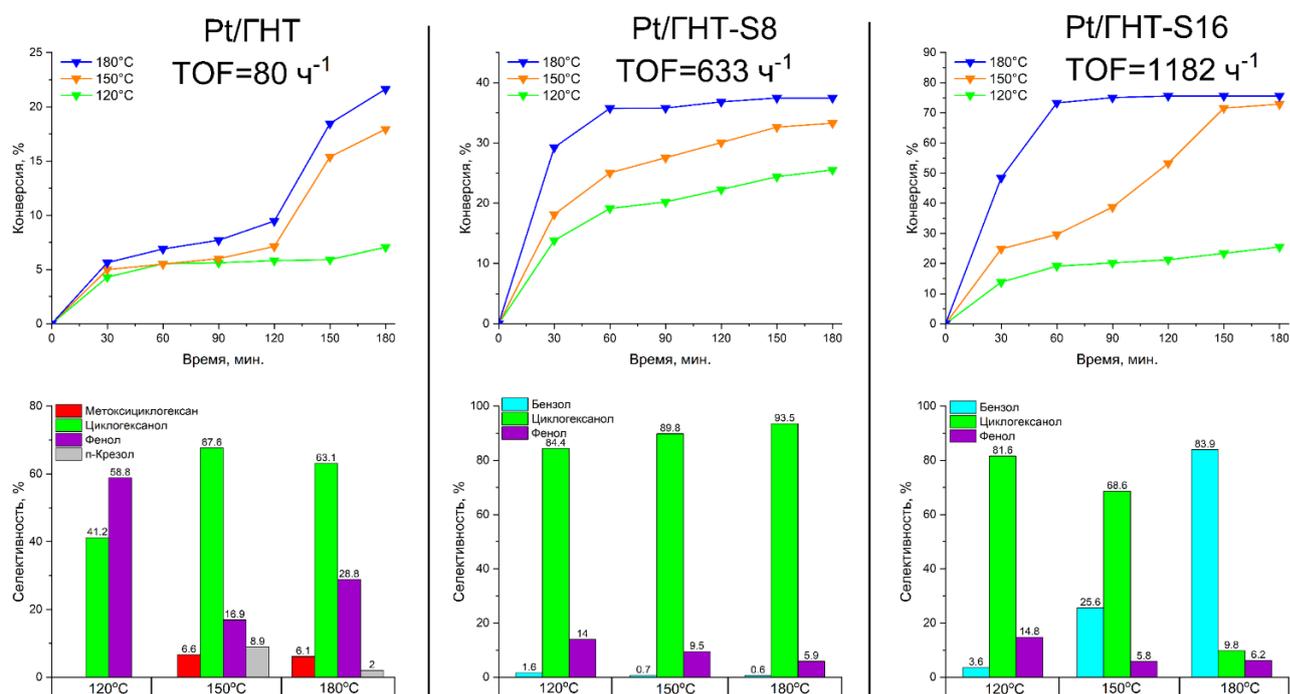


Рисунок 46 – Зависимость конверсии анизол от времени и селективность по продуктам ГДО модельной смеси анизол-вода на катализаторах на на Pt-катализаторах в зависимости от температуры. Условия: 2,7 ммоль анизол, 2,7 мл воды, 120-180 °С, субстрат/Ме = 200, P (H<sub>2</sub>) – 3 МПа.

Использование гидрофобизированного галлуазита в качестве носителя активной фазы также значительно повышает активность Pt-содержащих

катализаторов. Для образца Pt/ГНТ-S8 ГДО модельной смеси фенол-вода протекает с высокой селективностью по циклогексанолу (95,5 %), которая увеличивается по мере роста температуры процесса. Увеличение длины алкильного фрагмента молекулы силана, приводит к повышению активности Pt-содержащих катализаторов также, как и для Ni-содержащих систем. Так, например, при ГДО модельной смеси фенол-вода максимальное значение конверсии (45 %) достигается на катализаторе Pt/ГНТ-S16 при 180 °С (Рисунок 45). В этом случае процесс протекает по двум параллельным маршрутам: 1) гидрогенолиз связи  $C_{аром}-OH$ , 2) гидрирование ароматического кольца с сохранением  $-OH$  группы. Основными продуктами ГДО модельной смеси фенол-вода являются бензол и циклогексанол (селективности – 83 % и 16,5 % соответственно).

Максимальная конверсия для катализатора Pt/ГНТ-S16 (76 %) достигается в экспериментах по ГДО модельной смеси анизол-вода при 180 °С (Рисунок 46). При этом максимальное значение активности (TOF) составляет  $1182 \text{ ч}^{-1}$ . Аналогично экспериментам с фенолом, основными продуктами реакции являются бензол и циклогексанол (селективности – 84 % и 10 % соответственно).

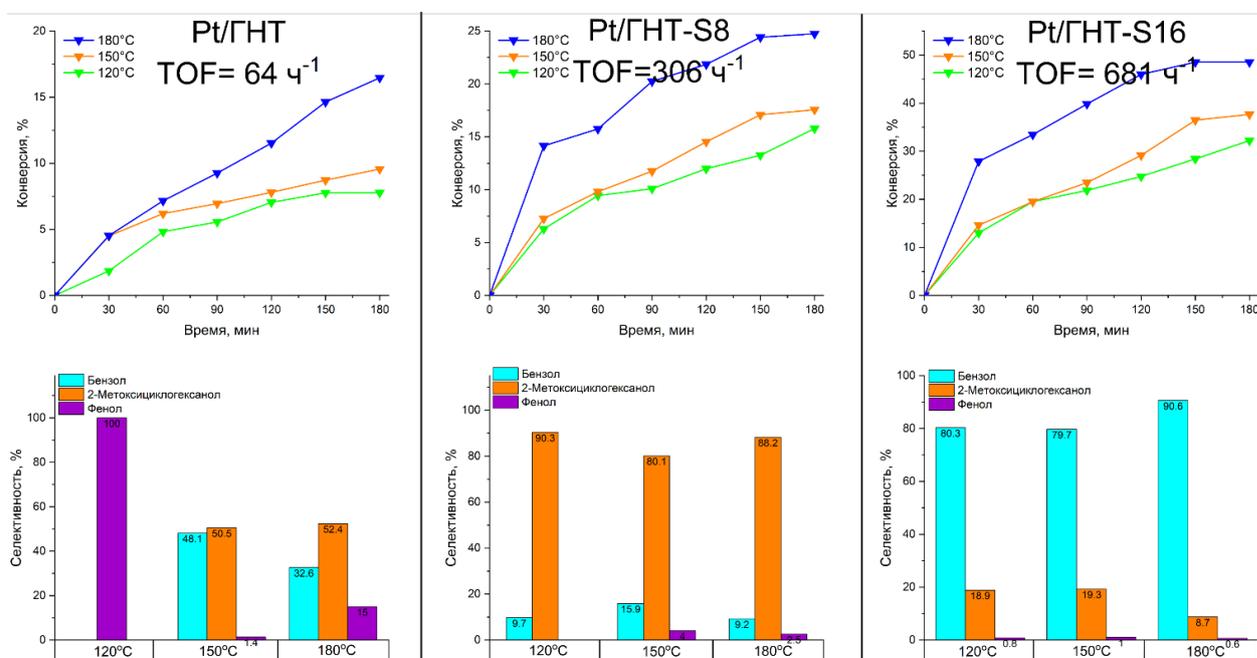


Рисунок 47 – Зависимость конверсии гваякола от времени и селективность по продуктам ГДО модельной смеси гваякол-вода на Pt-катализаторах в зависимости от температуры. Условия: 2,4 ммоль гваякола, 2,7 мл воды, 120-180 °С, субстрат/Ме = 200, P (H<sub>2</sub>) – 3 МПа.

ГДО модельной смеси гваякол-вода протекает с высокой селективностью образования бензола (91 %). При этом максимальное значение конверсии составляет 48,5 % при 180 °С. Известно, что Pt-содержащие системы являются хорошими катализаторами гидрирования ароматических колец [8,118], поэтому отсутствие в продуктах гидрирования циклогексана, указывает на то, что прямое взаимодействие ароматического кольца молекулы субстрата с поверхностью активного металлического центра после образования бензола не происходит. Такой тип взаимодействия может быть связан с перпендикулярной ориентацией молекул субстрата к поверхности активных центров Pt. Аналогичный результат был получен в работах Wang С. и др. при исследовании ГДО м-крезола в присутствии катализатора Pt-WO<sub>x</sub>/C [215]. В качестве основного продукта ГДО был толуол. Авторы объяснили такой результат перпендикулярной ориентацией м-крезола вследствие взаимодействия кислорода -ОН группы с электроноакцепторными вакансиями катализатора. В случае галлуазита вакансии, способные принять электронную пару кислорода, представлены центрами Льюиса (ЛКЦ) (Рисунок 29).

На основании распределения продуктов предложены основные маршруты протекания ГДО компонентов лигноцеллюлозной бионефти при использовании Ni- и Pt-содержащих катализаторов (Рисунок 48).

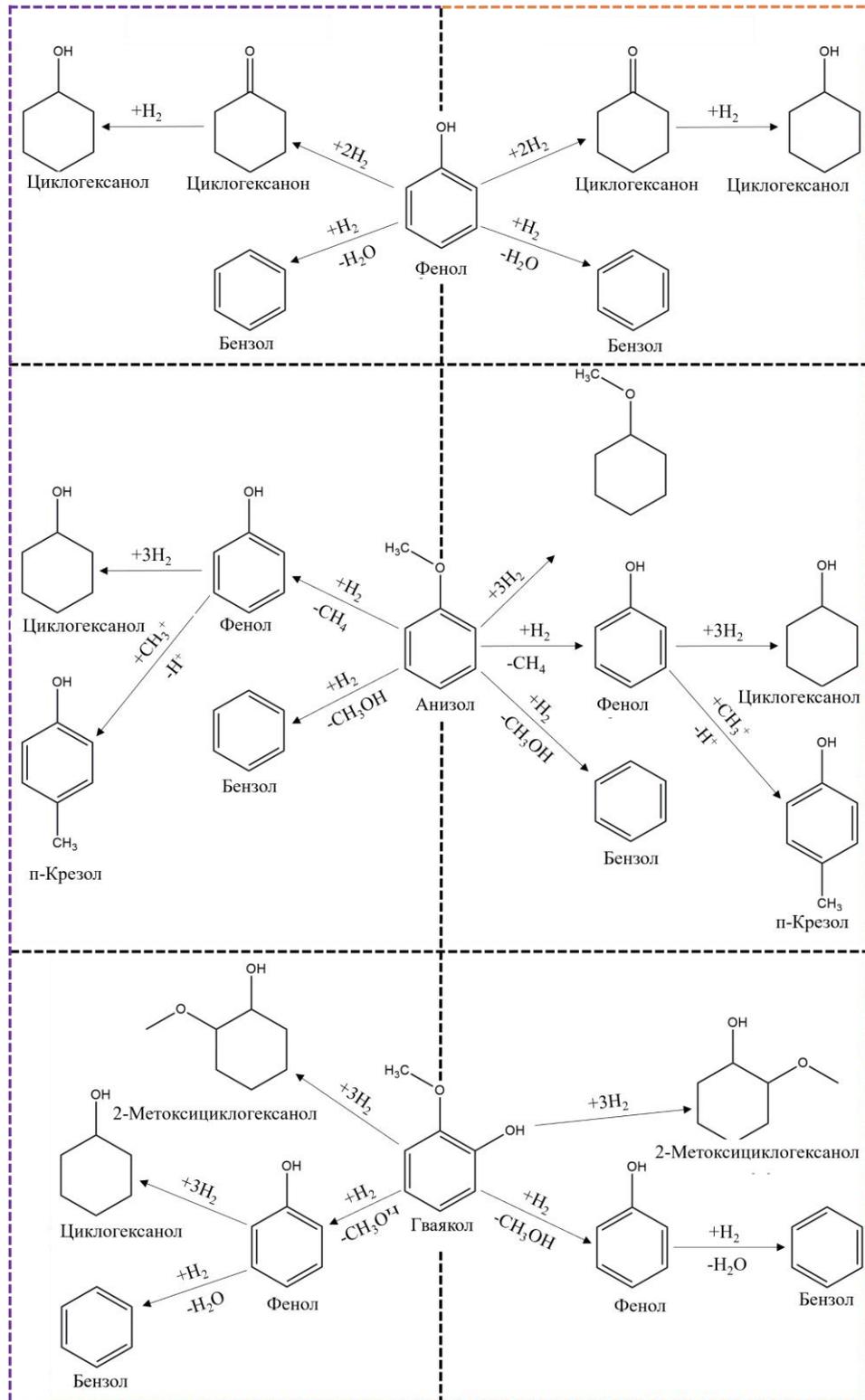


Рисунок 48 – Основные маршруты ГДО компонентов лигноцеллюлозной бионефти в присутствии Ni- и Pt-содержащих катализаторов на основе ГНТ

В случае Ni-содержащих катализаторов основным маршрутом протекания процесса является гидрирование ароматического кольца с сохранением кислородсодержащих групп. Это хорошо видно при использовании катализатора Ni/ГНТ. В результате чего основными продуктами ГДО модельных смесей фенола

и гваякола в воде были циклогексанол и 2-метоксициклогексанол (Рисунки 42, 44). При этом отсутствие бензола и циклогексана в продуктах реакции дает повод утверждать, что маршрут деоксигенации не реализуется для катализатора Ni/ГНТ. Диаграммы Ван-Кревелена для продуктов ГДО фенола, анизола и гваякола в присутствии Ni-содержащих катализаторов при температуре 180 °С (Рисунки 49А, С, Е) дополнительно подтверждают установленные закономерности. А именно, сохранение полярных групп в молекулах субстратов (фенола и гваякола) приводит к тому, что мольное соотношение О/С остается неизменным для катализатора Ni/ГНТ в процессе ГДО.

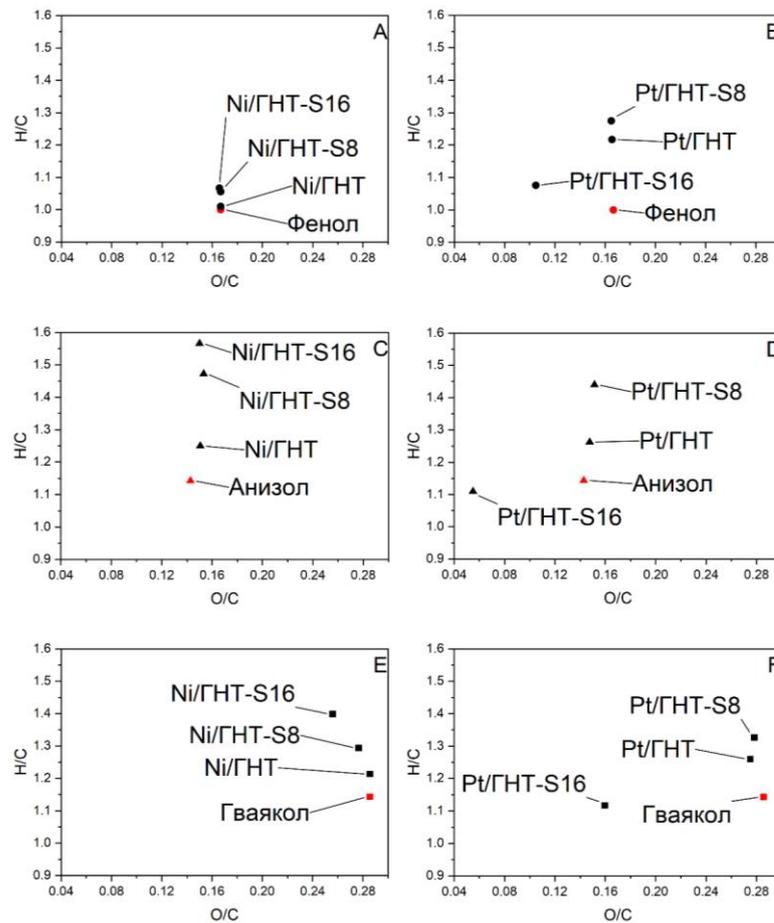


Рисунок 49 – Диаграммы Ван-Кревелена продуктов ГДО компонентов лигноцеллюлозной бионефти в присутствии Ni- (А, С, Е) и Pt-содержащих катализаторов (В, D, F) на основе ГНТ

Превращение фенола, анизола и гваякола на Ni-содержащих катализаторах протекает с низкой конверсией, при этом преобладающим направлением является гидрирование ароматического кольца без деоксигенации (Рисунки 42-44, 48). Для

катализатора Ni/ГНТ-S16 протекание гидрогенолиза связей  $C_{аром}-OH$  и  $C_{аром}-OCH_3$  в ГДО модельной смеси гваякол-вода приводит к уменьшению значения мольного соотношения O/C всего на 0,03 (с 0,285 до 0,256). Повышенная активность катализаторов Ni/ГНТ-S8 и Ni/ГНТ-S16 по сравнению с Ni/ГНТ приводит к увеличению мольного соотношения H/C продуктов реакции. Так, при ГДО модельной смеси гваякола в воде на катализаторе Ni/ГНТ-S16 соотношение H/C для смеси продуктов составляет 1,40 (по сравнению с 1,14 для гваякола).

Маршрут ГДО анизол на Ni-содержащих катализаторах несколько отличается от описанных выше для фенола и гваякола (Рисунок 49С). В случае катализатора Ni/ГНТ основным направлением ГДО является разрыв связи  $O-CH_3$  с образованием фенола, что приводило к увеличению мольного соотношения O/C с 0,143 до 0,151. Вероятно, превращение анизол сопровождается гетеролитическим разрывом связи  $O-CH_3$  с образованием интермедиатов, включающих электронодонорную гидроксильную группу и катион  $CH_3^+$ . Это делает возможным протекание реакции трансалкилирования фенола с образованием п-крезола (Рисунок 48) [215]. Диаграмма Ван-Кревелена для продуктов ГДО компонентов лигноцеллюлозной бионефти наглядно показывает, что образец Ni/ГНТ-S16 обладает наибольшей эффективностью среди Ni-содержащих катализаторов, обеспечивая существенно увеличение мольного соотношения H/C и снижение мольного соотношения O/C.

Использование Pt-содержащих катализаторов также сопровождается гидрированием ароматического кольца, однако, основным маршрутом ГДО является деоксигенация (Рисунки 49В, D, F). Гидрогенолиз связей  $C_{аром}-OH$  и  $C_{аром}-OCH_3$  молекул субстратов приводит к закономерному снижению соотношения O/C с 0,286 до 0,160 для смеси продуктов ГДО модельной смеси гваякола в воде на катализаторе Pt/ГНТ-S16 (Рисунок 49F). При этом ГДО гваякола и анизол сопровождается незначительным снижением мольного соотношения H/C за счет практически полного демеоксилирования исходного реагента с образованием в качестве основного продукта бензола. В случае катализаторов Pt/ГНТ и Pt/ГНТ-S8 деоксигенация протекает в меньшей степени, а направление

протекания процесса смещается в сторону гидрирования ароматического кольца с образованием циклогексанола и 2-метоксициклогексанола в качестве основных продуктов (Рисунки 45-47). При этом мольное соотношение Н/С закономерно растет, а соотношение О/С практически не изменяется (Рисунки 49В, D, F).

В работе также была исследована стабильность наиболее эффективного катализатора Pt/ГНТ-S16 в ГДО модельной смеси анизола в воде и проведено сравнение с образцом Pt/ГНТ (Рисунок 50).

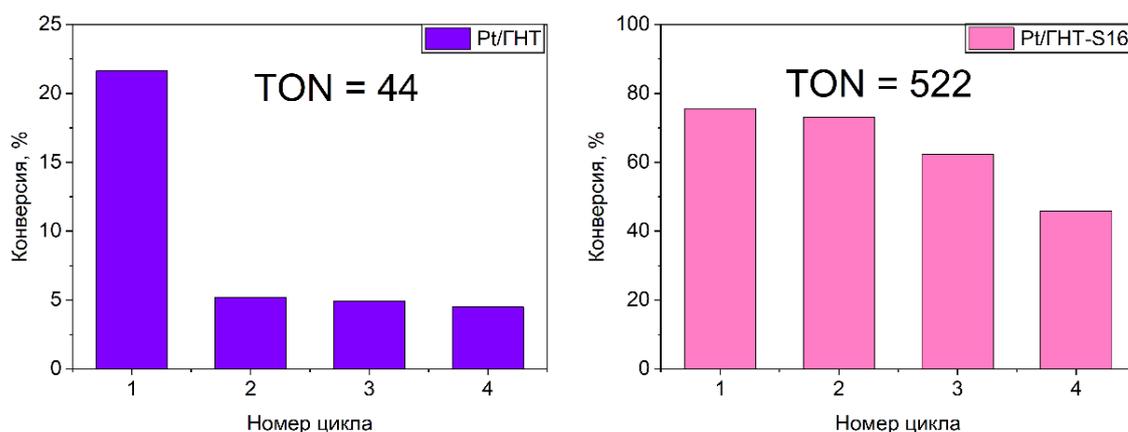


Рисунок 50 – Стабильность катализаторов Pt/ГНТ и Pt/ГНТ-S16 в ГДО модельной смеси анизола в воде

Как показано на рисунке 50, для катализатора Pt/ГНТ конверсия анизола резко снижается после первого цикла реакции и далее не изменяется. Оценка стабильности (TON) по уравнению (6) дает значения 44 и 522 моль продукта/моль активной металлической фазы для катализаторов на основе исходных и силанизированных ГНТ соответственно.

Снижение конверсии, вероятно, обусловлено смыванием металла с поверхности носителя, что подтверждается снижением содержания Pt с 1,57 мас. % до 1,34 мас. % для катализатора Pt/ГНТ после первого эксперимента (Таблица 31).

Таблица 31 – Содержание платины в образцах Pt/ГНТ и Pt/ГНТ-S16 после нескольких циклов реакции ГДО модельной смеси анизола в воде по данным РФЛА

Цикл	Содержание Pt по методу РФЛА, мас. %	
	Pt/ГНТ	Pt/ГНТ-S16
1	1,57	1,53
2	1,22	1,51
3	1,17	1,47
4	1,15	1,41

Это предположение согласуется с данными ТПВ-Н<sub>2</sub> (Рисунок 41В). Для катализатора Pt/ГНТ поглощение водорода происходит при низких температурах, что свидетельствует о том, что значительная часть наночастиц металла слабо взаимодействует с поверхностью носителя.

Для катализатора на основе гидрофобизированных ГНТ (Pt/ГНТ-S16) также наблюдается незначительное снижение содержания металла при повторных экспериментах и составляет 0,12 мас. % (Таблица 30). Катализатор Pt/ГНТ-S16 характеризует стабильной конверсией анизола в течение трех циклов реакции (Рисунок 50).

Таким образом, были синтезированы и испытаны в ГДО компонентов лигноцеллюлозной бионефти в присутствии воды Ni- и Pt-содержащие катализаторы на основе исходных и гидрофобизированных органическими силанами ГНТ. Предварительная гидрофобизация поверхности ГНТ приводит к закреплению наночастиц активной фазы преимущественно во внутренней полости галлуазита. Катализаторы показывают высокую активность в ГДО компонентов бионефти: фенола, анизола и гваякола. Для Ni-содержащих катализаторов основным направлением ГДО является гидрирование ароматического кольца, сопровождающееся увеличением мольного соотношения Н/С. Для Pt-содержащих катализаторов основным направлением ГДО является деоксигенация. Гидрогенолиз связей C<sub>аром</sub>-ОН и C<sub>аром</sub>-ОСН<sub>3</sub> в органических субстратах способствует снижению мольного соотношения О/С продуктов ГДО. Установлено, что силанизация ГНТ позволяет синтезировать катализаторы ГДО компонентов

лигноцеллюлозной бионефти, проявляющие повышенную стабильность в водной фазе.

### 3.4 Исследование активности разработанных катализаторов в гидрооблагораживании бензиновой фракции продуктов замедленного коксования гудрона и бионефти

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 был представлен ранее в Главе 2 (Таблицы 13, 14). Дополнительно был изучен фракционный состав исходного сырья, методом имитированной дистилляции (ISO 3405) (Рисунок 51).

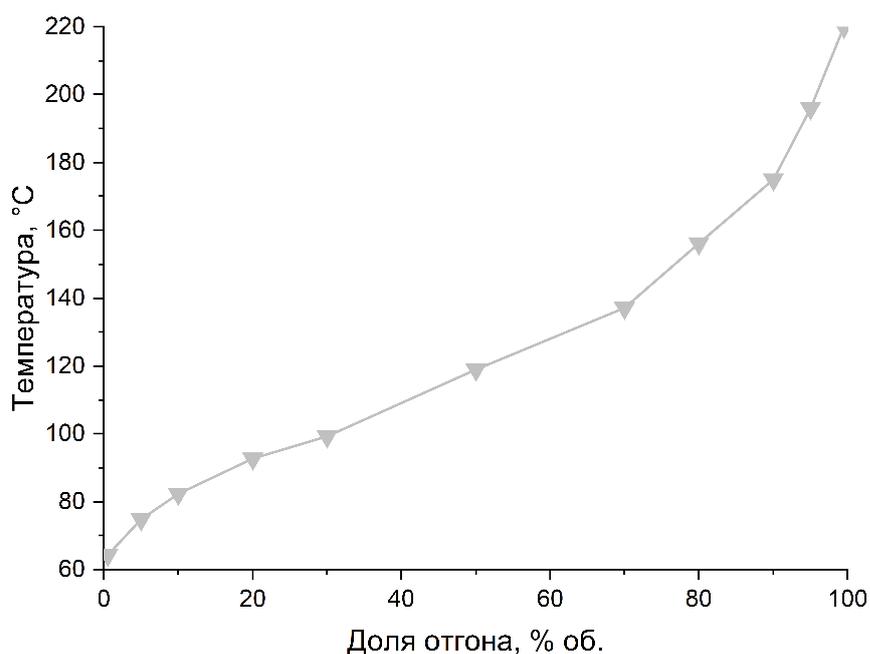


Рисунок 51 – Кривая выкипания бензиновой фракции замедленного коксования сырья, содержащего бионефть в количестве 40 мас. %

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-t (3)).

Основными параметрами качества продуктов гидрооблагораживания бензиновой фракции являются:

- содержание ароматических кислородсодержащих соединений;
- объемная доля бензола;
- плотность при 15 °С;
- фракционный состав.

Результаты каталитических испытаний и показатели качества полученных продуктов представлены на рисунках 52, 53 и в таблице 31.

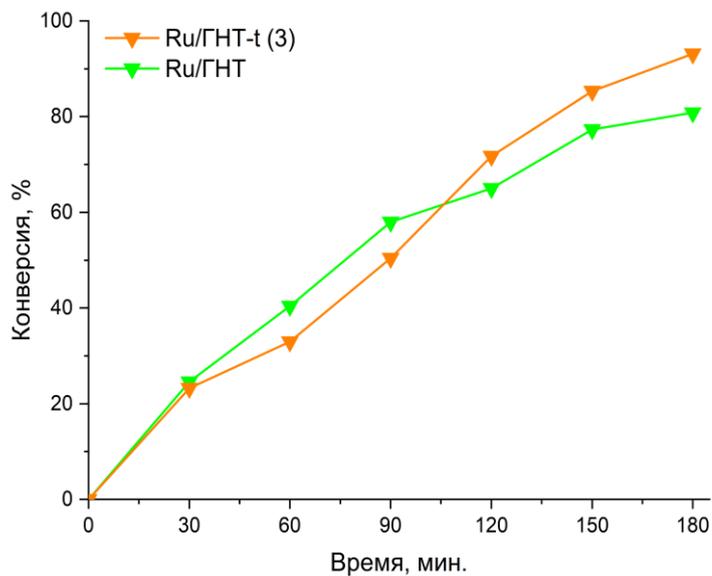


Рисунок 52 – Зависимость конверсии кислородсодержащих ароматических соединений на катализаторах Ru/ГНТ, Ru/ГНТ-t (3)

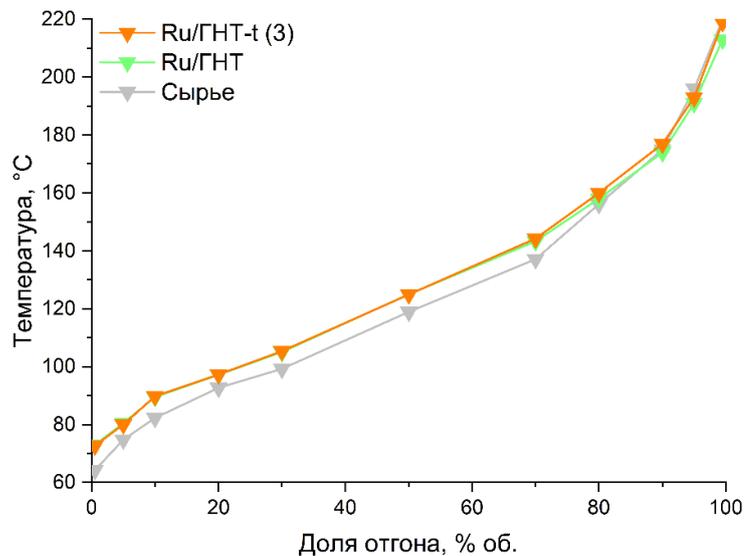


Рисунок 53 – Кривые выкипания бензиновой фракции замедленного коксования гудрона и бионефти и гидрогенизата

Ru-содержащие катализаторы проявляют высокую активность в гидрооблагораживании реального углеродсодержащего сырья. Для катализатора Ru/ГНТ-t (3) максимальная конверсия кислородсодержащих ароматических соединений составляет 93 % (Рисунок 52), а объемная доля бензола снижается до 0,6 % (Таблица 32).

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 32).

Таблица 32 – Показатели качества продуктов гидрооблагораживания лигноцеллюлозного сырья на катализаторах Ru/ГНТ и Ru/ГНТ-t (3)

№ п/п	Наименование показателя	Ru/ГНТ	Ru/ГНТ-t (3)	ГОСТ 32513-2013
1	Плотность при 15 °С, кг/м <sup>3</sup>	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-t (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 (Раздел 3.2.2, Таблица 25).

На основании распределения продуктов гидрооблагораживания, а также свойств полученных продуктов, можно сделать вывод о том, что использование Ru-содержащих катализаторов на основе алюмосиликатных нанотрубок галлуазита способствует улучшению качества сырьевой фракции, а также позволяет в дальнейшем использовать полученные продукты в качестве компонентов товарных бензинов по параметрам плотности, фракционного состава, содержания ароматических соединений, в том числе бензола, по ГОСТ 32513–2013.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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 влагеомкости при атмосферном и пониженном давлении.

2. Показано, что Ru-содержащий катализатор на основе немодифицированного галлуазита (Ru/ГНТ) проявляет наибольшую активность (TOF=502 ч<sup>-1</sup> 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 (TOF=111 ч<sup>-1</sup> и 0,3 ч<sup>-1</sup> соответственно в системе фенол-вода) при P(H<sub>2</sub>) =3 МПа, T =180 °С, 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 м<sup>2</sup>/г), кислотности (с 0,131 до 0,343 ммоль/г). Катализатор на основе деалюминированного галлуазита (Ru/ГНТ-t

(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  $P(H_2) = 3$  МПа,  $T = 180$  °С, 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 ( $TOF=1182$  ч<sup>-1</sup>) с повышенной стабильностью при облагораживании обводненного сырья ( $TON=522$  моль продукта/моль активного металла) в сравнении с аналогом на основе немодифицированного галлуазита ( $TOF = 80$  ч<sup>-1</sup>,  $TON=44$ ) в аналогичных условиях ( $P(H_2) = 3$  МПа,  $T = 180$  °С, 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 СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

Beta	Цеолит типа Beta
FCC	Fluid catalytic cracking
HMS	Hierarchical mesoporous silica
MFI	Mobil Five type framework
pH	Водородный показатель
SAPO-11	Силикоалюмофосфат типа AEL
SBA-15	Santa Barbara Amorphous-15
SJR	SCImago Journal Rank
Y	Ультрастабильный цеолит структуры фожазит
ZSM-22	Zeolite Socony Mobil - 22
ZSM-5	Zeolite Socony Mobil - 5
БД	Биодизель
БКЦ	Кислотные центры Бренстеда
БЭ	Биоэтанол
ВУБ <sub>80</sub>	Условная вязкость битумов при 80 °С
ГДО	Гидродеоксигенация
ГДТЭС	Гексадецилтриэтоксисилан
ГНТ	Галлуазитные нанотрубки
ГНТ-t	Деалюминированные галлуазитные нанотрубки
ГХ-МС	Газовая хромато-масс-спектрометрия
ИК-Ру	Инфракрасная спектроскопия адсорбированного пиридина
ИК-Фурье	Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье
ЛКЦ	Кислотные центры Льюиса
ЛЦБ	Лигноцеллюлозная биомасса

НПЗ	Нефтеперерабатывающий завод
ОСПС	Объемная скорость подачи сырья
ОТЭС	Октилтриэтоксисилан
ПАВ	Поверхностно активное вещество
ПИД	Пламенно-ионизационный детектор
ПЭМ	Просвечивающая электронная микроскопия
РФЛА	Рентгенофлуоресцентный анализ
ТМБ	1,3,5-Триметоксибензол
ТПВ-Н <sub>2</sub>	Термопрограммируемое восстановление водородом
ТПД-НН <sub>3</sub>	Термопрограммируемая десорбция аммиака
УБС	Утвержденный белый список
УВ	Углеводороды

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Макаров А.А. Прогноз развития энергетики и России 2019 // Московская школа управления СКОЛКОВО. 2019. С. 211.
2. Topolyuk Y.A. Nekhaev.A.I., Zasyalov.G.O. Hydrodeoxygenation of plant origin raw materials // *Oil & Gas Chemistry*. 2021. Vol. 2. P. 22–28.
3. Alonso D.M., Wettstein S.G., Dumesic J.A. Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals // *Chemical Society Reviews*. 2012. Vol. 41. № 24. P. 8075.
4. Naranov E., Sadovnikov A., Arapova O., Kuchinskaya T., Usoltsev O., Bugaev A., Janssens K., De Vos D., Maximov A. The in-situ formation of supported hydrous ruthenium oxide in aqueous phase during HDO of lignin-derived fractions // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2023. Vol. 334. P. 122861.
5. Martone P.T., Estevez J.M., Lu F., Ruel K., Denny M.W., Somerville C., Ralph J. Discovery of Lignin in Seaweed Reveals Convergent Evolution of Cell-Wall Architecture // *Current Biology*. 2009. Vol. 19. № 2. P. 169–175.
6. Рахманкулов Д.Л., Вильданов Ф.Ш., Николаева С.В., Денисов С.В. Успехи и проблемы производства альтернативных источников топлива и химического сырья. Пиролиз биомассы // *Башкирский химический журнал*. 2008. Vol. 15. № 2. P. 36–52.
7. Long J., Shu R., Yuan Z., Wang T., Xu Y., Zhang X., Zhang Q., Ma L. Efficient valorization of lignin depolymerization products in the present of Ni Mg1–O // *Applied Energy*. 2015. Vol. 157. P. 540–545.
8. Kay Lup A.N., Abnisa F., Wan Daud W.M.A., Aroua M.K. A review on reactivity and stability of heterogeneous metal catalysts for deoxygenation of bio-oil model compounds // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2017. Vol. 56. P. 1–34.
9. de Miguel Mercader F., Groeneveld M.J., Kersten S.R.A., Way N.W.J., Schaverien C.J., Hogendoorn J.A. Production of advanced biofuels: Co-processing of upgraded pyrolysis oil in standard refinery units // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2010. Vol. 96. № 1–2. P. 57–66.

10. Zhao C., Lercher J.A. Selective Hydrodeoxygenation of Lignin-Derived Phenolic Monomers and Dimers to Cycloalkanes on Pd/C and HZSM-5 Catalysts // *ChemCatChem*. 2012. Vol. 4. № 1. P. 64–68.
11. Ennaert T., Van Aelst J., Dijkmans J., De Clercq R., Schutyser W., Dusselier M., Verboekend D., Sels B.F. Potential and challenges of zeolite chemistry in the catalytic conversion of biomass // *Chemical Society Reviews*. 2016. Vol. 45. № 3. P. 584–611.
12. Zhu X., Mallinson R.G., Resasco D.E. Role of transalkylation reactions in the conversion of anisole over HZSM-5 // *Applied Catalysis A: General*. 2010. Vol. 379. № 1–2. P. 172–181.
13. Glotov A., Vutolkina A., Pimerzin A., Vinokurov V., Lvov Y. Clay nanotube-metal core/shell catalysts for hydroprocesses // *Chemical Society Reviews*. 2021. Vol. 50. № 16. P. 9240–9277.
14. Shafiee S., Topal E. When will fossil fuel reserves be diminished? // *Energy Policy*. 2009. Vol. 37. № 1. P. 181–189.
15. Naik S.N., Goud V. V., Rout P.K., Dalai A.K. Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2010. Vol. 14. № 2. P. 578–597.
16. Mittelbach M. Fuels from oils and fats: Recent developments and perspectives // *European Journal of Lipid Science and Technology*. 2015. Vol. 117. № 11. P. 1832–1846.
17. Sun Y., Li C., Li Q., Zhang S., Xu L., Gholizadeh M., Hu X. Pyrolysis of flaxseed residue: Exploration of characteristics of the biochar and bio-oil products // *Journal of the Energy Institute*. 2021. Vol. 97. P. 1–12.
18. Vieira F.R., Romero Luna C.M., Arce G.L.A.F., Ávila I. Optimization of slow pyrolysis process parameters using a fixed bed reactor for biochar yield from rice husk // *Biomass and Bioenergy*. 2020. Vol. 132. P. 105412.
19. В.А. Яковлев, В.Н Пармон. Разработка каталитических процессов получения биотоплив второго поколения: биодизель, грин-дизель, облагороженная бионефть // *Труды НАМИ*. 2010. № 243. С. 22–26.

20. Bechara R., Gomez A., Saint-Antonin V., Schweitzer J.-M., Maréchal F., Ensinas A. Review of design works for the conversion of sugarcane to first and second-generation ethanol and electricity // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018. Vol. 91. P. 152–164.
21. Tao J., Yu S., Wu T. Review of China's bioethanol development and a case study of fuel supply, demand and distribution of bioethanol expansion by national application of E10 // *Biomass and Bioenergy*. 2011. Vol. 35. № 9. P. 3810–3829.
22. Norkobilov A., Gorri D., Ortiz I. Process flowsheet analysis of pervaporation-based hybrid processes in the production of ethyl tert-butyl ether // *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2017. Vol. 92. № 6. P. 1167–1177.
23. Ayodele B.V., Alsaffar M.A., Mustapa S.I. An overview of integration opportunities for sustainable bioethanol production from first- and second-generation sugar-based feedstocks // *Journal of Cleaner Production*. 2020. Vol. 245. P. 118857.
24. Tokgoz S. The food-fuel-fiber debate // *Biofuels, Bioenergy and Food Security*. Elsevier, 2019. P. 79–99.
25. Mueller S.A., Anderson J.E., Wallington T.J. Impact of biofuel production and other supply and demand factors on food price increases in 2008 // *Biomass and Bioenergy*. 2011. Vol. 35. № 5. P. 1623–1632.
26. Katada N., Iseki Y., Shichi A., Fujita N., Ishino I., Osaki K., Torikai T., Niwa M. Production of ethanol by vapor phase hydration of ethene over tungsta monolayer catalyst loaded on titania // *Applied Catalysis A: General*. 2008. Vol. 349. № 1–2. P. 55–61.
27. Hoseini S.S., Najafi G., Ghobadian B., Mamat R., Ebadi M.T., Yusaf T. Ailanthus altissima (tree of heaven) seed oil: Characterisation and optimisation of ultrasonication-assisted biodiesel production // *Fuel*. 2018. Vol. 220. P. 621–630.
28. Васил Р.Г. Стратегическая Программа Исследований // Москва: Технологическая Платформа «Биоэнергетика». 2021. Т. 6. С. 1–217.
29. Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels: ASTM D6751-23. 2023. 1–10 p.

30. Hoekman S.K., Broch A., Robbins C., Cenicerros E., Natarajan M. Review of biodiesel composition, properties, and specifications // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2012. Vol. 16. № 1. P. 143–169.
31. Haryanto A., Hidayat W., Hasanudin U., Iryani D.A., Kim S., Lee S., Yoo J. Valorization of Indonesian Wood Wastes through Pyrolysis: A Review // *Energies*. 2021. Vol. 14. № 5. P. 1407.
32. Datta A., Hossain A., Roy S. An Overview on Biofuels and Their Advantages and Disadvantages // *Asian Journal of Chemistry*. 2019. Vol. 31. № 8. P. 1851–1858.
33. А.И. Нехаев, А.Л. Максимов. Получение ароматических углеводородов из биомассы (обзор) // *Нефтехимия*. 2021. Т. 61. № 1. С. 21–42.
34. Madhu P., Kanagasabapathy H., Neethi Manickam I. Cotton shell utilization as a source of biomass energy for bio-oil by flash pyrolysis on electrically heated fluidized bed reactor // *Journal of Material Cycles and Waste Management*. 2016. Vol. 18. № 1. P. 146–155.
35. Ighalo J.O., Iwuchukwu F.U., Eyankware O.E., Iwuozor K.O., Olotu K., Bright O.C., Igwegbe C.A. Flash pyrolysis of biomass: a review of recent advances // *Clean Technologies and Environmental Policy*. 2022. Vol. 24. № 8. P. 2349–2363.
36. Zhang Q., Chang J., Wang T., Xu Y. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research // *Energy Conversion and Management*. 2007. Vol. 48. № 1. P. 87–92.
37. Pourzolfaghar H., Abnisa F., Wan Daud W.M.A., Aroua M.K. Atmospheric hydrodeoxygenation of bio-oil oxygenated model compounds: A review // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2018. Vol. 133. P. 117–127.
38. Li Y., Zhang C., Liu Y., Tang S., Chen G., Zhang R., Tang X. Coke formation on the surface of Ni/HZSM-5 and Ni-Cu/HZSM-5 catalysts during bio-oil hydrodeoxygenation // *Fuel*. 2017. Vol. 189. P. 23–31.
39. Aburto J., Amezcua-Allieri M.A. Biodiesel and Green Diesel Fuels: A Techno-Economic Analysis. 2022. P. 309–324.

40. Mortensen P.M., Grunwaldt J.-D., Jensen P.A., Knudsen K.G., Jensen A.D. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels // *Applied Catalysis A: General*. 2011. Vol. 407. № 1–2. P. 1–19.
41. U.S. Energy Information Administration. Gasoline and Diesel Fuel Update [Electronic resource] // <https://www.eia.gov/petroleum/gasdiesel/>. 2023.
42. Rytter E., Hillestad M., Austbø B., Lamb J.J., Sarker S. Thermochemical Production of Fuels // *Hydrogen, Biomass and Bioenergy*. Elsevier, 2020. P. 89–117.
43. Yi-Feng C., Wu Q. Production of Biodiesel from Algal Biomass // *Biofuels*. Elsevier, 2011. P. 399–413.
44. Daneshvar E., Santhosh C., Antikainen E., Bhatnagar A. Microalgal growth and nitrate removal efficiency in different cultivation conditions: Effect of macro and micronutrients and salinity // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2018. Vol. 6. № 2. P. 1848–1854.
45. Isahak W.N.R.W., Hisham M.W.M., Yarmo M.A., Yun Hin T. A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2012. Vol. 16. № 8. P. 5910–5923.
46. Saber M., Nakhshiniev B., Yoshikawa K. A review of production and upgrading of algal bio-oil // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016. Vol. 58. P. 918–930.
47. Brennan L., Owende P. Biofuels from microalgae—A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2010. Vol. 14. № 2. P. 557–577.
48. Tsarpali M., Arora N., Kuhn J.N., Philippidis G.P. Lipid-extracted algae as a source of biomaterials for algae biorefineries // *Algal Research*. 2021. Vol. 57. P. 102354.
49. Fallah Kelarijani A., Gholipour Zanjani N., Kamran Pirzaman A. Ultrasonic Assisted Transesterification of Rapeseed Oil to Biodiesel Using Nano Magnetic Catalysts // *Waste and Biomass Valorization*. 2020. Vol. 11. № 6. P. 2613–2621.
50. Karpagam R., Jawaharraj K., Gnanam R. Review on integrated biofuel production from microalgal biomass through the outset of transesterification route: a cascade

- approach for sustainable bioenergy // *Science of The Total Environment*. 2021. Vol. 766. P. 144236.
51. Meier D., van de Beld B., Bridgwater A. V., Elliott D.C., Oasmaa A., Preto F. State-of-the-art of fast pyrolysis in IEA bioenergy member countries // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013. Vol. 20. P. 619–641.
  52. Yu I.K.M., Chen H., Abeln F., Auta H., Fan J., Budarin V.L., Clark J.H., Parsons S., Chuck C.J., Zhang S., Luo G., Tsang D.C.W. Chemicals from lignocellulosic biomass: A critical comparison between biochemical, microwave and thermochemical conversion methods // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2021. Vol. 51. № 14. P. 1479–1532.
  53. Kumar B., Bhardwaj N., Agrawal K., Chaturvedi V., Verma P. Current perspective on pretreatment technologies using lignocellulosic biomass: An emerging biorefinery concept // *Fuel Processing Technology*. 2020. Vol. 199. P. 106244.
  54. Leibbrandt N.H., Knoetze J.H., Görgens J.F. Comparing biological and thermochemical processing of sugarcane bagasse: An energy balance perspective // *Biomass and Bioenergy*. 2011. Vol. 35. № 5. P. 2117–2126.
  55. Kumar A., Jones D.D., Hanna M.A. Thermochemical Biomass Gasification: A Review of the Current Status of the Technology // *Energies*. 2009. Vol. 2. № 3. P. 556–581.
  56. Yang Z., Wu Y., Zhang Z., Li H., Li X., Egorov R.I., Strizhak P.A., Gao X. Recent advances in co-thermochemical conversions of biomass with fossil fuels focusing on the synergistic effects // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2019. Vol. 103. P. 384–398.
  57. Нхучхен Д.Р. Всесторонний обзор торрефикации биомассы // *Энергетическое биотопливо*. 2014. С. 1–56.
  58. М.В. Куликова, А.Ю. Крылова, К.О. Крысанова. А.Б. Куликов, А.Л. Максимов. Механизмы низкотемпературных процессов конверсии биомассы (обзор) // *Наногетерогенный катализ*. 2023. Т. 8. № 1. С. 3–17.

59. Osman A.I., Mehta N., Elgarahy A.M., Al-Hinai A., Al-Muhtaseb A.H., Rooney D.W. Conversion of biomass to biofuels and life cycle assessment: a review // *Environmental Chemistry Letters*. 2021. Vol. 19. № 6. P. 4075–4118.
60. Scarsella M., de Caprariis B., Damizia M., De Filippis P. Heterogeneous catalysts for hydrothermal liquefaction of lignocellulosic biomass: A review // *Biomass and Bioenergy*. 2020. Vol. 140. P. 105662.
61. Bridgwater A.V. Production of high grade fuels and chemicals from catalytic pyrolysis of biomass // *Catalysis Today*. 1996. Vol. 29. № 1–4. P. 285–295.
62. А.В. Астафьев, Р.Б. Табакаев, Д.Е. Мусафиров, А.С. Заворин, Ю.В. Дубинин, Н.А. Языков, В.А. Яковлев. Исследование тепловых эффектов пиролиза соломы для оценки возможности его реализации в автотермическом режиме // *Химия растительного сырья*. 2019. № 2. С. 271–280.
63. Kan T., Strezov V., Evans T.J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016. Vol. 57. P. 1126–1140.
64. Wang M., Zhang S.-L., Duan P.-G. Slow pyrolysis of biomass: effects of effective hydrogen-to-carbon atomic ratio of biomass and reaction atmospheres // *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. 2023. Vol. 45. № 1. P. 2637–2650.
65. Amutio M., Lopez G., Artetxe M., Elordi G., Olazar M., Bilbao J. Influence of temperature on biomass pyrolysis in a conical spouted bed reactor // *Resources, Conservation and Recycling*. 2012. Vol. 59. P. 23–31.
66. Himmel M. Comminution of biomass: hammer and knife mills // *Biotechnology and Bioenergy Symposium*. 1986.
67. Burhenne L., Messmer J., Aicher T., Laborie M.-P. The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2013. Vol. 101. P. 177–184.
68. Stals M., Thijssen E., Vangronsveld J., Carleer R., Schreurs S., Yperman J. Flash pyrolysis of heavy metal contaminated biomass from phytoremediation: Influence of temperature, entrained flow and wood/leaves blended pyrolysis on the behaviour

- of heavy metals // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2010. Vol. 87. № 1. P. 1–7.
69. Alvarez J., Lopez G., Amutio M., Bilbao J., Olazar M. Bio-oil production from rice husk fast pyrolysis in a conical spouted bed reactor // *Fuel*. 2014. Vol. 128. P. 162–169.
70. Venderbosch R., Prins W. Fast pyrolysis technology development // *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. 2010. Vol. 4. № 2. P. 178–208.
71. Blanquet E., Williams P.T. Biomass pyrolysis coupled with non-thermal plasma/catalysis for hydrogen production: Influence of biomass components and catalyst properties // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2021. Vol. 159. P. 105325.
72. Rony A.H., Kong L., Lu W., Dejam M., Adidharma H., Gasem K.A.M., Zheng Y., Norton U., Fan M. Kinetics, thermodynamics, and physical characterization of corn stover (*Zea mays*) for solar biomass pyrolysis potential analysis // *Bioresource Technology*. 2019. Vol. 284. P. 466–473.
73. Wang L., Ok Y.S., Tsang D.C.W., Alessi D.S., Rinklebe J., Wang H., Mašek O., Hou R., O'Connor D., Hou D. New trends in biochar pyrolysis and modification strategies: feedstock, pyrolysis conditions, sustainability concerns and implications for soil amendment // *Soil Use and Management*. 2020. Vol. 36. № 3. P. 358–386.
74. Heo H.S., Park H.J., Park Y.-K., Ryu C., Suh D.J., Suh Y.-W., Yim J.-H., Kim S.-S. Bio-oil production from fast pyrolysis of waste furniture sawdust in a fluidized bed // *Bioresource Technology*. 2010. Vol. 101. № 1. P. S91–S96.
75. Thangalazhy-Gopakumar S., Adhikari S., Ravindran H., Gupta R.B., Fasina O., Tu M., Fernando S.D. Physicochemical properties of bio-oil produced at various temperatures from pine wood using an auger reactor // *Bioresource Technology*. 2010. Vol. 101. № 21. P. 8389–8395.
76. Ortega J. V., Renehan A.M., Liberatore M.W., Herring A.M. Physical and chemical characteristics of aging pyrolysis oils produced from hardwood and softwood feedstocks // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2011. Vol. 91. № 1. P. 190–198.

77. Cao J.-P., Xiao X.-B., Zhang S.-Y., Zhao X.-Y., Sato K., Ogawa Y., Wei X.-Y., Takarada T. Preparation and characterization of bio-oils from internally circulating fluidized-bed pyrolyses of municipal, livestock, and wood waste // *Bioresource Technology*. 2011. Vol. 102. № 2. P. 2009–2015.
78. Önal E.P., Uzun B.B., Pütün A.E. Steam pyrolysis of an industrial waste for bio-oil production // *Fuel Processing Technology*. 2011. Vol. 92. № 5. P. 879–885.
79. Mullen C.A., Boateng A.A., Goldberg N.M., Lima I.M., Laird D.A., Hicks K.B. Bio-oil and bio-char production from corn cobs and stover by fast pyrolysis // *Biomass and Bioenergy*. 2010. Vol. 34. № 1. P. 67–74.
80. Manyà J.J. Advanced Carbon Materials from Biomass: an Overview. 2019. P. 1–164.
81. Chen X., Che Q., Li S., Liu Z., Yang H., Chen Y., Wang X., Shao J., Chen H. Recent developments in lignocellulosic biomass catalytic fast pyrolysis: Strategies for the optimization of bio-oil quality and yield // *Fuel Processing Technology*. 2019. Vol. 196. P. 106180.
82. Balat M. Mechanisms of Thermochemical Biomass Conversion Processes. Part 1: Reactions of Pyrolysis // *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. 2008. Vol. 30. № 7. P. 620–635.
83. Zhu C., Maduskar S., Paulsen A.D., Dauenhauer P.J. Alkaline-Earth-Metal-Catalyzed Thin-Film Pyrolysis of Cellulose // *ChemCatChem*. 2016. Vol. 8. № 4. P. 818–829.
84. Nzihou A., Stanmore B., Lyczko N., Minh D.P. The catalytic effect of inherent and adsorbed metals on the fast/flash pyrolysis of biomass: A review // *Energy*. 2019. Vol. 170. P. 326–337.
85. A. Gollakota, C. Shu, P. Sarangi, K. Shadangi, S. Rakshit, J. F. Kennedy, V. Gupta, M. Sharma, Catalytic hydrodeoxygenation of bio-oil and model compounds - Choice of catalysts, and mechanisms // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2023. Vol. 187. P. 113700.

86. Kibet J., Khachatryan L., Dellinger B. Molecular Products and Radicals from Pyrolysis of Lignin // *Environmental Science & Technology*. 2012. Vol. 46. № 23. P. 12994–13001.
87. Graça I., Lopes J.M., Ribeiro M.F., Ramôa Ribeiro F., Cerqueira H.S., de Almeida M.B.B. Catalytic cracking in the presence of guaiacol // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2011. Vol. 101. № 3–4. P. 613–621.
88. Domine M.E., van Veen A.C., Schuurman Y., Mirodatos C. Coprocessing of Oxygenated Biomass Compounds and Hydrocarbons for the Production of Sustainable Fuel // *ChemSusChem*. 2008. Vol. 1. № 3. P. 179–181.
89. Elliott D.C., Hart T.R. Catalytic Hydroprocessing of Chemical Models for Bio-oil // *Energy & Fuels*. 2009. Vol. 23. № 2. P. 631–637.
90. Luque R., Clark J.H., Yoshida K., Gai P.L. Efficient aqueous hydrogenation of biomass platform molecules using supported metal nanoparticles on Starbons // *Chemical Communications*. 2009. № 35. P. 5305.
91. Han Y., Gholizadeh M., Tran C.-C., Kaliaguine S., Li C.-Z., Olarte M., Garcia-Perez M. Hydrotreatment of pyrolysis bio-oil: A review // *Fuel Processing Technology*. 2019. Vol. 195. P. 106140.
92. French R.J., Hrdlicka J., Baldwin R. Mild hydrotreating of biomass pyrolysis oils to produce a suitable refinery feedstock // *Environmental Progress & Sustainable Energy*. 2010. Vol. 29. № 2. P. 142–150.
93. Samolada M.C., Baldauf W., Vasalos I.A. Production of a bio-gasoline by upgrading biomass flash pyrolysis liquids via hydrogen processing and catalytic cracking // *Fuel*. 1998. Vol. 77. № 14. P. 1667–1675.
94. Kim P., Johnson A., Edmunds C.W., Radosevich M., Vogt F., Rials T.G., Labbé N. Surface Functionality and Carbon Structures in Lignocellulosic-Derived Biochars Produced by Fast Pyrolysis // *Energy & Fuels*. 2011. Vol. 25. № 10. P. 4693–4703.
95. Mortensen P.M., Gardini D., Damsgaard C.D., Grunwaldt J.-D., Jensen P.A., Wagner J.B., Jensen A.D. Deactivation of Ni-MoS<sub>2</sub> by bio-oil impurities during hydrodeoxygenation of phenol and octanol // *Applied Catalysis A: General*. 2016. Vol. 523. P. 159–170.

96. Li K., Wang R., Chen J. Hydrodeoxygenation of Anisole over Silica-Supported Ni<sub>2</sub>P, MoP, and NiMoP Catalysts // *Energy & Fuels*. 2011. Vol. 25. № 3. P. 854–863.
97. Mortensen P.M., Grunwaldt J.-D., Jensen P.A., Jensen A.D. Influence on nickel particle size on the hydrodeoxygenation of phenol over Ni/SiO<sub>2</sub> // *Catalysis Today*. 2016. Vol. 259. P. 277–284.
98. de Caprariis B., De Filippis P., Petrullo A., Scarsella M. Hydrothermal liquefaction of biomass: Influence of temperature and biomass composition on the bio-oil production // *Fuel*. 2017. Vol. 208. P. 618–625.
99. Lyu G., Wu S., Zhang H. Estimation and Comparison of Bio-Oil Components from Different Pyrolysis Conditions // *Frontiers in Energy Research*. 2015. Vol. 3.
100. Ambursa M.M., Sudarsanam P., Voon L.H., Hamid S.B.A., Bhargava S.K. Bimetallic Cu-Ni catalysts supported on MCM-41 and Ti-MCM-41 porous materials for hydrodeoxygenation of lignin model compound into transportation fuels // *Fuel Processing Technology*. 2017. Vol. 162. P. 87–97.
101. Doyle A.M., Shaikhutdinov S.K., Jackson S.D., Freund H. Hydrogenation on Metal Surfaces: Why are Nanoparticles More Active than Single Crystals? // *Angewandte Chemie International Edition*. 2003. Vol. 42. № 42. P. 5240–5243.
102. Li X., Chen G., Liu C., Ma W., Yan B., Zhang J. Hydrodeoxygenation of lignin-derived bio-oil using molecular sieves supported metal catalysts: A critical review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017. Vol. 71. P. 296–308.
103. Zhang X., Wang T., Ma L., Zhang Q., Yu Y., Liu Q. Characterization and catalytic properties of Ni and NiCu catalysts supported on ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> for guaiacol hydrodeoxygenation // *Catalysis Communications*. 2013. Vol. 33. P. 15–19.
104. Tran N.T.T., Uemura Y., Ramli A. Hydrodeoxygenation of Guaiacol over Al-MCM-41 Supported Metal Catalysts: A Comparative Study of Co and Ni // *Procedia Engineering*. 2016. Vol. 148. P. 1252–1258.
105. Vutolkina A.V., Baigildin I.G., Glotov A.P., Pimerzin Al.A., Akopyan A.V., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Hydrodeoxygenation of guaiacol via in situ H<sub>2</sub> generated through a water gas shift reaction over dispersed NiMoS catalysts from

- oil-soluble precursors: Tuning the selectivity towards cyclohexene // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2022. Vol. 312. P. 121403.
106. Furimsky E. Catalytic hydrodeoxygenation // *Applied Catalysis A: General*. 2000. Vol. 199. № 2. P. 147–190.
107. Gevert B.S., Otterstedt J.-E., Massoth F.E. Kinetics of the HDO of methyl-substituted phenols // *Applied Catalysis*. 1987. Vol. 31. № 1. P. 119–131.
108. Yakovlev V.A., Bykova M. V., Khromova S.A. Stability of nickel-containing catalysts for hydrodeoxygenation of biomass pyrolysis products // *Catalysis in Industry*. 2012. Vol. 4. № 4. P. 324–339.
109. T.-R. V., Komulainen S., Selvam T., Krause A.O.I. Stability of CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Effect of HDO cycles on HDS. 1999. P. 145–152.
110. Vogelzang M. Hydrodeoxygenation of 1-naphthol: Activities and stabilities of molybdena and related catalysts // *Journal of Catalysis*. 1983. Vol. 84. № 1. P. 170–177.
111. Ambursa M.M., Juan J.C., Yahaya Y., Taufiq-Yap Y.H., Lin Y.-C., Lee H.V. A review on catalytic hydrodeoxygenation of lignin to transportation fuels by using nickel-based catalysts // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2021. Vol. 138. P. 110667.
112. М.А. Голубева А.Л. Максимов. Гидродеоксигенация пальмитиновой и стеариновой кислот на фосфидных катализаторах, полученных *in situ* в реакционной среде // *Наногетерогенный катализ*. 2019. Т. 4. № 2. С. 138–142.
113. Zhu C., Cao J.-P., Zhao X.-Y., Xie T., Zhao M., Wei X.-Y. Bimetallic effects in the catalytic hydrogenolysis of lignin and its model compounds on Nickel-Ruthenium catalysts // *Fuel Processing Technology*. 2019. Vol. 194. P. 106126.
114. Tran N.T.T., Uemura Y., Chowdhury S., Ramli A. Vapor-phase hydrodeoxygenation of guaiacol on Al-MCM-41 supported Ni and Co catalysts // *Applied Catalysis A: General*. 2016. Vol. 512. P. 93–100.
115. Li G., Han J., Wang H., Zhu X., Ge Q. Role of Dissociation of Phenol in Its Selective Hydrogenation on Pt(111) and Pd(111) // *ACS Catalysis*. 2015. Vol. 5. № 3. P. 2009–2016.

116. Tan Q., Wang G., Nie L., Dinse A., Buda C., Shabaker J., Resasco D.E. Different Product Distributions and Mechanistic Aspects of the Hydrodeoxygenation of *m*-Cresol over Platinum and Ruthenium Catalysts // *ACS Catalysis*. 2015. Vol. 5. № 11. P. 6271–6283.
117. Foraita S., Fulton J.L., Chase Z.A., Vjunov A., Xu P., Baráth E., Camaioni D.M., Zhao C., Lercher J.A. Impact of the Oxygen Defects and the Hydrogen Concentration on the Surface of Tetragonal and Monoclinic ZrO<sub>2</sub> on the Reduction Rates of Stearic Acid on Ni/ZrO<sub>2</sub> // *Chemistry – A European Journal*. 2015. Vol. 21. № 6. P. 2423–2434.
118. Mortensen P.M., Grunwaldt J.-D., Jensen P.A., Jensen A.D. Screening of Catalysts for Hydrodeoxygenation of Phenol as a Model Compound for Bio-oil // *ACS Catalysis*. 2013. Vol. 3. № 8. P. 1774–1785.
119. Pan Z., Wang R., Nie Z., Chen J. Effect of a second metal (Co, Fe, Mo and W) on performance of Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> for hydrodeoxygenation of methyl laurate // *Journal of Energy Chemistry*. 2016. Vol. 25. № 3. P. 418–426.
120. Bykova M.V., Ermakov D.Yu., Kaichev V.V., Bulavchenko O.A., Saraev A.A., Lebedev M.Yu., Yakovlev V.A. Ni-based sol–gel catalysts as promising systems for crude bio-oil upgrading: Guaiacol hydrodeoxygenation study // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2012. Vol. 113–114. P. 296–307.
121. Yao Y., Goodman D.W. Direct evidence of hydrogen spillover from Ni to Cu on Ni–Cu bimetallic catalysts // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2014. Vol. 383–384. P. 239–242.
122. Khromova S.A., Smirnov A.A., Bulavchenko O.A., Saraev A.A., Kaichev V. V., Reshetnikov S.I., Yakovlev V.A. Anisole hydrodeoxygenation over Ni–Cu bimetallic catalysts: The effect of Ni/Cu ratio on selectivity // *Applied Catalysis A: General*. 2014. Vol. 470. P. 261–270.
123. Guo Q., Wu M., Wang K., Zhang L., Xu X. Catalytic Hydrodeoxygenation of Algae Bio-oil over Bimetallic Ni–Cu/ZrO<sub>2</sub> Catalysts // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2015. Vol. 54. № 3. P. 890–899.

124. Ren J., Cao J.-P., Zhao X.-Y. Fabrication strategies of Ni-based catalysts in reforming of biomass tar/tar model compounds // *Applications in Energy and Combustion Science*. 2022. Vol. 9. P. 100053.
125. Smirnov A.A., Khromova S.A., Ermakov D.Yu., Bulavchenko O.A., Saraev A.A., Aleksandrov P.V., Kaichev V.V., Yakovlev V.A. The composition of Ni-Mo phases obtained by NiMoO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> reduction and their catalytic properties in anisole hydrogenation // *Applied Catalysis A: General*. 2016. Vol. 514. P. 224–234.
126. Smirnov A.A., Geng Zh., Khromova S.A., Zavarukhin S.G., Bulavchenko O.A., Saraev A.A., Kaichev V.V., Ermakov D.Yu., Yakovlev V.A. Nickel molybdenum carbides: Synthesis, characterization, and catalytic activity in hydrodeoxygenation of anisole and ethyl caprate // *Journal of Catalysis*. 2017. Vol. 354. P. 61–77.
127. В.А. Яковлев, М.В. Быкова, С.А. Хромова. Проблемы стабильности никельсодержащих катализаторов гидродеоксигенации продуктов пиролиза биомассы // *Катализ в промышленности*. 2012. № 4. С. 48–66.
128. Vajglová Z., Yevdokimova O., Medina A., Eränen K., Tirri T., Hemming J., Lindén J., Angervo I., Damlin P., Doronkin D.E., Mäki-Arvela P., Murzin D.Yu. Solventless hydrodeoxygenation of isoeugenol and dihydroeugenol in batch and continuous modes over a zeolite-supported FeNi catalyst // *Sustainable Energy & Fuels*. 2023. Vol. 7. № 18. P. 4486–4504.
129. He T., Liu X., Ge Y., Han D., Li J., Wang Z., Wu J. Gas phase hydrodeoxygenation of anisole and guaiacol to aromatics with a high selectivity over Ni-Mo/SiO<sub>2</sub> // *Catalysis Communications*. 2017. Vol. 102. P. 127–130.
130. Argyle M., Bartholomew C. Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review // *Catalysts*. 2015. Vol. 5. № 1. P. 145–269.
131. Zhao C., Yu Y., Jentys A., Lercher J.A. Understanding the impact of aluminum oxide binder on Ni/HZSM-5 for phenol hydrodeoxygenation // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2013. Vol. 132–133. P. 282–292.
132. Dickinson J.G., Savage P.E. Development of NiCu Catalysts for Aqueous-Phase Hydrodeoxygenation // *ACS Catalysis*. 2014. Vol. 4. № 8. P. 2605–2615.

133. Kulikov L.A., Makeeva D.A., Kalinina M.A., Cherednichenko K.A., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Pt and Ru Catalysts Based on Porous Aromatic Frameworks for Hydrogenation of Lignin Biofuel Components // *Petroleum Chemistry*. 2021. Vol. 61. № 7. P. 711–720.
134. М.П. Бороноев, И.И. Шакиров, Е.А. Ролдугина, Ю.С. Кардашева, С.В. Кардашев, А.Л. Максимов, Э.А. Караханов. Гидрирование гваякола на наноразмерных рутениевых нанесенных катализаторах: влияние размера частиц носителя и присутствия оксигенатов бионефти // *Журнал прикладной химии*. 2022. Т. 95. №10. С. 1263–1272.
135. Э.А. Караханов, М.П. Бороноев, Т.Ю. Филиппова, А.Л. Максимов. Гидрирование гваякола в водной среде на палладиевом катализаторе, нанесенном на мезопористый дендримерсодержащий носитель // *Нефтехимия*. 2018. Т. 58. № 3. С. 302–306.
136. Ruddy D.A., Schaidle J.A., Ferrell III J.R., Wang J., Moens L., Hensley J.E. Recent advances in heterogeneous catalysts for bio-oil upgrading via “ex situ catalytic fast pyrolysis”: catalyst development through the study of model compounds // *Green Chem*. 2014. Vol. 16. № 2. P. 454–490.
137. Roldugina E.A., Naranov E.R., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Hydrodeoxygenation of guaiacol as a model compound of bio-oil in methanol over mesoporous noble metal catalysts // *Applied Catalysis A: General*. 2018. Vol. 553. P. 24–35.
138. В.О. Дундич, В.А. Яковлев. Гидродеоксигенация биодизеля в присутствии катализаторов на основе благородных металлов // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2009. Т. 17. № 5. С. 527–532.
139. Wildschut J., Mahfud F.H., Venderbosch R.H., Heeres H.J. Hydrotreatment of Fast Pyrolysis Oil Using Heterogeneous Noble-Metal Catalysts // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2009. Vol. 48. № 23. P. 10324–10334.
140. Gutierrez A., Kaila R.K., Honkela M.L., Slioor R., Krause A.O.I. Hydrodeoxygenation of guaiacol on noble metal catalysts // *Catalysis Today*. 2009. Vol. 147. № 3–4. P. 239–246.

141. Zanuttini M.S., Lago C.D., Querini C.A., Peralta M.A. Deoxygenation of m-cresol on Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts // *Catalysis Today*. 2013. Vol. 213. P. 9–17.
142. Karakhanov E.A., Boronoev M.P., Filippova T.Yu., Maksimov A.L. Guaiacol Hydrogenation in an Aqueous Medium in the Presence of a Palladium Catalyst Supported on a Mesoporous Dendrimer-Containing Polymer // *Petroleum Chemistry*. 2018. Vol. 58. № 5. P. 407–411.
143. Foster A.J., Do P.T.M., Lobo R.F. The Synergy of the Support Acid Function and the Metal Function in the Catalytic Hydrodeoxygenation of m-Cresol // *Topics in Catalysis*. 2012. Vol. 55. № 3–4. P. 118–128.
144. Hong Y., Zhang H., Sun J., Ayman K.M., Hensley A.J.R., Gu M., Engelhard M.H., McEwen J.-S., Wang Y. Synergistic Catalysis between Pd and Fe in Gas Phase Hydrodeoxygenation of m -Cresol // *ACS Catalysis*. 2014. Vol. 4. № 10. P. 3335–3345.
145. Hong Y.-K., Lee D.-W., Eom H.-J., Lee K.-Y. The catalytic activity of Pd/WO<sub>x</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for hydrodeoxygenation of guaiacol // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014. Vol. 150–151. P. 438–445.
146. Echeandia S., Pawelec B., Barrio V.L., Arias P.L., Cambra J.F., Loricera C.V., Fierro J.L.G. Enhancement of phenol hydrodeoxygenation over Pd catalysts supported on mixed HY zeolite and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. An approach to O-removal from bio-oils // *Fuel*. 2014. Vol. 117. P. 1061–1073.
147. Karakhanov E., Maximov A., Terenina M., Vinokurov V., Kulikov L., Makeeva D., Glotov A. Selective hydrogenation of terminal alkynes over palladium nanoparticles within the pores of amino-modified porous aromatic frameworks // *Catalysis Today*. 2020. Vol. 357. P. 176–184.
148. Hensley A.J.R., Wang Y., McEwen J.-S. Adsorption of phenol on Fe (110) and Pd (111) from first principles // *Surface Science*. 2014. Vol. 630. P. 244–253.
149. Ardiyanti A.R., Gutierrez A., Honkela M.L., Krause A.O.I., Heeres H.J. Hydrotreatment of wood-based pyrolysis oil using zirconia-supported mono- and bimetallic (Pt, Pd, Rh) catalysts // *Applied Catalysis A: General*. 2011. Vol. 407. № 1–2. P. 56–66.

150. Gao D., Schweitzer C., Hwang H.T., Varma A. Conversion of Guaiacol on Noble Metal Catalysts: Reaction Performance and Deactivation Studies // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2014. Vol. 53. № 49. P. 18658–18667.
151. Lee C.R., Yoon J.S., Suh Y.-W., Choi J.-W., Ha J.-M., Suh D.J., Park Y.-K. Catalytic roles of metals and supports on hydrodeoxygenation of lignin monomer guaiacol // *Catalysis Communications*. 2012. Vol. 17. P. 54–58.
152. Roldugina E.A., Naranov E.R., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Hydrodeoxygenation of guaiacol as a model compound of bio-oil in methanol over mesoporous noble metal catalysts // *Applied Catalysis A: General*. 2018. Vol. 553. P. 24–35.
153. Shakirov I.I., Boronoev M.P., Zolotukhina A. V., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Ruthenium- and Palladium-Containing Catalysts Based on Mesoporous Polymer Nanospheres in Guaiacol Hydrogenation // *Petroleum Chemistry*. 2020. Vol. 60. № 10. P. 1136–1140.
154. Li W., Wang H., Wu X., Betancourt L.E., Tu C., Liao M., Cui X., Li F., Zheng J., Li R. Ni/hierarchical ZSM-5 zeolites as promising systems for phenolic bio-oil upgrading: Guaiacol hydrodeoxygenation // *Fuel*. 2020. Vol. 274. P. 117859.
155. Dang R., Ma X., Luo J., Zhang Y., Fu J., Li C., Yang N. Hydrodeoxygenation of 2-methoxy phenol: Effects of catalysts and process parameters on conversion and products selectivity // *Journal of the Energy Institute*. 2020. Vol. 93. № 4. P. 1527–1534.
156. Sankaranarayanan T.M., Berenguer A., Ochoa-Hernández C., Moreno I., Jana P., Coronado J.M., Serrano D.P., Pizarro P. Hydrodeoxygenation of anisole as bio-oil model compound over supported Ni and Co catalysts: Effect of metal and support properties // *Catalysis Today*. 2015. Vol. 243. P. 163–172.
157. Roldugina E.A., Shayakhmetov N.N., Maksimov A.L., Karakhanov E.A. Hydro-Oxygenation of Furfural in the Presence of Ruthenium Catalysts Based on Al-HMS Mesoporous Support // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2019. Vol. 92. № 9. P. 1306–1315.

158. Tieuli S., Mäki-Arvela P., Peurla M., Eränen K., Wärnå J., Cruciani G., Menegazzo F., Murzin D.Yu., Signoretto M. Hydrodeoxygenation of isoeugenol over Ni-SBA-15: Kinetics and modelling // *Applied Catalysis A: General*. 2019. Vol. 580. P. 1–10.
159. Žula M., Grilc M., Likozar B. Hydrocracking, hydrogenation and hydrodeoxygenation of fatty acids, esters and glycerides: Mechanisms, kinetics and transport phenomena // *Chemical Engineering Journal*. 2022. Vol. 444. P. 136564.
160. Bjelić A., Grilc M., Huš M., Likozar B. Hydrogenation and hydrodeoxygenation of aromatic lignin monomers over Cu/C, Ni/C, Pd/C, Pt/C, Rh/C and Ru/C catalysts: Mechanisms, reaction micro-kinetic modelling and quantitative structure-activity relationships // *Chemical Engineering Journal*. 2019. Vol. 359. P. 305–320.
161. Е.А. Ролдугина, Н.Н. Шаяхметов, А.Л. Максимов, Э.А. Караханов. Гидродеоксигенация фурфурола в присутствии рутениевых катализаторов на основе мезопористого носителя Al-HMS // *Журнал прикладной химии*. 2019. Т. 92. № 9. С. 1214–1224.
162. Liu Q., Zuo H., Zhang Q., Wang T., Ma L. Hydrodeoxygenation of palm oil to hydrocarbon fuels over Ni/SAPO-11 catalysts // *Chinese Journal of Catalysis*. 2014. Vol. 35. № 5. P. 748–756.
163. Santacesria E. Role of basic and acid sites in the bimolecular dehydration of alcohols catalyzed by HY zeolite // *Journal of Catalysis*. 1984. Vol. 90. № 1. P. 1–9.
164. Weingarten R., Tompsett G.A., Conner W.C., Huber G.W. Design of solid acid catalysts for aqueous-phase dehydration of carbohydrates: The role of Lewis and Brønsted acid sites // *Journal of Catalysis*. 2011. Vol. 279. № 1. P. 174–182.
165. Zacharopoulou V., Lemonidou A. Olefins from Biomass Intermediates: A Review // *Catalysts*. 2017. Vol. 8. № 1. P. 2.
166. Ролдугина Г.Е.А., Бороноев М.П., Шакиров И.И., Кардашева Ю.С., Кардашев С.В., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Гидрирование продукта переработки лигноцеллюлозной биомассы фурфурола в присутствии рутениевого и

- никелевого катализаторов на основе мезопористого алюмосиликата // Наногетерогенный катализ. 2023. Т. 8. С. 26-34.
167. Naranov E.R., Dement'ev K.I., Gerzeliev I.M., Kolesnichenko N. V., Roldugina E.A., Maksimov A.L. The Role of Zeolite Catalysis in Modern Petroleum Refining: Contribution from Domestic Technologies // *Petroleum Chemistry*. 2019. Vol. 59. № 3. P. 247–261.
168. М.П. Бороноев, И.И. Шакиров, В.И. Игнатьев, А.Л. Максимов, Э.А. Караханов. Наносферический мезопористый рутенийсодержащий полимер как катализатор гидрирования гваякола // *Наногетерогенный катализ*. 2019. Т. 4. № 2. С. 111-117.
169. Zhao C., Kasakov S., He J., Lercher J.A. Comparison of kinetics, activity and stability of Ni/HZSM-5 and Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HZSM-5 for phenol hydrodeoxygenation // *Journal of Catalysis*. 2012. Vol. 296. P. 12–23.
170. Weitkamp J. Zeolites and catalysis // *Solid State Ionics*. 2000. Vol. 131. № 1–2. P. 175–188.
171. Е.А. Ролдугина, А.П. Глотов, А.Л. Исаков, А.Л. Максимов, В.А. Винокуров, Э.А. Караханов. Рутениевые катализаторы на основе микро-мезопористого носителя ZSM-5/MCM-41 для гидродеоксигенации гваякола в присутствии воды // *Журнал прикладной химии*. 2019. Т. 92. № 8. С. 1079–1088.
172. Ohta H., Yamamoto K., Hayashi M., Hamasaka G., Uozumi Y., Watanabe Y. Low temperature hydrodeoxygenation of phenols under ambient hydrogen pressure to form cyclohexanes catalysed by Pt nanoparticles supported on H-ZSM-5 // *Chemical Communications*. 2015. Vol. 51. № 95. P. 17000–17003.
173. Song W., Liu Y., Baráth E., Zhao C., Lercher J.A. Synergistic effects of Ni and acid sites for hydrogenation and C–O bond cleavage of substituted phenols // *Green Chemistry*. 2015. Vol. 17. № 2. P. 1204–1218.
174. Resasco D.E. What Should We Demand from the Catalysts Responsible for Upgrading Biomass Pyrolysis Oil? // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2011. Vol. 2. № 18. P. 2294–2295.

175. Graça I., Comparot J.-D., Laforge S., Magnoux P., Lopes J.M., Ribeiro M.F., Ramôa Ribeiro F. Influence of Phenol Addition on the H-ZSM-5 Zeolite Catalytic Properties during Methylcyclohexane Transformation // *Energy & Fuels*. 2009. Vol. 23. № 9. P. 4224–4230.
176. Serrano D.P., Melero J.A., Coronado J.M., Pizarro P., Morales G. Chapter 12. Biomass Conversion over Zeolite Catalysts. 2017. P. 441–480.
177. Wang C., Tian Z., Wang L., Xu R., Liu Q., Qu W., Ma H., Wang B. One-Step Hydrotreatment of Vegetable Oil to Produce High Quality Diesel-Range Alkanes // *ChemSusChem*. 2012. Vol. 5. № 10. P. 1974–1983.
178. Shafaghat H., Sirous Rezaei P., Daud W.M.A.W. Catalytic hydrogenation of phenol, cresol and guaiacol over physically mixed catalysts of Pd/C and zeolite solid acids // *RSC Advances*. 2015. Vol. 5. № 43. P. 33990–33998.
179. Berenguer A., Bennett J.A., Hunns J., Moreno I., Coronado J.M., Lee A.F., Pizarro P., Wilson K., Serrano D.P. Catalytic hydrodeoxygenation of m-cresol over Ni 2 P/hierarchical ZSM-5 // *Catalysis Today*. 2018. Vol. 304. P. 72–79.
180. Lee H.W., Jun B.R., Kim H., Kim D.H., Jeon J.-K., Park S.H., Ko C.H., Kim T.-W., Park Y.-K. Catalytic hydrodeoxygenation of 2-methoxy phenol and dibenzofuran over Pt/mesoporous zeolites // *Energy*. 2015. Vol. 81. P. 33–40.
181. Peng B., Yao Y., Zhao C., Lercher J.A. Towards Quantitative Conversion of Microalgae Oil to Diesel-Range Alkanes with Bifunctional Catalysts // *Angewandte Chemie International Edition*. 2012. Vol. 51. № 9. P. 2072–2075.
182. Wang L., Zhang J., Yi X., Zheng A., Deng F., Chen C., Ji Y., Liu F., Meng X., Xiao F.-S. Mesoporous ZSM-5 Zeolite-Supported Ru Nanoparticles as Highly Efficient Catalysts for Upgrading Phenolic Biomolecules // *ACS Catalysis*. 2015. Vol. 5. № 5. P. 2727–2734.
183. Lee H., Kim Y.-M., Jung K. Bin, Jae J., Jung S.-C., Jeon J.-K., Park Y.-K. Catalytic hydrodeoxygenation of Geodae-Uksae pyrolysis oil over Ni/desilicated HZSM-5 // *Journal of Cleaner Production*. 2018. Vol. 174. P. 763–770.

184. Wang Y., He T., Liu K., Wu J., Fang Y. From biomass to advanced bio-fuel by catalytic pyrolysis/hydro-processing: Hydrodeoxygenation of bio-oil derived from biomass catalytic pyrolysis // *Bioresource Technology*. 2012. Vol. 108. P. 280–284.
185. Tyrone Ghampson I., Sepúlveda C., Garcia R., García Fierro J.L., Escalona N., DeSisto W.J. Comparison of alumina- and SBA-15-supported molybdenum nitride catalysts for hydrodeoxygenation of guaiacol // *Applied Catalysis A: General*. 2012. Vol. 435–436. P. 51–60.
186. Е.А. Ролдугина, С.В. Кадышев, Максимов А.Л., Э.А. Караханов. Гидродеоксигенация компонентов бионефти, содержащих гваякольный фрагмент, в присутствии рутениевого катализатора на основе мезопористого алюмосиликата // *Журнал прикладной химии*. 2022. Т. 95. № 11–12. С. 1389–1399.
187. AlOthman Z. A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials // *Materials*. 2012. Vol. 5. № 12. P. 2874–2902.
188. Khalil K.M.S. Cerium modified MCM-41 nanocomposite materials via a nonhydrothermal direct method at room temperature // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2007. Vol. 315. № 2. P. 562–568.
189. Yoon J.S., Lee T., Choi J.-W., Suh D.J., Lee K., Ha J.-M., Choi J. Layered MWW zeolite-supported Rh catalysts for the hydrodeoxygenation of lignin model compounds // *Catalysis Today*. 2017. Vol. 293–294. P. 142–150.
190. Newman C., Zhou X., Goundie B., Ghampson I.T., Pollock R.A., Ross Z., Wheeler M.C., Meulenbergh R.W., Austin R.N., Frederick B.G. Effects of support identity and metal dispersion in supported ruthenium hydrodeoxygenation catalysts // *Applied Catalysis A: General*. 2014. Vol. 477. P. 64–74.
191. Kosslick H., Lischke G., Parlitz B., Storek W., Fricke R. Acidity and active sites of Al-MCM-41 // *Applied Catalysis A: General*. 1999. Vol. 184. № 1. P. 49–60.
192. Ziolk M., Nowak I., Lavalley J.C. Acidity study of Nb-containing MCM-41 mesoporous materials. Comparison with that of Al-MCM-41 // *Catalysis Letters*. 1997. Vol. 45. № 3/4. P. 259–265.

193. Molina-Conde L.H., Suárez-Méndez A., Pérez-Estrada D.E., Klimova T.E. Mesoporous Ni/Al-MCM-41 catalysts for highly active and selective hydrodeoxygenation of anisole to cyclohexane // *Applied Catalysis A: General*. 2023. Vol. 663. P. 119313.
194. Feng L., Li X., Wang Z., Liu B. Catalytic hydrothermal liquefaction of lignin for production of aromatic hydrocarbon over metal supported mesoporous catalyst // *Bioresource Technology*. 2021. Vol. 323. P. 124569.
195. Taghvaei H., Moaddeli A., Khalafi-Nezhad A., Iulianelli A. Catalytic hydrodeoxygenation of lignin pyrolytic-oil over Ni catalysts supported on spherical Al-MCM-41 nanoparticles: Effect of Si/Al ratio and Ni loading // *Fuel*. 2021. Vol. 293. P. 120493.
196. Sirous-Rezaei P., Jae J., Ha J.-M., Ko C.H., Kim J.M., Jeon J.-K., Park Y.-K. Mild hydrodeoxygenation of phenolic lignin model compounds over a  $\text{FeReO}_x/\text{ZrO}_2$  catalyst: zirconia and rhenium oxide as efficient dehydration promoters // *Green Chemistry*. 2018. Vol. 20. № 7. P. 1472–1483.
197. Szczyglewska P., Feliczak-Guzik A., Nowak I. A support effect on the hydrodeoxygenation reaction of anisole by ruthenium catalysts // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2020. Vol. 293. P. 109771.
198. Bejblová M., Zámotný P., Červený L., Čejka J. Hydrodeoxygenation of benzophenone on Pd catalysts // *Applied Catalysis A: General*. 2005. Vol. 296. № 2. P. 169–175.
199. Yang X., Zhang S., Qiu Z., Tian G., Feng Y., Xiao F.-S. Stable Ordered Mesoporous Silica Materials Templated by High-Temperature Stable Surfactant Micelle in Alkaline Media // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2004. Vol. 108. № 15. P. 4696–4700.
200. Glotov A., Vutolkina A., Pimerzin A., Nedolivko V., Zasypalov G., Stytsenko V., Karakhanov E., Vinokurov V. Ruthenium Catalysts Templated on Mesoporous MCM-41 Type Silica and Natural Clay Nanotubes for Hydrogenation of Benzene to Cyclohexane // *Catalysts*. 2020. Vol. 10. № 5. P. 537.

201. Lvov Y., Wang W., Zhang L., Fakhrullin R. Halloysite Clay Nanotubes for Loading and Sustained Release of Functional Compounds // *Advanced Materials*. 2016. Vol. 28. № 6. P. 1227–1250.
202. Stavitskaya A., Rubtsova M., Glotov A., Vinokurov V., Vutolkina A., Fakhrullin R., Lvov Y. Architectural design of core–shell nanotube systems based on aluminosilicate clay // *Nanoscale Advances*. 2022. Vol. 4. № 13. P. 2823–2835.
203. Demikhova N.R., Rubtsova M.I., Kireev G.A., Cherednichenko K.A., Vinokurov V.A., Glotov A.P. Micro-mesoporous catalysts based on ZSM-5 zeolite synthesized from natural clay nanotubes: Preparation and application in the isomerization of C-8 aromatic fraction // *Chemical Engineering Journal*. 2023. Vol. 453. P. 139581.
204. Vutolkina A. V., Zasypalov G.O., Aljajan Ya., Klimovsky V.A., Vinokurov V.A., Rubtsova M.I., Pimerzin Al.A., Glotov A.P. Gram-scale ruthenium catalysts templated on halloysite nanotubes and MCM-41/halloysite composite for removal of aromatics from gasoline fraction // *New Journal of Chemistry*. 2023. Vol. 47. № 25. P. 12015–12026.
205. Singh B., Mackinnon I.D.R. Experimental Transformation of Kaolinite to Halloysite // *Clays and Clay Minerals*. 1996. Vol. 44. № 6. P. 825–834.
206. Glotov A.P., Roldugina E.A., Artemova M.I., Smirnova E.M., Demikhova N.R., Stytsenko V.D., Egazar'yants S. V., Maksimov A.L., Vinokurov V.A. Isomerization of Xylenes in the Presence of Pt-Containing Catalysts Based on Halloysite Aluminosilicate Nanotubes // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2018. Vol. 91. № 8. P. 1353–1362.
207. Stehl D., Milojević N., Stock S., Schomäcker R., von Klitzing R. Synergistic Effects of a Rhodium Catalyst on Particle-Stabilized Pickering Emulsions for the Hydroformylation of a Long-Chain Olefin // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2019. Vol. 58. № 7. P. 2524–2536.
208. Stavitskaya A., Mazurova K., Kotelev M., Eliseev O., Gushchin P., Glotov A., Kazantsev R., Vinokurov V., Lvov Y. Ruthenium-Loaded Halloysite Nanotubes as Mesocatalysts for Fischer–Tropsch Synthesis // *Molecules*. 2020. Vol. 25. № 8. P. 1764.

209. Vinokurov V., Glotov A., Chudakov Y., Stavitskaya A., Ivanov E., Gushchin P., Zolotukhina A., Maximov A., Karakhanov E., Lvov Y. Core/Shell Ruthenium–Halloysite Nanocatalysts for Hydrogenation of Phenol // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2017. Vol. 56. № 47. P. 14043–14052.
210. Nedolivko V. V., Zasypalov G.O., Chudakov Ya.A., Vutolkina A. V., Pimerzin Al.A., Glotov A.P. Effect of the ruthenium deposition method on the nanostructured catalyst activity in the deep hydrogenation of benzene // *Russian Chemical Bulletin*. 2020. Vol. 69. № 2. P. 260–264.
211. Nedolivko V. V., Zasypalov G.O., Boev S.S., Cherednichenko K.A., Vinokurov V.A., Glotov A.P. Ruthenium-Containing Catalysts Based on Halloysite Aluminosilicate Nanotubes of Different Origin in Benzene Hydrogenation // *Petroleum Chemistry*. 2021. Vol. 61. № 10. P. 1104–1110.
212. Glotov A., Novikov A., Stavitskaya A., Nedolivko V., Kopitsyn D., Kuchierskaya A., Ivanov E., Stytsenko V., Vinokurov V., Lvov Y. Nanoreactors based on hydrophobized tubular aluminosilicates decorated with ruthenium: Highly active and stable catalysts for aromatics hydrogenation // *Catalysis Today*. 2021. Vol. 378. P. 33–42.
213. Roldugina E.A., Glotov A.P., Isakov A.L., Maksimov A.L., Vinokurov V.A., Karakhanov E.A. Ruthenium Catalysts on ZSM-5/MCM-41 Micro-Mesoporous Support for Hydrodeoxygenation of Guaiacol in the Presence of Water // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2019. Vol. 92. № 8. P. 1170–1178.
214. Fu L., Yang H., Tang A., Hu Y. Engineering a tubular mesoporous silica nanocontainer with well-preserved clay shell from natural halloysite // *Nano Research*. 2017. Vol. 10. № 8. P. 2782–2799.
215. Mäki-Arvela P., Murzin D. Hydrodeoxygenation of Lignin-Derived Phenols: From Fundamental Studies towards Industrial Applications // *Catalysts*. 2017. Vol. 7. № 9. P. 265.
216. Tamura M., Shimizu K., Satsuma A. Comprehensive IR study on acid/base properties of metal oxides // *Applied Catalysis A: General*. 2012. Vol. 433–434. P. 135–145.

217. Leofanti G., Padovan M., Tozzola G., Venturelli B. Surface area and pore texture of catalysts // *Catalysis Today*. 1998. Vol. 41. № 1–3. P. 207–219.
218. Zanatta E.R., Reinehr T.O., Barros J.L.M., da Silva E.A., Arroyo P.A. Hydroisomerization of n-hexadecane under mesoporous molecular sieve Pt/Al-SBA-15 // *Molecular Catalysis*. 2021. Vol. 512. P. 111737.
219. Zasyalov G., Vutolkina A., Klimovsky V., Abramov E., Vinokurov V., Glotov A. 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.
220. Kumar A., Kuang Y., Liang Z., Sun X. Microwave chemistry, recent advancements, and eco-friendly microwave-assisted synthesis of nanoarchitectures and their applications: a review // *Materials Today Nano*. 2020. Vol. 11. P. 100076.
221. Oliveira M.R., Deon M., Benvenuti E. V., Barros V.A., de Melo D.C., Franceschi E., Egues S.M., De Conto J.F. Effect of microwave irradiation on the structural, chemical, and hydrophilicity characteristics of ordered mesoporous silica SBA-15 // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2020. Vol. 94. № 3. P. 708–718.
222. Pallares-García A., Contreras J.L., Pérez-Cabrera J., Zeifert B., Vázquez T., Salmones J., Gutiérrez-Limón M.A. Stabilization of Pt in SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Microspheres at High Mechanical Resistance, Promoted with W Oxides for the Combustion of CO // *Catalysts*. 2021. Vol. 11. № 11. P. 1320.
223. Shi L., Liu G., Guo H. Efficient Pt/Silicalite-1 catalyst for isomerization of n-heptane // *Catalysis Communications*. 2017. Vol. 101. P. 111–115.
224. Zasyalov G., Klimovsky V., Abramov E., Vutolkina A., Mustakimova E., Verevkin S., Stytsenko V., Glotov A. 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.
225. Jeong J.H., Lee J.W., Seo D.J., Seo Y., Yoon W.L., Lee D.K., Kim D.H. Ru-doped Ni catalysts effective for the steam reforming of methane without the pre-reduction treatment with H<sub>2</sub> // *Applied Catalysis A: General*. 2006. Vol. 302. № 2. P. 151–156.

226. Sarkar B., Tiwari R., Singha R.K., Suman S., Ghosh S., Acharyya S.S., Mantri K., Konathala L.N.S., Pendem C., Bal R. Reforming of methane with CO<sub>2</sub> over Ni nanoparticle supported on mesoporous ZSM-5 // *Catalysis Today*. 2012. Vol. 198. № 1. P. 209–214.
227. Prasomsri T., Shetty M., Murugappan K., Román-Leshkov Y. Insights into the catalytic activity and surface modification of MoO<sub>3</sub> during the hydrodeoxygenation of lignin-derived model compounds into aromatic hydrocarbons under low hydrogen pressures // *Energy Environ. Sci.* 2014. Vol. 7. № 8. P. 2660–2669.
228. Liu Z., Hamad I.A., Li Y., Chen Y., Wang S., Jentoft R.E., Jentoft F.C. Poisoning and competitive adsorption effects during phenol hydrogenation on platinum in water-alcohol mixtures // *Applied Catalysis A: General*. 2019. Vol. 585. P. 117199.
229. Belkassa K., Khelifa M., Batonneau-Gener I., Marouf-Khelifa K., Khelifa A. Understanding of the mechanism of crystal violet adsorption on modified halloysite: Hydrophobicity, performance, and interaction // *Journal of Hazardous Materials*. 2021. Vol. 415. P. 125656.
230. G.O. Zasyalov, V.A. Klimovsky, E.S. Abramov, E.E. Brindukova, V.D. Stytsenko, A.P. Glotov. Hydrotreating of lignocellulosic bio-oil (a Review) // *Petroleum Chemistry*. 2023. Vol. 63. № 6. P. 1143-1169.
231. Abdullayev E., Joshi A., Wei W., Zhao Y., Lvov Y. Enlargement of Halloysite Clay Nanotube Lumen by Selective Etching of Aluminum Oxide // *ACS Nano*. 2012. Vol. 6. № 8. P. 7216–7226.
232. Chen S., Wang W., Li X., Yan P., Han W., Sheng T., Deng T., Zhu W., Wang H. Regulating the nanoscale intimacy of metal and acidic sites in Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for the selective conversions of lignin-derived phenols to jet fuels // *Journal of Energy Chemistry*. 2022. Vol. 66. P. 576–586.
233. Shao H., Chen J., Zhong J., Leng Y., Wang J. Development of MeSAPO-5 Molecular Sieves from Attapulgite for Dehydration of Carbohydrates // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2015. Vol. 54. № 5. P. 1470–1477.
234. Bessaha F., Marouf-Khelifa K., Batonneau-Gener I., Khelifa A. Characterization and application of heat-treated and acid-leached halloysites in the removal of

- malachite green: adsorption, desorption, and regeneration studies // *Desalination and Water Treatment*. 2016. Vol. 57. № 31. P. 14609–14621.
235. Zhu X., Lobban L.L., Mallinson R.G., Resasco D.E. Bifunctional transalkylation and hydrodeoxygenation of anisole over a Pt/HBeta catalyst // *Journal of Catalysis*. 2011. Vol. 281. № 1. P. 21–29.
236. Peters J.E., Carpenter J.R., Dayton D.C. Anisole and Guaiacol Hydrodeoxygenation Reaction Pathways over Selected Catalysts // *Energy & Fuels*. 2015. Vol. 29. № 2. P. 909–916.
237. Lu J., Behtash S., Mamun O., Heyden A. Theoretical Investigation of the Reaction Mechanism of the Guaiacol Hydrogenation over a Pt(111) Catalyst // *ACS Catalysis*. 2015. Vol. 5. № 4. P. 2423–2435.
238. Wang Z., Zeng Y., Lin W., Song W. In-situ hydrodeoxygenation of phenol by supported Ni catalyst – explanation for catalyst performance // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017. Vol. 42. № 33. P. 21040–21047.
239. Morteo-Flores F., Roldan A. Mechanisms and Trends of Guaiacol Hydrodeoxygenation on Transition Metal Catalysts // *Frontiers in Catalysis*. 2022. Vol. 2. P.1-15.
240. Lee K., Gu G.H., Mullen C.A., Boateng A.A., Vlachos D.G. Guaiacol Hydrodeoxygenation Mechanism on Pt(111): Insights from Density Functional Theory and Linear Free Energy Relations // *ChemSusChem*. 2015. Vol. 8. № 2. P. 315–322.
241. Chen M., Zhong Q., Zhang M., Huang H., Liu Y., Wei Z. Aqueous phase partial hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols over Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> microspheres supported RuMn multifunctional catalyst: Synergic effect among Ru, Mn and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> support // *Catalysis Communications*. 2022. Vol. 172. P. 106550.
242. Wang H., Ruan H., Feng M., Qin Y., Job H., Luo L., Wang C., Engelhard M.H., Kuhn E., Chen X., Tucker M.P., Yang B. One-Pot Process for Hydrodeoxygenation of Lignin to Alkanes Using Ru-Based Bimetallic and Bifunctional Catalysts Supported on Zeolite Y // *ChemSusChem*. 2017. Vol. 10. № 8. P. 1846–1856.

243. Yu Z., Ji N., Li X., Zhang R., Qiao Y., Xiong J., Liu J., Lu X. Kinetics Driven by Hollow Nanoreactors: An Opportunity for Controllable Catalysis // *Angewandte Chemie International Edition*. 2023. Vol. 62. № 3. P. e202213612.
244. Li X., Tan D., Xie L., Sun H., Sun S., Zhong G., Ren P. Effect of surface property of halloysite on the crystallization behavior of PBAT // *Applied Clay Science*. 2018. Vol. 157. P. 218–226.
245. Jia S., Fan M. Silanization of heat-treated halloysite nanotubes using  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane // *Applied Clay Science*. 2019. Vol. 180. P. 105204.
246. Naranov E.R., Sadovnikov A.A., Arapova O. V., Bugaev A.L., Usoltsev O.A., Gorbunov D.N., Russo V., Murzin D.Yu., Maximov A.L. Mechanistic insights on Ru nanoparticle in situ formation during hydrodeoxygenation of lignin-derived substances to hydrocarbons // *Catalysis Science & Technology*. 2023. Vol. 13. № 5. P. 1571–1583.
247. Zhang Y., He X., Ouyang J., Yang H. Palladium nanoparticles deposited on silanized halloysite nanotubes: synthesis, characterization and enhanced catalytic property // *Scientific Reports*. 2013. Vol. 3. № 1. P. 2948.
248. Rozhina E., Panchal A., Akhatova F., Lvov Y., Fakhrullin R. Cytocompatibility and cellular uptake of alkylsilane-modified hydrophobic halloysite nanotubes // *Applied Clay Science*. 2020. Vol. 185. P. 105371.
249. Li H., Zhu X., Zhou H., Zhong S. Functionalization of halloysite nanotubes by enlargement and hydrophobicity for sustained release of analgesic // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2015. Vol. 487. P. 154–161.
250. Bretti C., Cataldo S., Gianguzza A., Lando G., Lazzara G., Pettignano A., Sammartano S. Thermodynamics of Proton Binding of Halloysite Nanotubes // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2016. Vol. 120. № 14. P. 7849–7859.
251. Gardner T.H., Spivey J.J., Kugler E.L., Campos A., Hissam J.C., Roy A.D. Structural Characterization of Ni-Substituted Hexaaluminate Catalysts Using EXAFS, XANES, XPS, XRD, and TPR // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2010. Vol. 114. № 17. P. 7888–7894.

252. Gao J., Jia C., Li J., Zhang M., Gu F., Xu G., Zhong Z., Su F. Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for CO methanation: Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supports calcined at different temperatures // *Journal of Energy Chemistry*. 2013. Vol. 22. № 6. P. 919–927.
253. Rynkowski J.M., Paryczak T., Lenik M. On the nature of oxidic nickel phases in NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts // *Applied Catalysis A: General*. 1993. Vol. 106. № 1. P. 73–82.
254. Cho J.H., An S.H., Chang T.-S., Shin C.-H. Effect of an Alumina Phase on the Reductive Amination of 2-Propanol to Monoisopropylamine Over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Catalysis Letters*. 2016. Vol. 146. № 4. P. 811–819.
255. Li Q., Zhai G., Xu Y., Odoom-Wubah T., Jia L., Huang J., Sun D., Li Q. Diatomite Supported Pt Nanoparticles as Efficient Catalyst for Benzene Removal // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2019. Vol. 58. № 31. P. 14008–14015.
256. Tran Q.K., Han S., Ly H.V., Kim S.-S., Kim J. Hydrodeoxygenation of a bio-oil model compound derived from woody biomass using spray-pyrolysis-derived spherical  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> catalysts // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2020. Vol. 92. P. 243–251.