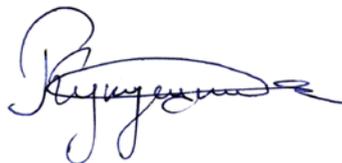


На правах рукописи



КУКУШКИН РОМАН ГЕННАДЬЕВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ И
ГИДРОДЕОКСИГЕНАЦИИ ЛИПИДОВ РАСТИТЕЛЬНОГО
ПРОИСХОЖДЕНИЯ

02.00.15 – Кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск - 2016

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

Научный руководитель: доктор химических наук
Яковлев Вадим Анатольевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Вацадзе Сергей Зурабович
(профессор ФГБОУ ВО «Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова»)
кандидат химических наук
Ильина Ирина Викторовна
(с.н.с. ФГБУН «Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН»)

Ведущая организация: Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск.

Защита состоится "21" декабря 2016 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 003.012.01, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института катализа СО РАН и на сайте <http://catalysis.ru>

Автореферат разослан

"__" _____ 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д.х.н.



О.Н. Мартьянов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Развитие процессов получения биотоплив из липидов растительного происхождения связано с ежегодным увеличением объемов потребления жидких моторных топлив и истощением запасов легко извлекаемых и малосернистых нефтей.

Биодизель, представляющий собой смесь эфиров жирных карбоновых кислот, получают с помощью процесса переэтерификации различных растительных липидов - растительных масел и липидов микроводорослей. Гетерогенные катализаторы переэтерификации обладают рядом преимуществ перед используемыми на сегодняшний день гомогенными, например, они менее чувствительны к качеству сырья, а также использование гетерогенных катализаторов позволяет избежать трудоемкой стадии разделения катализатора и продуктов. Однако основным недостатком гетерогенных катализаторов является значительная потеря активности при длительной эксплуатации. На сегодняшний день большое внимание уделяется разработке стабильных гетерогенных катализаторов переэтерификации, представляющих собой смешанные оксиды щелочных и щелочноземельных металлов. Ранее в ИК СО РАН была показана высокая активность барийсодержащих смешанных оксидов в процессе переэтерификации рапсового масла [1]. Актуальной задачей является выявление закономерностей между изменениями в структуре и составе данных систем и их стабильности в ходе проведения процесса переэтерификации липидов растительного происхождения на примере рапсового масла.

Как известно из-за ряда особенностей, вызванных высоким содержанием кислорода в составе биодизеля [2], его использование ограничено по сравнению с традиционным дизельным топливом. Процесс гидродеоксигенации липидов и их производных (биодизеля) позволяет получать нормальные алканы, которые могут быть изомеризованы в компоненты моторных топлив, которые обладают повышенными эксплуатационными свойствами. Процесс гидродеоксигенации

проводится в присутствии сульфидированных катализаторов гидроочистки нефти - Ni-Mo, Co-Mo [3-4] или катализаторов на основе благородных металлов [3-5]. Сульфидированные катализаторы дезактивируются из-за низкого содержания серы в растительном сырье и значительных количеств образующейся воды, недостатком катализаторов на основе благородных металлов является их относительная высокая стоимость. Поэтому актуальным является разработка недорогих и стабильных катализаторов гидродеоксигенации липидов несulfидной природы, обладающих высокой селективностью к нормальным алканам. Катализаторы на основе никеля являются типичными катализаторами гидрирования органических соединений и вызывают интерес как катализаторы гидродеоксигенации компонентов бионефти [4]. Модифицирование никелевых катализаторов медью повышает их стабильность к агломерации частиц и образованию кокса [6-7]. Также известно, что внедрение молибдена увеличивает коррозионную стойкость никель-молибденовых сплавов [8-9]. В данной работе процесс гидродеоксигенации растительных липидов исследовался на модельных соединениях: метиловом эфире гексадекановой кислоты и этиловом эфире декановой кислоты.

Целью настоящей работы является установление взаимосвязи между изменениями в строении и активностью оксидных катализаторов на основе бария в реакции переэтерификации рапсового масла и выявление закономерностей между составом и активностью катализаторов на основе никеля в реакции гидродеоксигенации липидов растительного происхождения.

Для достижения поставленной цели были определены следующие задачи:

1. Исследование стабильности барийсодержащих смешанных оксидов в реакции переэтерификации рапсового масла. Исследование физико-химических свойств барийсодержащих катализаторов.

2. Синтез Ni-содержащих катализаторов, исследование физико-химических свойств катализаторов и их тестирование в процессе гидродеоксигенации модельных соединений липидов растительного происхождения - эфиров карбоновых кислот.

3. Установление влияния модифицирующих добавок (медь, молибден) на активность и селективность Ni-содержащих катализаторов в реакции гидродеоксигенации эфиров карбоновых кислот.

4. Исследование кинетических закономерностей реакции гидродеоксигенации эфиров карбоновых кислот в присутствии модифицированного медью и молибденом никелевого катализатора.

Научная новизна работы.

1. Было показано, что активность смешанных оксидов бария и алюминия со структурой гексаалюмината бария в реакции переэтерификации рапсового масла метанолом зависит от концентрации форм бария на поверхности образца. Впервые было показано, что первоначальное снижение активности катализатора в реакторе проточного типа связано с удалением с поверхности катализатора слабосвязанных карбонатов бария.

2. Впервые при изучении основных закономерностей между составом катализаторов Ni-Cu/Al₂O₃, а также Ni-Cu-Mo/Al₂O₃ и их активностью в реакции гидродеоксигенации смеси метилового эфира гексадекановой кислоты и этилового эфира декановой кислоты было показано, что:

а) повышение содержания меди в составе катализатора Ni-Cu/Al₂O₃ увеличивает селективность образования продуктов гидрогенолиза C-COO⁻ связи при конкуренции с маршрутом гидрирования -COO⁻ группы;

б) в присутствии катализатора Ni-Cu-Mo/Al₂O₃ селективность образования алканов – продуктов гидрирования -COO⁻ группы растет с увеличением

содержания на поверхности катализатора форм Mo^{4+} по сравнению с продуктами гидрогенолиза C-COO⁻ связи.

3. Впервые установлены кинетические закономерности протекания процесса гидродеоксигенации сложного эфира кислоты в присутствии катализатора Ni-Cu-Mo/Al₂O₃ в реакторе проточного типа. Полученные данные могут быть использованы в моделировании процесса гидродеоксигенации при дальнейшем масштабировании процесса.

Практическая значимость. Результаты исследований, приведенные в данной диссертационной работе, могут быть использованы при решении прикладных задач в области производства биотоплив из растительных липидов. Продемонстрированные закономерности между изменениями в составе и стабильности гексаалюмината бария (Ba-Al-O) в ходе реакции переэтерификации рапсового масла могут быть использованы при создании “гетерогенной” технологии получения биодизеля. Показанное в работе влияние модифицирования медью и молибденом несulfидированных никелевых катализаторов гидродеоксигенации на основе никеля на активность и селективность образования нормальных алканов, а также основные кинетические закономерности процесса имеют фундаментальное значение для дальнейшего развития технологий получения биотоплив из растительных липидов, аналогичных по своим эксплуатационным характеристикам традиционным моторным топливам.

Положения, выносимые на защиту.

1. Результаты исследования смешанного оксида Ba-Al-O в реакции переэтерификации рапсового масла с установлением закономерностей между физико-химическими свойствами и его активностью и стабильностью.

2. Результаты исследования влияния модифицирующих добавок меди и молибдена на активность катализаторов на основе никеля в реакции гидродеоксигенации эфиров жирных кислот.

3. Влияние модифицирования никелевых катализаторов медью и молибденом на их физико-химические свойства и корреляции между их физико-химическими свойствами и активностью.

4. Результаты исследования влияния условий процесса гидродеоксигенации на состав продуктов реакции и скорость превращения сложных эфиров.

Апробация работы. Основные результаты в диссертационной работе докладывались и обсуждались на всероссийских и международных конференциях, среди которых: "Renewable Wood and Plant Resources: Chemistry, Technology, Pharmacology, Medicine", Санкт-Петербург, Россия, июнь, 2011; "4th International conference for young chemists", Джорджтаун, Малайзия, 2013; "Green Chemistry and Sustainable Engineering", Барселона, Испания, 2014; "Catalysis For Renewable Sources: Fuel, Energy, Chemicals" Катания, Италия, 2015; International Conference on Chemical Reactors "Chemreactor-20", Люксембург, 2012; "Catalysis for renewable sources: fuel, energy, chemicals", Лунд, Швеция, 2012.

Личный вклад автора. Автор принимал участие в постановке задач данной диссертационной работы, самостоятельно проводил эксперименты и обработку экспериментальных данных, принимал участие в интерпретации данных физико-химических методов анализа.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в рецензируемых российских и зарубежных научных журналах, 10 тезисов докладов конференций, получено 2 патента РФ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 165 страницах и включает 22 таблицы и 65 рисунков. Список цитируемой литературы содержит 224 наименований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследований, сформулированы цели и задачи работы.

Первая глава диссертации представляет собой литературный обзор, который содержит два раздела. В первом разделе на основе имеющихся в литературе данных рассматриваются катализаторы процесса переэтерификации растительных масел и липидной фракции микроводорослей в присутствии различных гетерогенных и гомогенных катализаторов. В конце первого раздела обобщается опыт предыдущих исследований в области переэтерификации растительных масел и формулируется задача, решаемая в рамках данной диссертационной работы. Второй раздел посвящен различным катализаторам гидродеоксигенации производных липидов растительного происхождения, включая эфиры жирных карбоновых кислот. Рассматриваются различные типы катализаторов, их строение, а также особенности механизмов протекания каталитических реакций в их присутствии. В конце второго раздела обобщаются литературные данные и формулируется задача, решаемая в рамках данной диссертационной работы по теме гидродеоксигенации липидов растительного происхождения.

Во второй главе описываются используемые в работе материалы и методики приготовления катализаторов переэтерификации и гидродеоксигенации, а также различные физико-химические методы исследования образцов катализаторов. Кроме того, в экспериментальной части работы представлены методики тестирования катализаторов в реакциях переэтерификации липидов растительного происхождения и гидродеоксигенации эфиров жирных карбоновых кислот.

В третьей главе приводятся результаты исследования стабильности катализатора гексаалюмината бария ($\text{BaAl}_9\text{O}_{12}$) в реакции переэтерификации рапсового масла. Тестирование катализатора проводилось при $T = 230\text{ }^\circ\text{C}$ и $P_{\text{MeOH}} = 3,0\text{ МПа}$ в реакторе проточного типа с неподвижным слоем катализатора. Было показано, что в ходе работы катализатора в течение 50 часов происходит постепенное снижение конверсии рапсового масла с 98 до 78 %. Исследование образца катализатора после реакции методом ТГА показало, что

основная потеря массы происходит до 450 °С, что может указывать на удаление триглицеридов жирных кислот и продуктов их переэтерификации. Для установления причин потери активности, в ходе первого цикла испытаний, катализатор $BaAl_9O_{12}$ был прокален при 700 °С в атмосфере воздуха и испытан повторно. При повторном испытании прокаленного образца конверсия рапсового масла оставалась на уровне 77 - 80 % в ходе 50-ти часов испытаний (рис. 1).

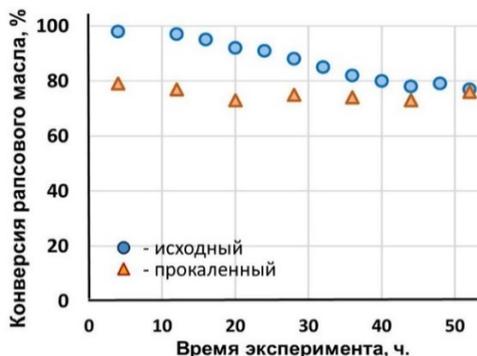


Рисунок 1. Конверсия рапсового масла в присутствии катализатора $BaAl_{12}O_{19}$ при $T=230$ °С, $P_{MeOH} = 3,0$ МПа, $V_{\text{рапсовое масло}}/V_{\text{MeOH}} = 2,12$.

Таким образом, активность образца после прокалки была равна активности, наблюдаемой в конце первого цикла испытаний и, по-видимому, не связана с обнаруженными методом ТГА отложениями. Основываясь на данных РФА, было показано отсутствие изменений в фазовой структуре образца катализатора Ba-Al-O после 50-ти часов эксплуатации. Исследование образцов методом РФЭС показало, что отношение бария к алюминию на поверхности образца снижается в два раза, а отношение карбонатных групп к барию в 4 раза после первых 50-ти часов испытаний (табл. 1).

Таблица 1. Атомное соотношение элементов в приповерхностном слое исследованных образцов.

Образец	[Ba]/[Al]	$[CO_3^{2-}]/[Ba]$
$BaAl_{12}O_{19}$ - Свежий	0,12	3,7
$BaAl_{12}O_{19}$ - Исп.-I*	0,06	0,84
$BaAl_{12}O_{19}$ - Исп.-II**	0,076	0,68

*- Образец катализатора после первого тестирования в реакции переэтерификации рапсового масла.

** - Образец катализатора после регенерации и повторного тестирования.

Таким образом сопоставление данных, полученных разными методами показало, что конверсия рапсового масла в присутствии катализатора $\text{BaAl}_9\text{O}_{12}$ коррелирует с количеством форм бария на поверхности катализатора и не связано с отложением соединений углерода на поверхности катализатора или изменением его структуры.

Катализатор $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ был испытан в реакции переэтерификации липидной фракции, экстрагированной из биомассы микроводорослей *Chlorella vulgaris*. Методами ЯМР ^1H и хромато-масс-спектрометрии было показано, что метиловый эфир гексадекановой кислоты являлся основным продуктом, поэтому данный эфир был выбран в качестве модельного соединения для изучения реакции гидродеоксигенации.

Также в третьей главе представлены результаты исследования различных типов катализаторов гидродеоксигенации эфиров жирных кислот на смеси модельных соединений (метиловый эфир гексадекановой кислоты и этиловый эфир декановой кислоты) при $300\text{ }^\circ\text{C}$ и 1 МПа. Найдено, что стандартные катализаторы сероочистки в оксидной форме ($\text{Co-Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Ni-Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) неактивны в реакции гидродеоксигенации. Основными продуктами в присутствии данных катализаторов были продукты обмена алкильными группами исходных эфиров. Это, по-видимому, указывает на способность данных катализаторов активировать кислородсодержащие органические соединения. Катализаторы Pd/C и $\text{Ni}/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ проявили активность в реакции гидродеоксигенации эфиров жирных кислот и основными продуктами в их присутствии были нормальные алканы. При этом, как видно из таблицы 2 в присутствии катализатора на основе никеля в отличие от катализатора Pd/C наблюдается образование значительного количества алканов с длиной цепи меньше, чем в исходном жирнокислотном остатке. Алканы с меньшей длиной цепи образуются в результате крекинга концевых C-C связи (табл. 2).

Таблица 2. Селективность и выход продуктов в реакции гидродеоксигенации метилпальмитата и этилкапрата при 300 °С, $P_{\text{H}_2} = 0,25$ МПа и $LHSV = 3 \text{ ч}^{-1}$.

Образец	Алканы ¹ , моль %	C_9H_{20} , моль %	$C_{15}H_{32}$, моль %	Эфиры ² , моль %	Выход алканов, %
Pd/C	0,4	9,5	90	-	12,5
Ni/Al ₂ O ₃	23	17	55	5	40
Ni-Mo/Al ₂ O ₃	-	-	-	99	0
Co-Mo/Al ₂ O ₃	-	-	-	99	0

1 - Алканы: C_6H_{14} - C_8H_{18} , $C_{10}H_{22}$ - $C_{14}H_{30}$, $C_{16}H_{34}$.

2 - Продукты обмена алкильных заместителей: этиловый эфир гексадекановой декановой кислоты - $C_{15}H_{31}COOC_2H_5$, метиловый эфир декановой кислоты - $C_9H_{19}COOCH_3$.

В четвертой главе представлены результаты исследования влияния введения меди на активность и селективность катализаторов Ni-Cu/ δ -Al₂O₃ с различным соотношением Ni/Cu в реакции гидродеоксигенации смеси метилового эфира гексадекановой кислоты и этилового эфир декановой кислоты. По данным РФА было показано, что после восстановительной обработки водородом при 520 °С в модифицированных медью катализаторах Ni/ δ -Al₂O₃ происходит образование твердых биметаллических растворов состава Ni_{1-x}Cu_x. Методом РФЭС было показано, что увеличение содержания меди в составе катализатора Ni-Cu/ δ -Al₂O₃ приводит к уменьшению соотношения Ni/Cu на поверхности образца (табл. 3).

Таблица 3. Относительные атомные отношения элементов в приповерхностном слое катализаторов* по данным метода РФЭС.

Образец	[Ni]/[Al]	[Cu]/[Al]	[Ni]/[Cu]
Ni/Al ₂ O ₃	0,04	-	-
Cu/Al ₂ O ₃	0	0,06	-
10,1 Ni - 1,3 Cu/Al ₂ O ₃	0,03	0,01	3
9,8 Ni - 4,2 Cu/Al ₂ O ₃	0,04	0,02	2

* Восстановленных в токе водорода при 520 °С.

Тестирование катализаторов в гидродеоксигенации смеси эфиров показало, что при увеличении содержания меди в составе катализатора Ni-Cu/ δ -Al₂O₃ происходит увеличение доли нормальных алканов, образующихся в результате отрыва сложноэфирной группы (схема на рис. 2а). Однако доля алканов,

образующих в результате отрыва алкоксильной группы через гидрогенолиз связи C-O, наоборот снижается.

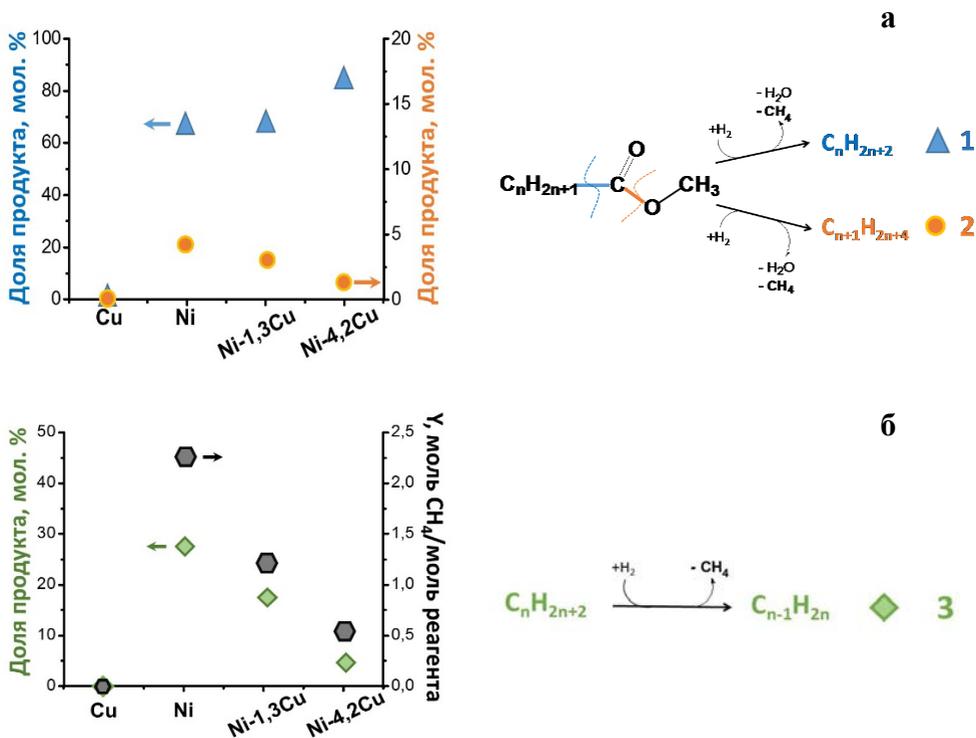


Рисунок 2. Распределение продуктов реакции гидродеоксигенации метилгексадеканата и этилдеканата при 300 °С, 1 МПа, LHSV=3ч⁻¹. а1 – пентадекан, декан; а2 – гексадекан, декан; б3 – C₆H₁₄ - C₈H₁₈, C₁₁H₂₄ - C₁₄H₃₀. Степень метанизации (Y), показывающая отношение количества образующегося метана к подаваемому субстрату в реакции гидродеоксигенации эфиров.

Уменьшение доли никеля на поверхности катализатора Ni-Cu коррелирует с уменьшением активности никель-медного катализатора к крекингу связи C-C, о чем свидетельствует уменьшение содержания алканов, образующихся в результате разрыва связи C-C (C₆H₁₄ – C₈H₁₈, C₁₁H₂₄ – C₁₄H₃₀; схема на рис. 2б) и как следствие существенному снижению количества образующегося метана, являющегося нежелательным продуктом. Данный эффект может быть объяснен

образованием твердых биметаллических растворов Ni-Cu, что с одной стороны приводит к уменьшению на поверхности количества пар атомов Ni-Ni [10-11] или групп атомов Ni [10] активных в реакции, гидрогенолиза связи C-C (рис. 2б). С другой стороны, образование биметаллических растворов приводит к изменению электронных свойств активного компонента катализатора и как следствие к изменению каталитической активности [12].

Пятая глава посвящена исследованию влияния содержания молибдена на активность и селективность катализаторов Ni-Cu-Mo/ δ -Al₂O₃ в реакции гидродеоксигенации эфиров жирных карбоновых кислот. Основными продуктами гидродеоксигенации сложных эфиров в присутствии Ni-Cu-Mo/ δ -Al₂O₃ и Ni-Cu/ δ -Al₂O₃ были нормальные алканы, также были обнаружены жирные спирты и альдегиды. В результате экспериментов было показано, что увеличение содержания Mo в Ni-Cu-Mo/ δ -Al₂O₃ катализаторах приводит к увеличению конверсии эфиров (таблица 4).

Таблица 4. Конверсия эфиров в присутствии катализаторов* Ni-Cu-Mo/ δ -Al₂O₃ с различным содержанием Mo. Доли форм Mo на поверхности образцов (по данным РФЭС)

Образец	Доля формы молибдена на поверхности образца (по данным РФЭС), ат. %			Степень конверсии, %
	Mo ⁰	Mo ⁴⁺	Mo ⁶⁺	
Ni-Cu				60
Ni-Cu-2,2Mo	49	14	37	63
Ni-Cu-3,9Mo	48	21	31	78
Ni-Cu-5,6Mo	39	34	27	81
Ni-Cu-6,4Mo	37	38	25	90

* Восстановленных в токе водорода при 520 °С.

Методами РФА и ПЭМ ВР было показано, что восстановление катализаторов в атмосфере водорода при 520 °С приводит к образованию твердого раствора, содержащего Ni, Mo и Cu (для образцов Ni-Cu-Mo/ δ -Al₂O₃), который, по-видимому, влияет на активность и селективность в целевой реакции.

Исследование восстановленных образцов катализаторов Ni-Cu-Mo/ δ -Al₂O₃ методом РФЭС показало, что никель и медь находятся на поверхности образцов в восстановленном состоянии, тогда как молибден на поверхности данных катализаторах, находится в трех состояниях Mo⁰, Mo⁴⁺, и Mo⁶⁺ (табл. 4). При этом при увеличении содержания молибдена в составе образцов катализаторов происходит увеличение доли Mo⁴⁺ на поверхности (табл. 4).

Модифицированные молибденом катализаторы были испытаны в реакции гидродеоксигенации смеси эфиров (этилового эфира декановой кислоты и метилового эфира гексадекановой кислоты). Было показано, что основными продуктами были алканы с длиной цепи на один атом меньше, чем в исходном жирнокислотном остатке, образующиеся в результате гидрогенолиза связи C-C и отрыва эфирной группы (см. схему на рис. 2а). Однако увеличение содержания молибдена приводит к увеличению доли алканов, образующихся через маршрут разрыва связи C-O. Это также коррелирует с увеличением содержания формы Mo⁴⁺ на поверхности образца катализатора, по-видимому, за счет активации кислородсодержащей группы на Mo⁴⁺ (рис. 3).

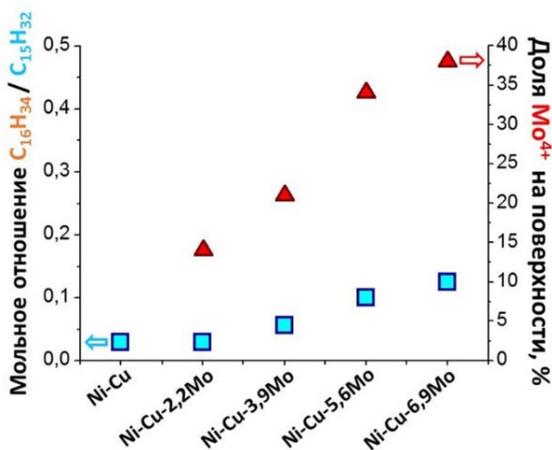


Рисунок 3. Зависимость соотношения алканов с различной длиной цепи в реакции гидродеоксигенации метилового эфира гексадекановой кислоты (при 300 °С, 1 МПа, LHSV=3ч⁻¹) от содержания формы Mo⁴⁺ на поверхности образцов и содержания молибдена в составе катализатора Ni-Cu-Mo/ δ -Al₂O₃.

На данном этапе также было проведено исследование влияния времени контакта и температуры на конверсию и селективность образования основных

продуктов реакции гидродеоксигенации этилового эфира декановой кислоты в присутствии катализатора Ni-Cu-3,9Mo/ δ -Al₂O₃. Было показано, что селективность образования основных продуктов реакции - нонана и декана, не изменяется как при варьировании температуры, так и времени контакта. На основе теоретических оценок было показано, что реакция гидродеоксигенации эфиров жирных карбоновых кислот при выбранных условиях протекает в кинетической области выбранном диапазоне температур и нагрузке на катализатор. Были найдены значения эффективных констант скорости и энергии активации реакции превращения эфиров, которые могут быть использованы в дальнейшем для моделирования процесса получения биотоплив второго поколения из растительных оксигенатов.

ВЫВОДЫ

1. При исследовании процесса переэтерификации рапсового масла в присутствии гексаалюмината бария (BaAl₁₂O₁₉) при 230 °C и 3,0 МПа паров метанола было показано, что при первом тестировании катализатора в течение 50 часов наблюдается монотонное снижение конверсии рапсового масла с 98 до 78 %. Повторное, после регенерации, тестирование показало стабильность катализатора с конверсией на уровне 80 %. Также была показана возможность получения эфиров жирных кислот из липидной фракции микроводорослей *Chlorella Vulgaris* в мягких условиях в присутствии BaAl₁₂O₁₉.
2. Исследование катализатора BaAl₁₂O₁₉ физико-химическими методами (РФА, РФЭС, ТГА) после целевой реакции показало, что структура катализатора в ходе реакции сохраняется, а первичная дезактивация гексаалюмината бария (BaAl₁₂O₁₉) в реакции переэтерификации связана с уносом слабосвязанных форм бария с поверхности катализатора. Исследование катализатора после последующего цикла тестирования не обнаружило изменений в составе катализатора, что, по-видимому, и обеспечило каталитическую стабильность данной системы.

3. Поиск катализаторов активных в реакции гидродеоксигенации сложных эфиров жирных карбоновых кислот показал, что несulfидированные модифицированные медью никельсодержащие катализаторы позволяют количественно получать нормальные алканы в мягких условиях (300 °С и 0,25 МПа H₂). Тестирование образцов никель-медных катализаторов, нанесенных на Al₂O₃, в реакции гидродеоксигенации этилового эфира декановой кислоты и метилового эфира гексадекановой кислоты (при 300 °С, 0,25 МПа H₂, 3ч⁻¹) показало, что введение Cu в состав катализатора снижает активность никелевых катализаторов в гидрогенолизе связи C-C. В результате модифицирования медью никелевого катализатора позволило снизить образование нежелательного продукта метана и, соответственно, потерю углерода в исходном сырье.

4. В результате исследования серии образцов модифицированных медью никелевых катализаторов методами РФА и РФЭС было показано, что изменение каталитических свойств модифицированных систем связано с образованием твердых растворов состава Ni_{1-x}Cu_x, и изменением соотношения Ni/Cu на поверхности образца. Увеличение содержания меди на поверхности катализатора приводит к снижению активности никель-медного катализатора в реакции гидрогенолиза связи C-C.

5. Впервые было показано, что внедрение Mo в состав Ni-Cu катализатора способствует увеличению деоксигенирующей активности Ni-Cu-Mo катализаторов в реакции гидродеоксигенации эфиров жирных кислот (при 300 °С, 0,25 МПа H₂, 3ч⁻¹). На основании данных РФЭС было сделано заключение, что с увеличением доли формы Mo⁴⁺ на поверхности Ni-Cu-Mo/Al₂O₃ катализаторов возрастает степень деоксигенации и выход алканов в реакции гидродеоксигенации эфиров за счет увеличения вклада маршрута гидродеоксигенации через гидрогенолиз связи C-O. Сделано предположение, что Mo⁴⁺ дополнительно активирует кислородсодержащие группы на поверхности катализатора.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. **Kukushkin R.G.**, Bulavchenko O.A., Kaichev V.V., Yakovlev V.A. Influence of Mo on catalytic activity of Ni-based catalysts in hydrodeoxygenation of esters // Applied Catalysis B: Environmental. – 2015. - V. 163. – P. 531-538.
2. Сорокина К.Н., Пилигаев А.В., Яковлев В.А., **Кукушкин Р.Г.**, Пельтек С.Е., Колчанов Н.А., Пармон В.Н. Потенциал применения микроводорослей в качестве сырья для биоэнергетики // Катализ в промышленности. – 2012. - Т. 2. – С. 63-73.
3. Ivanova A.S., Sherstyuk O.V., Bukhtiyarova M.V., **Kukushkin R.G.**, Matvienko L.G., Plyasova L.M., Kaichev V.V., Simonov A.N., Yakovlev V.A. Performance of Ba-containing catalysts in the transesterification reaction of rapeseed oil with methanol under flow conditions // Catalysis Communications. – 2012. – V. 18. – P. 156-160.
4. Катализатор гидродеоксигенации кислородорганических продуктов переработки растительной биомассы и процесс гидродеоксигенации с применением этого катализатора: пат. 2472584 Рос. Федерация: МПК В01J 23/755, С07С 1/213/ **Кукушкин Р.Г.**, Яковлев В.А., Хромова С.А., Селищева С.А., Ермаков Д.Ю.; заявитель и патентообладатель ИК СО РАН. - № 2011142891/04; заявл. 25.10.2011; опубл. 20.01.2013, Бюл. № 2. – 11с.
5. Катализатор гидрооблагораживания: пат. 2496577 Рос. Федерация: МПК В01J 23/88, С07С 1/00/ Яковлев В.А., Ермаков Д.Ю., Селищева С.А., Быкова М.В., **Кукушкин Р.Г.**; заявитель и патентообладатель ИК СО РАН. - № 2012142691/04; заявл. 08.10.2012; опубл. 27.10.2013, Бюл. № 30. – 7с.
6. **Kukushkin R.G.**, Yakovlev V.A., Sorokina K.N., Piligaev A.V, Selishcheva S.A. Microalgae processing for 3G biofuels production // International conference "Renewable Wood and Plant Resources: Chemistry, Technology, Pharmacology, Medicine", St.-Petersburg, Russia, 2011. - P.110-111.

7. **Kukushkin R.G.**, Schelischeva S.A., Yakovlev V.A. Catalytic processing of plant oils to biodiesel and hydrocarbon fuels // “The 4th International conference for young chemists”, Gergtown, Malaysia, 2013. - P. 92.
8. **Kukushkin R.G.**, Yakovlev V.A. Processing of plant oils and microalgae lipids to biodiesel and hydrocarbon fuels using heterogeneous catalysts // International conferene “Green Chemistry and Sustainable Engineering”, Barcelona, Spain, 2014. - P. 24.
9. **Kukushkin R.G.**, Kaichev V.V., Yakovlev V.A. Hydrodeoxygenation of plant lipids for biofuels production using Ni-based catalysts modified by Mo // Third International Conference "Catalysis for Renewable Sources: Fuel, Energy, Chemicals", Catania, Italy, 2015. - P. 97-98.
10. Yakovlev V.A., Khromova S.A., Bykova M.V., **Kukushkin R.G.**, Selischeva S.A. Catalysts development for biofuels production // International conference “Catalysis for sources fuel, energy, chemicals”, St. Petersburg, 2010. - P. 42.
11. Selishcheva S.A., Reshetnikov S.I., **Kukushkin R.G.**, Yakovlev V.A. Kinetic investigation of plant oils hydrocracking with high cetane biofuel production // International Conference "Chemreactor-20", Belgium, 2012. - P. 24.
12. Yakovlev V.A., Selischeva S.A., **Kukushkin R.G.**, Rodina V.O., Parmon V.N. Catalytic conversion of the plant lipids to biofuels // Second International Conference “Catalysis for renewable sources: fuel, energy, chemicals”, Lund, Sweden, 2013. - P. 92.
13. Yakovlev V.A., Khromova S.A., Bykova M.V., **Kukushkin R.G.**, Selischeva S.A., Catalysts development for biofuels production // International conference “Catalysis for sources fuel, energy, chemicals”, St. Petersburg, Russia, 2010. - P. 42.
14. Sorokina K.N., Bannikova S.V., Piligaev A.V., **Kukushkin R.G.**, Peltek S.E., Characterization of microalgae *Botryococcus braunii* strain utex 2441 as a feedstock for second generation biofuels production // International conference "Plantgenetics, genomics and biotechnology", Novosibirsk, 2010. - P.82.

15. Кукушкин Р.Г., Яковлев В.А., Каталитические процессы переработки биомассы микроводорослей в компоненты моторных топлив // Всероссийская научная школа для молодёжи “Приборное и научно-методическое обеспечение исследований и разработок в области каталитического превращения бифункциональных органических соединений”, Томск, 2010. - С. 21-22.

Список цитируемой литературы:

- [1] Ivanova A.S., Sherstyuk O.V., Bukhtiyarova M.V., Kukushkin R.G., Matvienko L.G., Plyasova L.M., Kaichev V.V., Simonov A.N., Yakovlev V.A. Performance of Ba-containing catalysts in the transesterification reaction of rapeseed oil with methanol under flow conditions // *Catalysis Communications*. — 2012. — V. 18 — P. 156-160.
- [2] Ayodele O.B., Farouk H.U., Mohammed J., Uemura Y., Daud W.M. Hydrodeoxygenation of oleic acid into n- and iso- paraffin biofuel using zeolite supported fluoro-oxalate modified molybdenum catalyst: Kinetics study // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. — 2014. — V. 50. — P. 142-152.
- [3] Furimsky E. Catalytic hydrodeoxygenation // *Applied Catalysis A: General*. — 2000. – V. 199. — P.147-190.
- [4] Yakovlev V.A., Khromova S.A., Sherstyuk O.V., Dundich V.O., Ermakov D.Y., Novopashina V.M., Lebedev M.Y., Bulavchenko O., Parmon V.N. Development of new catalytic systems for upgraded bio-fuels production from bio-crude-oil and biodiesel // *Catalysis Today*. — 2009. — V. 144. — P. 362-366.
- [5] Simakova I.L., Murzin D.Y. Transformation of bio-derived acids into fuel-like alkanes via ketonic decarboxylation and hydrodeoxygenation: Design of multifunctional catalyst, kinetic and mechanistic aspects // *Journal of Energy Chemistry*. — 2016. — V. 25. — P. 208-224.
- [6] Lee J.-H., Lee E.-G., Joo O.-S., Jung K.-D. Stabilization of Ni/Al₂O₃ catalyst by Cu addition for CO₂ reforming of methane // *Applied Catalysis A: General*. — 2004. — V. 269. — P. 1-6.
- [7] Reshetenko T.V., Avdeeva L.B., Ismagilov Z.R., Chuvilin A.L., Ushakov V.A. Carbon capacious Ni-Cu-Al₂O₃ catalysts for high-temperature methane decomposition // *Applied Catalysis A: General*. — 2003. — V. 247. — P. 51-63.
- [8] Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии. М.: Физматлит, 2002. – 336 с.

- [9] Alves H., Heubner U. 3.05 - Aqueous Corrosion of Nickel and its Alloys / T. J. A. Richardson // *Shreir's Corrosion*. – Oxford.: Elsevier, 2010. – V. 3. – P. 1879-1915.
- [10] Сеттерфилд Ч. Практический курс гетерогонного катализа: Пер. с англ. // М.: Мир — 1984. — 520 с.
- [11] Sinfelt J.H., Carter J.L., Yates D.J.C. Catalytic Hydrodeoxygenation and Dehydrogenation over Copper-Nickel Alloys // *Journal of Catalysis*. — 1972. — V. 24. — P. 283-296.
- [12] Lin Y.-C., Ho J.-J. Reactivity of C–C Scission on Ni-Based Core/Shell Bimetallic Surfaces Investigated with Quantum-Chemical Calculations // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2011. — V. 115. — P. 19231-19238.

Кукушкин Роман Геннадьевич

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ И
ГИДРОДЕОКСИГЕНАЦИИ ЛИПИДОВ РАСТИТЕЛЬНОГО
ПРОИСХОЖДЕНИЯ

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

Подписано в печать 21.10.2016. Заказ № 59. Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1.
Тираж 100 экз. Отпечатано в издательском отделе Института катализа СО РАН
630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5
<http://catalysis.ru>