УДК 66.011

ГИДРОДЕОКСИГЕНАЦИЯ ГВАЯКОЛА В ПРИСУТСТВИИ Ni-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

© 2010 г. **М.В. Быкова**[1], **О.А. Булавченко, Д.Ю. Ермаков, М.Ю. Лебедев, В.А. Яковлев, В.Н. Пармон**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск

[1] Новосибирский государственный университет

Введение

На фоне роста цен ископаемых топлив все более актуальным становится использование возобновляемых энергетических ресурсов (в частности, лигноцеллюлозной биомассы растительного происхождения). Существует ряд био- и термохимических, механических методов обработки биомассы, направленных на ее более эффективное дальнейшее использование [1,2]. Широко применяется технология быстрого пиролиза, позволяющая получать из биомассы жидкое биотопливо, так называемую бионефть [3].

В состав пиролизной бионефти входит вода (15—30 %), тяжелая лигнинная фракция (20 %), а также органические соединения (50—65 %): альдегиды, кетоны, органические кислоты, фураны, метоксифенолы, производные сахаров [4—8]. Вследствие большого количества кислородсодержащих соединений в бионефти она имеет ряд нежелательных характеристик: высокую вязкость, термическую и химическую нестабильность, склонность к полимеризации при транспортировке и хранении [8, 9], не позволяющих использовать бионефть без дополнительной обработки.

Быкова М.В. *– аспирант, мл. науч. сотрудник Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Тел.: (+7-383) 330-62-54. E-mail: bykova@catalysis.ru.*

Булавченко О.А. *– аспирант, мл. науч. сотрудник того же института. Тел.: (+7-913) 940-4407. E-mail: isizy@catalysis.ru.*

Ермаков Д.Ю. *– ст. лаборант того же института. Тел.: (+7-913) 955-59-67. E-mail: erm@catalysis.ru.*

Лебедев М.Ю. *– мл. науч. сотрудник того же института. Тел.: (+7-952) 913-22-89. E-mail: lebedev@catalysis.ru.*

Яковлев В.А. *– канд. хим. наук, зав. лаб. каталитических процессов переработки возобновляемого сырья того же института. Тел.: (+7-383) 330-62-54. E-mail: yakovlev@catalysis.ru.*

Пармон В.Н. *– академик, директор того же института. Тел.: (+7-383) 330-82-69. E-mail: parmon@catalysis.ru.*

Для улучшения характеристик пиролизной бионефти применяется гидродеоксигенация (ГДО), ключевая стадия которой — разрыв С—О-связей в кислородсодержащих соединениях с образованием воды [10]. Известно множество работ по ГДО модельных кислородсодержащих соединений бионефти [11—20]. Особый интерес представляет такое соединение гваякол (2-метоксифенол), в молекуле которого имеется две кислородсодержащие функциональные группы: фенольная (—OH) и метокси-группа ($—OCH_3$). Изучению ГДО гваякола посвящен ряд работ [11, 12, 17, 18, 21—23]. Отмечено, что фенольная $C_{аром}$—О-связь достаточно прочна, по сравнению с С—О-связью метоксигруппы гваякола, и для ее разрыва требуются более жесткие условия [24], которые способствуют реакциям конденсации гваякола с последующим коксообразованием [11]. Предложены схемы превращений гваякола.

Традиционно в процессах гидрооблагораживания бионефти и ее модельных соединений используются промышленные сульфидированные Ni—Mo- и Co—Mo-катализаторы гидрообработки, нанесенные на Al_2O_3 [10—12, 15, 17, 21, 25]. Реже используются катализаторы с благородными металлами (Pt, Pd, Ru, Rh) в качестве активного компонента [16, 20, 22, 26], а также катализаторы на носителях: SiO_2—Al_2O_3 [18, 26] , CeO_2—ZrO_2 [19], MgO [13], ZrO_2 [22], активированном угле [16, 23], SiO_2 [27]. Было показано, что катализаторы на благородных металлах и носителях, отличных от оксида алюминия (ZrO_2, SiO_2), более активны в реакциях ГДО бионефти и ее модельных соединений, чем традиционные Ni—Mo/Al_2O_3- и Co—Mo/Al_2O_3-катализаторы [22, 27].

Нами был проведен скрининг Ni-содержащих катализаторов на разных носителях (SiO_2, SiO_2—ZrO_2,

CeO_2—ZrO_2, Al_2O_3). Цель работы — определение активности катализаторов в реакциях ГДО гваякола, выявление катализатора, наиболее эффективного в целевом процессе.

Экспериментальная часть

Катализаторы

Результаты элементного анализа состава оксидной формы катализаторов, использованных в работе, приведены в табл. 1.

Таблица 1
Элементный состав исследуемых катализаторов (данные для оксидной формы катализаторов)

Образец	Ni, мас.%	Cu, мас.%	Носитель
№ 1	14,10	5,70	Al_2O_3
№ 2	30,30	10,40	CeO_2(21,5 %)–ZrO_2(37,8 %)
№ 3*	36,50	2,30	SiO_2(11,7 %)–ZrO_2(39 %)
№ 4	55,40	–	SiO_2
№ 5	57,90	7,00	SiO_2
№ 6	64,20	–	SiO_2

* Образец промотирован La (0,8 мас. %), дополнительно прокален при 600 °C

Катализаторы были приготовлены разными методами. Образцы № 1 и № 2 (см. табл. 1) синтезированы методом пропитки растворами солей соответствующих металлов соответственно коммерческого носителя Al_2O_3 («Sasol Company») в виде сферических гранул диаметром 1,5 мм и смешанного оксида CeO_2—ZrO_2, приготовленного соосаждением [28]. Образцы № 3—№ 6 приготовлены с помощью золь-гель метода, описанного в работах [19], [29]. Перед реакцией катализаторы (1 г) активировались *in situ* в реакторе в восстановительной среде (100 % H_2) при давлении 0,1 МПа, 400 °C в течение 1 ч в отсутствие субстрата.

Исследование катализаторов

Температурно-программируемое восстановление (ТПВ). Исследовали катализаторы методом ТПВ в токе смеси газов: 10 % H_2 и 90 % Ar, скорость потока 30 мл/мин. Массу навески катализатора варьировали в зависимости от содержания в ней металла ($m_{мет}$ = 50 мг). Образцы помещались в U-образный кварцевый реактор и нагревались в восстановительной среде с постоянной скоростью нагрева 6 °C/мин до 800 °C. Изменения концентрации водорода в смеси на выходе из реактора регистрировали при помощи детектора по теплопроводности (ДТП).

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов катализаторов проводили на дифрактометре X'tra («Thermo», Швейцария) в диапазоне углов 15—70 град. с шагом 2θ = 0,05 град. и временем накопления 3с в каждой точке. Использовали монохроматизированное CuK_α-излучение (λ = 154,18 пм). Средние размеры областей когерентного рассеивания (ОКР) рассчитывали по формуле Селякова-Шерера из полуширины дифракционных линий.

Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМВР). Исследование выбранных образцов методом ПЭМВР вели с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEM-2010 («JEOL», Japan) с ускоряющим напряжением 200 кВ и разрешением 0,14 нм. Частицы катализаторов наносили диспергированием взвеси образца в спирте на медную подложку с использованием ультразвукового диспергатора.

Измерения текстурных характеристик по физической адсорбции N_2 проводили при температуре жидкого азота с использованием автоматизированной волюметрической адсорбционной установки ASAP-2400 («Micromeritics Instrument. Corp.», Norcross, GA, USA). Перед анализом образцы прокаливали 4 ч при 150 °C, давлении 10^{-3} мм. рт. ст. Время анализа варьировали в зависимости от конкретного образца. Полученные изотермы адсорбции использовали для расчета удельной поверхности $A_{БЭТ}$, суммарного объема пор V_Σ (по предельному насыщению при относительном давлении P/P_0 = 1), объема микропор V и среднего размера пор.

Тестирование катализаторов выполняли на установке высокого давления фирмы «Autoclave Engineers» (США) в закрытом реакторе периодического действия типа EZE-Seal из коррозионностойкой стали объемом 300 мл. Реактор был снабжен механической мешалкой с магнитным приводом, термопарой и датчиком давления, а также системой контроля скорости перемешивания, температуры и давления реакторе. Перед реакцией катализаторы (1 г, фракция 0,05—0,1 мм) активировались *in situ* внутри реактора 1 ч в восстановительной среде (100 % H_2) при 0,1 МПа, 400 °C в отсутствие субстрата.

После активации катализатора 30 мл гваякола (Acros Organics, 99 %) помещалось в реактор при 0,1 МПа и 25 °С (н.у.) без доступа кислорода воздуха, чтобы избежать окисления катализатора. Затем, также при комнатной температуре, в реакторе создавалось p_{H_2} = 11 МПа, после чего реактор герметизировали. Таким образом, во всех экспериментах отношение исходного количества водорода и гваякола было постоянным. Далее реактор нагревали в печи до требуемой (320 °С), температуры, по мере роста которой также увеличивалось давление. Время начала и окончания реакции соответствовало моментам включения и выключения перемешивания. Продолжительность перемешивания составляла 1 ч. В начальный момент давление составляло 17 МПа (t = = 320 °С), по ходу реакции наблюдалось постепенное его снижение. Предполагалось, что во всех экспериментах скорость реакции не лимитировалась внешней диффузией (скорость перемешивания 2000 об/мин). По окончании реакции, реактор охлаждали вновь до комнатной температуры, после чего анализировали жидкие и газообразные продукты.

Анализ продуктов

Качественный анализ продуктов в жидкой фазе осуществляли на хроматомасс-спектрометре «Сатурн 2000» фирмы «Вариан» с ионной ловушкой, использовалась кварцевая капиллярная колонка НЖФ НР-5 (стационарная фаза: фенил 5 % + + диметилполисилоксан 95 %, длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм). Количественный анализ жидких продуктов проводился на хроматографе «Хромос ГХ 1000» с использованием капиллярной колонки «Zebron ZB-1» (стационарная фаза 100 % диметилполисилоксана, длина 30 м, внутренний диаметр 0,32 мм, толщина фазы 0,25 мкм). Газовую фазу (H_2, CO, CO_2, CH_4) анализировали на хроматографе «Хромос ГХ 1000», используя насадочные колонки с силохромом и активированным углем (длина 3 м, внутренний диаметр 2 мм) и детекторы ДТП и ПИД.

Эффективность работы катализаторов оценивали по величине конверсии гваякола X_{GUA}, %, а также степени ГДО, %, которые рассчитывали следующим образом:

$$X_{GUA} = \frac{n^0_{GUA} - n^{кон}_{GUA}}{n^0_{GUA}} \cdot 100 = 100X, \quad (1)$$

$$ГДО = \frac{2Xn^0_{GUA} - \sum_i n_i a_i}{2Xn^0_{GUA}} \cdot 100 = \left(1 - \frac{\sum_i n_i a_i}{2Xn^0_{GUA}}\right) \cdot 100, \quad (2)$$

где n^0_{GUA} — начальное, $n^{кон}_{GUA}$ — конечное количество гваякола, моль, n_i — количество молей i-того продукта в жидкой фазе (кроме не прореагировавшего гваякола), a_i — количество атомов кислорода в молекуле i-ого продукта.

Распределение по продуктам — доля i-того продукта, %, в жидкой фазе (иначе, селективность по i-тому продукту):

$$S_i = 100 n_i \Big/ \sum_{i=j}^{k} n_i, \quad (3)$$

доля не прореагировавшего гваякола в данном случае не учитывалась.

Результаты и обсуждение

Гидродеоксигенация гваякола

Анализ данных исследования ГДО гваякола показал, что пути превращения данного соединения определяются главным образом наличием в его структуре фенольной (—OH) и метоксигруппы ($—OCH_3$).

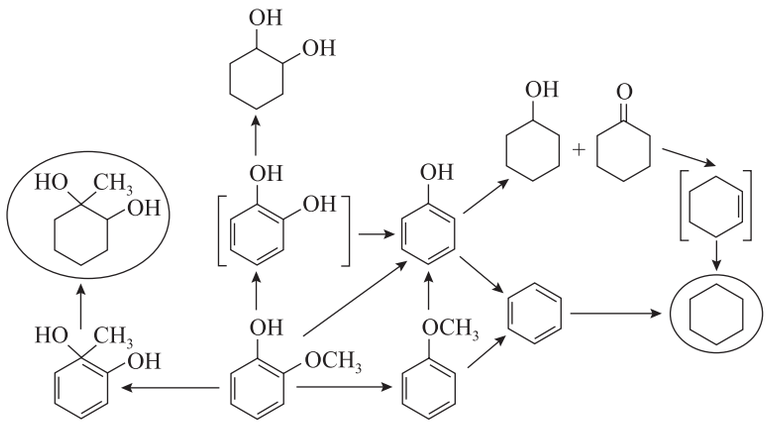
Реакции CH_3O-группы: *деметилирование* в результате разрыва связи С—О метоксигруппы (образование пирокатехина, или 1,2-дигидроксибензола, и метана в качестве побочного продукта), *деметоксилирование* посредством расщепления связи $C_{аром}$—О (образование фенола и метанола) [11, 30].

Реакции ОН-группы. В случае фенольной ОН-группы также возможны два пути: первый — разрыв связи $C_{аром}$—О между атомом углерода ароматического кольца и кислорода ОН-группы, второй — первоначальное гидрирование ароматического кольца с последующим отрывом гидроксильной группы [17].

В основном схемы превращения гваякола, встречающиеся в литературе, включают образование фенолов, циклических углеводородов как результат гидрирования ароматического кольца, продуктов замещения в ароматическом кольце, а также продуктов конденсации [11, 12, 17, 18, 21—23].

По литературным данным и результатам анализа состава жидких продуктов в данной работе предложена схема превращений гваякола на Ni-содержащих катализаторах (см. с. 48):

В квадратных скобках приведены структурные формулы соединений, которые не были обнаружены в жидкой фазе после реакции, однако предполагается, что они являются интермедиатами для обна-



руженных конечных продуктов (выделенных, в том числе, окружностями).

В табл. 2 представлено распределение по продуктам в жидкой фазе (мольн. %) без учета непрореагировавшего гваякола, полученное при тестировании катализаторов. Продукты объединены в группы в зависимости от наличия кислорода в их молекулах (степени ГДО), а также гидрирования ароматического кольца. Видно, что во всех экспериментах степень конверсии исходного субстрата высока. В случае катализаторов Ni 30,3 Cu 10,4/CeO_2-ZrO_2 и Ni 64,2/SiO_2 высока селективность образования алифатических циклических углеводородов состава C_5—C_7 с кислородсодержащими заместителями, к которым относятся циклогексанол, циклогексанон, 1-метилциклогександиол-1,2. Катализаторы Ni 57,9 Cu 7/SiO_2, Ni 36,5 Cu 2,3/ZrO_2—SiO_2 и Ni 55,4/SiO_2 показали высокую селективность образования алифатических циклических углеводородов (преимущественно циклогексана), являющихся целевыми продуктами полного отщепления кислорода от молекулы субстрата.

На рис. 1 представлены данные по селективности образования основных продуктов в жидкой фазе, полученные в ходе скрининга катализаторов.

Катализаторы Ni 30,3 Cu 10,4/CeO_2—ZrO_2 и Ni 64,2/SiO_2, как видно из рис. 1, отличаются высокой селективностью образования нецелевых продуктов: циклогексанона и 1-метилциклогександиола-1,2. В целом наиболее перспективны катализаторы ГДО кислородсодержащих соединений: Ni 57,9 Cu 7/SiO_2, Ni 36,5 Cu 2,3/ZrO_2—SiO_2 и Ni 55,4/SiO_2.

Основные пути превращения гваякола на основании экспериментальных данных:

1) миграция метильной группы в ароматическое кольцо с одновременным его гидрированием и образованием 1-метилциклогександиола-1,2;

2) деметилирование гваякола, затем частичная гидродеоксигенация с образованием фенола и последующим восстановлением ароматического кольца с образованием циклогексанона и циклогексанола и их дальнейшее превращение в циклогексан;

3) гидродеоксигенация гваякола с образованием бензола и последующее его гидрирование.

Таблица 2

Распределение продуктов гидродеоксигенации гваякола при 320 °С и p_{H_2} = 17 МПа после 1 ч перемешивания в автоклаве

Катализатор	Распределение по продуктам, мольн. %			
	Цикл. УВ*2	Цикл. УВ-О*3	Аром-О*4	Продукты конденсац.*5
Ni 30,3 Cu 10,4/CeO_2–ZrO_2	1,7	97,9	0,4	0
Ni 64,2/SiO_2	3,6	95,9	0,5	0
Ni 14,1 Cu 5,7/Al_2O_3	61,8	35,6	1,2	1,4
Ni 57,9 Cu 7/SiO_2	83,6	8,2	3,5	4,7
Ni36,5Cu2,3/ZrO_2–SiO_2*1	92,9	3,0	2,2	1,9
Ni55,4/SiO_2	93,1	1,5	2,2	3,2

*1 Промотирован 0,8 мас.% La, дополнительно прокален при 600 °С.
*2 Циклические предельные углеводороды C_5–C_7 + бензол (продукты полной деоксигенации).
*3 Циклические О-содержащие предельные углеводороды C_5–C_6.
*4 Ароматические О-содержащие соединения (фенол, метоксибензол).
*5 Продукты конденсации нескольких ароматических колец.

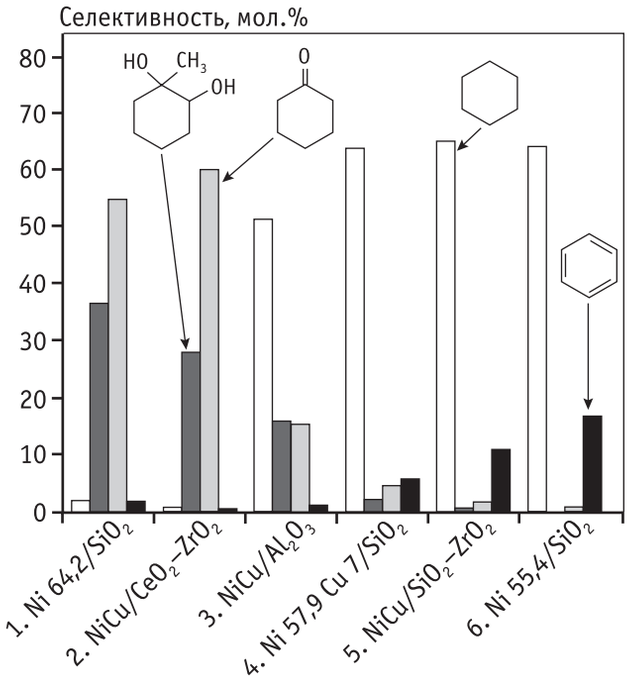


Рис. 1. Величины селективности образования основных продуктов гидродеоксигенации гваякола на Ni-содержащих катализаторах 1–6

В случае катализаторов 1, 2 и 3 (см. рис. 1) вклад фенола в образование циклогексана посредством отрыва фенольной OH-группы и последующим гидрированием бензола достаточно мал, и в основном циклогексан образуется в результате превращения гваякола 2, что объясняется устойчивостью фенольной OH-группы в реакциях гидродеоксигенации [24]. На примере катализаторов Ni 64,2/SiO_2 и Ni 30,3 Cu 10,4/CeO_2—ZrO_2 (см. рис. 1) видно, что содержание циклогексана и бензола в конечной смеси продуктов мало, при этом содержание циклогексанона максимально из всех продуктов. Третий путь превращения гваякола следует предположить в случае катализаторов 4, 5 и 6 (см. рис. 1), где наблюдается значительное количество бензола и практически полностью отсутствуют в продуктах реакции кислородсодержащие алифатические соединения.

Данные по степени превращения и степени ГДО гваякола, рассчитанные на основе анализа газообразных и жидких продуктов, приведены в табл. 3. На основе этих данных были определены наиболее активные в целевом процессе катализаторы: Ni 57,9 Cu 7/SiO_2, Ni 55,4/SiO_2 и Ni 36,5 Cu 2,3/ZrO_2—SiO_2. Наибольшая степень ГДО была получена при использовании данных образцов, несмотря на то, что степень конверсии гваякола была достаточно высокой на всех протестированных катализаторах.

Таблица 3

Данные по степени конверсии (X) и степени ГДО гваякола в присутствии Ni-содержащих катализаторов

Катализатор	X_{GUA}, %	ГДО, %
Ni 64,2/SiO_2	96,7	30,0
Ni 30,3 Cu 10,4/CeO_2–ZrO_2	94,2	33,1
Ni 14,1 Cu 5,7/Al_2O_3	80,2	71,1
Ni 57,9 Cu 7/SiO_2	87,0	91,2
Ni 36,5 Cu 2,3/ZrO_2–SiO_2*	85,6	95,9
Ni 55,4/SiO_2	97,5	97,3

* Промотирован 0,8 мас. % La, дополнительно прокален при 600 °C.

Таким образом, показано, что природа Ni-содержащего катализатора значительно влияет на состав продуктов ГДО кислородароматического субстрата (гваякола). Представлялось целесообразным сделать попытку найти корреляцию между физико-химическими свойствами катализатора и его селективностью в целевом процессе.

Исследование катализаторов физико-химическими методами

В табл. 4 приведены текстурные характеристики исследуемых катализаторов, определенные методом БЭТ. Данные катализаторы были предварительно восстановлены в водороде при 400 °C и пассивированы этанолом.

Нетрудно заметить, что активность катализаторов в целевом процессе, в целом, пропорциональна их удельной поверхности (см. табл. 3). Исключением является лишь образец Ni36,5Cu2,3/ZrO_2—SiO_2, который при достаточно низкой удельной поверхности, имеет высокие значения степени конверсии и ГДО. Из полученных данных следует предположить, что в условиях «идеального» перемешивания в автоклавной установке ГДО гваякола идет без диффузионных ограничений. Сравнительный анализ Ni 64,2/SiO_2 и Ni 55,4/SiO_2 катализаторов с разными текстурными характеристиками позволяет предположить, что процесс деоксигенации кислородароматических соединений идет поэтапно с промежуточным гидрированием ароматического кольца. В случае Ni 64,2/SiO_2 с низкой удельной поверхнос-

Таблица 4
Текстурные характеристики Ni-содержащих катализаторов, протестированных в гидродеоксигенации гваякола

Катализатор	$A_{БЭТ}^{*}$, м^2/г	$V_{пор}$, см^3/г	V_{μ}, см^3/г	<*d*>, нм
Ni 64,2/SiO_2	38	0,14	–	–
Ni 36,5 Cu 2,3/ZrO_2–SiO_2	66	0,05	0,002	30
Ni 30,3 Cu 10,4/CeO_2–ZrO_2	82	0,15	–	71
Ni 14,1 Cu 5,7/Al_2O_3	109	0,31	–	112
Ni 57,9 Cu 7/SiO_2	142	0,11	0,03	24
Ni 55,4/SiO_2	216	0,17	0,05	20

*Образцы катализаторов после активации в водороде при 400 °С.

тью деоксигенация за установленное время (1 ч) реакции, по-видимому, не успевает пройти до конца, и выход промежуточных кислородалифатических продуктов высок.

Катализаторы Ni 55,4/SiO_2, Ni 57,9 Cu 7/SiO_2 и Ni 36,5 Cu 2,3/SiO_2—ZrO_2, показавшие наибольшую степень конверсии и ГДО, были исследованы физико-химическими методами.

На рис. 2 представлены результаты температурно-программируемого восстановления (ТПВ) указанных катализаторов.

На кривых ТПВ всех трех образцов наблюдается низкотемпературный пик (170 °С) поглощения водорода. Его появление объясняется восстановлением Ni (III), образование которого обусловлено хемосорбцией кислорода на высокодисперсном NiO [31]. Во всех случаях наблюдается широкий пик поглощения в интервале 300—700 °С, что указывает на сильное взаимодействие компонентов в данных системах в результате образования силикатных трудновосстанавливаемых структур [29]. В случае образца Ni 55,4/SiO_2 небольшой пик с максимумом при 240 °С — следствие восстановления слабосвязанного с кремнеземом NiO.

Важно, что, в отличие от не содержащего медь образца Ni 55,4/SiO_2, на кривой ТПВ Ni 57,9 Cu 7/SiO_2 имеется интенсивный пик с максимумом при 230 °С — следствие низкотемпературного восстановления поверхностного никеля в присутствии восстановленной меди [32]. По этой же причине на кривой ТПВ катализатора Ni 35,5 Cu 2,3/SiO_2—ZrO_2 на переднем фронте уширенного пика, соответствующего восстановлению силикатов, имеются небольшие пики в области 300 °С.

Данные РФА катализаторов приведены на рис. 3).

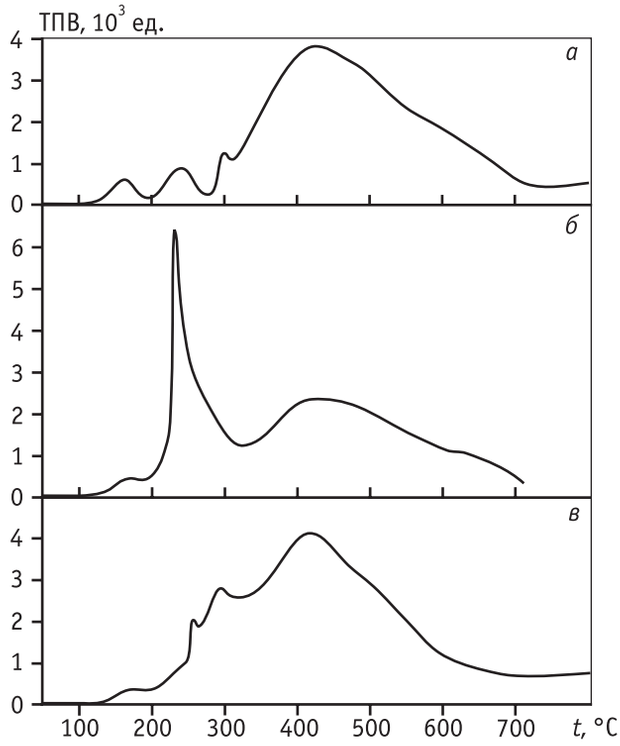


Рис. 2. ТПВ образцов катализаторов: *а* – Ni55,4/SiO_2, *б* – Ni57.9Cu7/SiO_2, *в* – Ni35,5Cu 2,3/SiO_2–ZrO_2

На рентгенограммах катализаторов в оксидном состоянии (рис. 3, *а*), промотированных SiO_2, наблюдаются уширенные пики, соответствующие рефлексам NiO. В катализаторе Ni 57,9 Cu 7/SiO_2, содержащем медь, рефлексы CuO накладываются на пик 111 NiO (положение основных рефлексов CuO на рис. 3, *а* обозначено ◆), приводя к увеличению его интенсивности. Тем не менее, для катализатора, не содержащего медь, относительные интенсивности рефлексов NiO также не совпадают с табличными

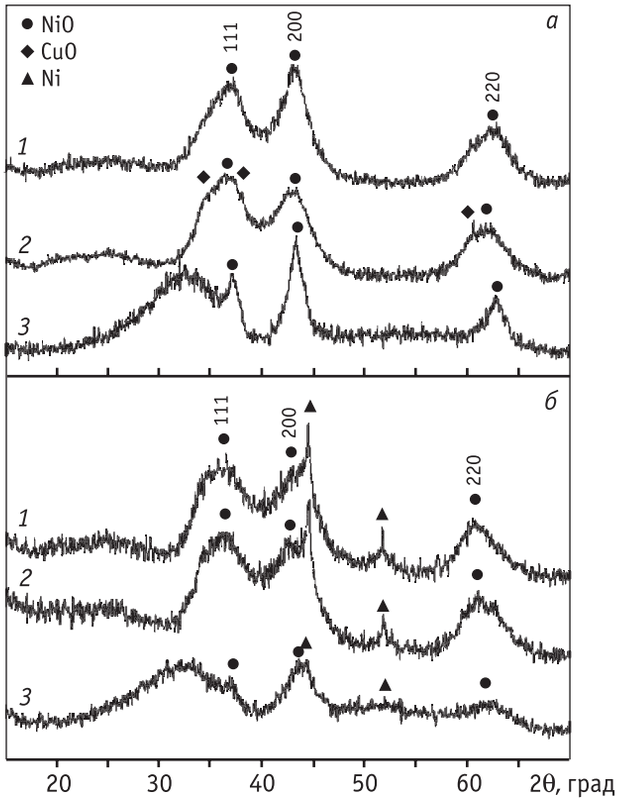


Рис. 3. Рентгенограммы катализаторов Ni55,4/SiO_2 (*1*), Ni57,9Cu7/SiO_2 (*2*), Ni36,5Cu2,3/SiO_2–ZrO_2 (*3*): *а* – в оксидном состоянии, *б* – после активации в водороде при 400 °С

значениями и по-разному уширены, что, видимо, вызвано анизотропной формой кристаллитов. На рентгенограмме образца Ni 36,5 Cu 2,3/SiO_2—ZrO_2 (3) в оксидной форме наблюдаются рефлексы, соответствующие фазе NiO. При этом в области углов 25—40 град. присутствует гало, вероятно, относящееся к SiO_2—ZrO_2. Появление гало свидетельствует об изменении структуры аморфного носителя. Средние размеры ОКР NiO составили 3,0 и 2,0 нм для катализаторов, промотированных SiO_2, и 5,5нм для Ni 36,5 Cu 2,3/SiO_2—ZrO_2. Дифракционные картины катализаторов, обработанных водородом, отличаются от исходных. Наблюдается некоторое уменьшение относительной интенсивности пиков NiO и появление рефлексов, соответствующих металлическому Ni. Присутствие рефлексов NiO указывает на неполное восстановление катализаторов и соотносится с результатами ТПВ, из которых видно, что восстановление продолжается вплоть до 700 °С. Выявленные при помощи РФА размеры частиц металлического никеля равны 13, 12 нм для катализаторов Ni 55,4/SiO_2 и Ni 57,9 Cu 7/SiO_2, и 5 нм для Ni 36,5 Cu 2,3/SiO_2—ZrO_2. Полосы CuO и металлической меди на дифрактограммах последнего катализатора не проявляются из-за их низкого содержания в образце.

Электронно-микроскопическое исследование восстановленных при 400 °С образцов Ni 55,4/SiO_2 и Ni 57,9 Cu 7/SiO_2 не позволило выявить в них явно выраженных Ni-частиц (рис. 4), несмотря на значительную разницу в плотности между никелем и кремнеземом (8,9 и 2 г/$см^3$ соответственно). При этом дифрактограммы восстановленных образцов содержали пики, соответствующие металлическому никелю. Из данных ПЭМ активированных в водороде при 400 °С образцов Ni 36,5 Cu 2,3/SiO_2—ZrO_2, Ni 55,4/SiO_2 и Ni 57,9 Cu 7/SiO_2 обнаружено, что эти катализаторы характеризуются ламинарной (слоистой) структурой, которая образована тончайшими (1—2-нм) чешуйками, никель равномерно распределен по всему катализатору и находится в высокодисперсном состоянии. Это согласуется с данными рентгеновской дифракции, согласно которым на рентгенограмме исходного катализатора присутствуют анизотропно уширенные рефлексы NiO, отвечающие разным кристаллографическим направлениям. На рис. 4 приведены снимки ПЭМ образца Ni 55,4/SiO_2, такая морфология свойственна и двум другим изученным образцам. Предполагается, что в данном случае исследуется система, состоящая из тончайших чешуек, основу которых составляют оксидно-силикатные структуры, с внешних сторон покрытые пленкой восстановленного металла, а не отдельными частицами, как это обычно бывает при восстановлении.

Наибольшие величины конверсии и ГДО гваякола продемонстрировали катализаторы, приготовленные золь-гель методом. Очевидно, это связано с большим содержанием и высокой дисперсностью никеля в данных образцах.

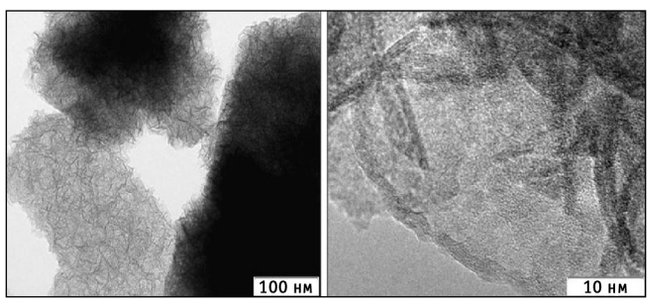


Рис. 4. Снимки ПЭМ образца Ni55,4/SiO_2 после восстановления

Заключение

Изучен процесс гидродеоксигенации гваякола в замкнутом реакторе периодического действия при 320 °С и начальном давлении водорода 17 МПа на серии Ni-содержащих катализаторов с разными носителями (Al_2O_3, CeO_2—ZrO_2, SiO_2—ZrO_2, SiO_2). Основными являлись продукты полной или частичной ГДО гваякола и гидрирования ароматического кольца: циклогексан, циклогексанон, 1-метилциклогександиол-1,2. Предложена схема превращений гваякола. Наибольшую активность в гидродеоксигенации проявили катализаторы, приготовленные золь-гель методом, в качестве стабилизирующей добавки в которых использовали SiO_2: Ni55,4/SiO_2, Ni57,9Cu7/SiO_2, Ni36,5Cu2,3/SiO_2—ZrO_2. По данным РФА и ЭМ, высокая активность данных катализаторов обусловлена, по-видимому, большим содержанием активного компонента (никеля) в дисперсном состоянии в виде восстановленных пленок на поверхности силикатных структур.

В целом, исследуемые катализаторы показали высокую активность в процессе гидродеоксигенации кислородароматических соединений и могут использоваться при облагораживании продуктов быстрого пиролиза биомассы — бионефти — для получения углеводородов топливного назначения.

Работа выполнена при поддержке государственного контракта № 02.526.11.6007 в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007—2012 гг.», а также государственного контракта НК—150П Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 гг и государственного контракта № 02.513.11.3482 «Разработка наноструктурированного бифункционального катализатора мягкого гидрокрекинга производных пиролиза лигноцеллюлозы с участием научных организаций Республики Беларусь» на 2009—2013 гг.

Литература

1. *Carroll A., Somerville C.* // Annu. Rev. Plant Biol. 2009. Vol. 60. P. 165.
2. *Luque R., Herrero-Davila L., Campelo J.M.* et al. // Energy Environ. Sci. 2008. Vol. 1. P. 542.
3. *Bridgwater A.V., Peacocke G.V.C.* // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2000. Vol. 4. № 1. P. 1.
4. *Marsman J.H., Wildschut J., Mahfud F., Heeres H.J.* // J. Chromatogr. A. 2007. Vol. 1150. № 1—2. P. 21.
5. *Marsman J.H., Wildschut J., Evers P.* et al. // J. Chromatogr. A. 2008. Vol. 1188. № 1. P. 17.
6. *Fullena A., Contreras J.A., Striebich R.C., Sidhu S.S.* // J. Anal. Appl. Pyrol. 2005. Vol. 74. P. 315.
7. *Amen-Chen C., Pakdel H., Roy C.* // Bioresource Technol. 2001. Vol. 79. № 3. P. 277.
8. *Zhang Q., Chang J., Wang T., Xu Y.* // Energy Conversion and Management. 2007. Vol. 48. № 1. P. 87.
9. *Lu Q., Li W.-Z., Zhu X.-F.* // Energy Conversion and Management. 2009. Vol. 50. № 5. P. 1376.
10. *Maggi R., Delmon B.* // Studies in Surface Science and Catalysis. 1997. Vol. 106. P. 99.
11. *Laurent E., Delmon B.* // Appl. Catal. A: Gen. 1994. Vol. 109. № 1. P. 77.
12. *Bredenberg J.B.-s., Huuska M., Toropainen P.* // J. Catal. 1989. Vol. 120. № 2. P. 401.
13. *Yang Y., Gilbert A., Xu C.* // Appl. Catal. A: Gen. 2009. Vol. 360. № 2. P. 242.
14. *Furimsky E.* // App. Catal. A: Gen. 2000. Vol. 199. № 2. P. 147.
15. *Romero Y., Richard F., Brunet S.* // Appl. Catal. B: Environmental. 2010. Vol. 98, № 3—4, P. 213.
16. *Centeno A., Maggi R., Delmon B.* // Studies in Surface Science and Catalysis. 1999. Vol. 127. P. 77.
17. *Bui V.N., Toussaint G., Laurenti D.* et al. // Catal. Today. 2009. Vol. 143. № 1—2. P. 172.
18. *Bredenberg J. B.-s., Huuska M., Räty J., Korpio M.* // J. Catal. 1982. Vol. 77. № 1. P. 242.
19. *Yakovlev V.A., Khromova S.A., Sherstyuk O.V.* et al. // Catal. Today. 2009. Vol. 144. № 3—4. P. 362.
20. *Fisk C. A., Morgan T., Ji Y., Crocker M.* et al. // Appl. Catal. A: Gen. 2009. Vol. 358. № 2. P. 150.
21. *Vuori A., Helenius A., Bredenberg J.B.-s.* // Appl. Catal. 1989. Vol. 52. № 1. P. 41.
22. *Gutierrez A., Kaila R.K., Honkela M.L.* et al. // Catal. Today. 2009. Vol. 147. № 3—4. P. 239.
23. *Ferrari M., Bosmans S., Maggi R.* et al. // Catal. Today. 2001. Vol. 65. № 2—4. P. 257.
24. *Furimsky E.* // Catal. Rev. Sci. Eng. 1983. Vol. 25. № 3. P. 421.
25. *Xu Y., Wang T., Ma L.* et al. // Appl. Ener. 2010. Vol. 87. № 9. P. 2886.
26. *Li N., Huber G.W.* // J. Catal. 2010. Vol. 270. №1. P. 48.
27. *Nava R., Pawelec B., Castaco P.* et al. // Appl. Catal. B: Environmental. 2009. Vol. 92. № 1—2. P. 154.
28. Пат. РФ 2335340, 2007.
29. *Ermakova M.A., Ermakov D.Yu.* // Appl. Catal. A: Gen. 2003. Vol. 245. № 2. P. 277.
30. *Centeno A., Laurent E., Delmon B.* // J.Catal. 1995. Vol. 154. № 2. P. 288.
31. *Mile B., Stirling D., Zammit M.A.* et al. // J. Catal. 1988. Vol. 114. № 2. P. 217.
32. *Crucq A., Degols L., Lienard G., Frennet A.* // Studies in Surface Science and Catalysis. 1983. Vol. 17. P. 137.