

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ АЛЮМОСИЛИКАТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ КРЕКИНГА ЛЕТУЧИХ ПРОДУКТОВ БЫСТРОГО ПИРОЛИЗА ОТХОДОВ РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ

Ю.В. Луговой, К.В. Чалов, А.В. Быков,
Ю.Ю. Косивцов, М.Г. Сульман

ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», г. Тверь

В работе представлены результаты исследования модифицированных кобальтосодержащих алюмосиликатных катализаторов в процессе крекинга летучих продуктов быстрого пиролиза костры льна. Выполнено исследование влияния синтезированных катализаторов на конверсию, состав газообразных и жидких продуктов. Представлены результаты исследования процессов коксообразования на катализаторах, а также изучена возможность регенерации отработанных каталитических систем.

Ключевые слова: отходы, растительная биомасса, быстрый пиролиз, летучие продукты, смолы, крекинг, катализ, глины

Запасы традиционных ископаемых топлив ограничены, что способствует развитию технологий, направленных на получение энергии из возобновляемого сырья – с/х отходов растительного происхождения [1].

Как показывает мировой опыт, с/х отходы растительного происхождения потенциально могут быть использованы для генерации тепловой и электрической энергии, что подтверждается большим числом пилотных установок в таких странах мира как Дания, Швеция, Испания, Германия, Польша, Канада, США, Китай и др. [2]. Поэтому разработка эффективного промышленного метода переработки, позволяющего использовать биомассу в энергетических целях, является актуальной задачей современности.

Количество отходов растениеводства в РФ, которое можно без ущерба для с/х нужд использовать в энергетических целях превышает 50 млн. т.у.т/год. В условиях санкционной политики стран Запада, в РФ ожидается рост объемов с/х производства, что также неминуемо приведет к росту объемов отходов растительного происхождения, делая проблему переработки отходов растениеводства еще более актуальной.

Наиболее эффективным и легко промышленно осуществимым методом переработки таких отходов является метод быстрого пиролиза [3]. Газообразные и жидкие продукты быстрого пиролиза потенциально могут быть использованы как энергоносители для выработки тепловой

и электрической энергии или сырья для химических производств, а образующийся углеродсодержащий остаток – в качестве сорбентов и углеродных наполнителей [3].

Как правило, увеличение эффективности процесса быстрого пиролиза, а также качества получаемых конечных продуктов в основном решается посредством использования катализа [3]. В настоящее время, одним из перспективных методов переработки и улучшения качества жидких фракции пиролиза получаемых при термической переработке биомассы является метод каталитического газового крекинга (деоксигенирования) [4]. Данный метод основан на взаимодействии гетерогенного катализатора и летучих продуктов термической переработки при высоких температурах и атмосферном давлении.

Использование синтетических цеолитов, обладающих высокой активностью в каталитическом крекинге нефти, в процессе быстрого пиролиза растительной биомассы имеют такие недостатки как высокая стоимость, подверженность разрушению при воздействии водяных паров и высокие скорости коксообразования на поверхности, что требует поиска более доступных альтернативных каталитических систем [5]. Такими системами, по мнению авторов, потенциально являются алюмосиликатные материалы природного происхождения, обладающие активностью в процессах деоксигенирования летучих продуктов пиролиза растительной биомассы с дальнейшей возможностью модификации состава, строения и их свойств.

В данной статье представлены результаты исследования быстрого пиролиза костры льна со стадией каталитического газового крекинга летучих продуктов на алюмосиликатных катализаторах. Для экспериментов по синтезу были выбраны образцы бентонитовой, кембрийской и каолиновой глин в исходном виде, а также синтетический цеолит ZSM-5.

Экспериментальная часть

Для настоящего исследования в качестве отходов растительной биомассы применялась льняная костра (г. Бежецк, урожай 2022 года).

Исследование влияния глин на состав и свойства газообразных и жидких продуктов быстрого пиролиза костры льна было выполнено в диапазоне температур 350 – 750°C на лабораторной установке при температуре реактора быстрого пиролиза 700°C и времени удерживания сырья в нагретой зоне 4,4 с.

В ходе работ был исследован состав газообразных продуктов термической переработки с/х отходов растительного происхождения с помощью комплекса лабораторных средств аналитического обеспечения на базе хроматографа «Кристаллюкс» 4000М и модифицированного хроматографа «Газохром 2000».

Состав жидких продуктов быстрого пиролиза костры льна был выполнен с использованием газового хромато-масс-спектрометра GCMS-QP2010S SHIMADZU с капиллярной колонкой 19091Z-530 HP1 длиной 100 м, внутренним диаметром 0,25мм и толщиной пленки фазы адсорбента 0,5 мкм. Измерение проводилось при температуре испарителя 300 °С и линейном повышении температуры колонки с 30 до 250 °С со скоростью 5°С/мин. «Мертвое» время капиллярной колонки составляло 9 мин. Для идентификации летучих продуктов быстрого пиролиза использовался масс-хроматографический способ определения со встроенной базой данных веществ.

Исследование поверхностных характеристик исследуемых каталитических систем методом низкотемпературной адсорбции азотом было проведено с использованием анализатора площади поверхности и распределения пор по размерам BECMAN COULTER™ SA 3100™. Результаты полученных изотерм применялись при расчете удельной поверхности (по моделям БЭТ и t-plot), а также для оценки распределения пор по размерам.

Содержание переходных металлов в исходных образцах глин было выполнено с помощью метода рентгенофлуоресцентного анализа с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра СПЕКТРОСКАН МАКС (метод фундаментальных параметров).

Исследование термической устойчивости выбранных образцов отработанных катализаторов в процессе быстрого пиролиза отходов растительной биомассы было выполнено на термогравиметрическом анализаторе TG Iris 209 F1 NETZSCH. Нагрев образцов осуществлялся с постоянной скоростью (10 °С / мин) в смеси кислород-аргон (1:5) в интервале температур 50 - 600 °С. Для проведения термогравиметрического анализа образцы отработанных катализаторов измельчались, далее отбиралась фракция с размерами менее 0,25 мм.

Результаты и обсуждение

На начальном этапе синтеза образцов катализаторов было выполнено изучение исходных характеристик бентонитовой, каолиновой и кембрийской глин на содержание переходных металлов (см. таблицу 1), а также выполнен анализ площади удельной поверхности и распределения пор по размерам (см. таблицу 2).

Образец кембрийской глины содержал наибольшее число различных типов d-металлов. Согласно представленным в таблице 1 данным, все исследуемые образцы содержат железо в диапазоне концентраций от 3,25 до 4,75%. Поскольку исследуемые образцы глин имеют различное содержание металлов d-подгруппы это позволяет предположить их различную каталитическую активность в процессах деоксигенирования летучих продуктов термолиза с/х отходов растительного происхождения.

Согласно экспериментальным данным, представленным в таблице 2, наибольшую площадь удельной поверхности имеет образец бентонитовой глины ($59\text{ м}^2/\text{г}$) и наименьшую – каолиновой ($9\text{ м}^2/\text{г}$), что объясняется меньшим удельным объемом пор образца. Доля мезопор имеет наибольшее значение для носителя активной фазы катализатора, что обусловлено стерическим потенциалом для осуществления эффективного массопереноса. Исследуемые образцы могут быть расположены в следующий ряд по убыванию доли мезопор: бентонитовая глина > кембрийская глина > каолиновая глина.

Таблица 1
Содержание металлов в образцах глин (по методу РФА)

Компонент	Бентонитовая глина	Каолиновая глина	Кембрийская глина
	Концентрация, %		
Fe	4,75	3,25	3,56
Cu	-	0,04	0,03
Mn	-	0,01	-
Ru	-	-	0,08
Pd	0,06	-	0,06
Pt	-	-	0,02
Au	-	-	0,02

Использование данных глин, по мнению авторов статьи, потенциально позволит уменьшить содержание синтетических цеолитов на стадии термokatалитической очистки, тем самым снизив себестоимость используемых катализаторов.

Таблица 2
Распределение пор по объему исследуемых образцов глин

Диаметр пор, нм	Бентонитовая глина		Каолиновая глина		Кембрийская глина	
	Объем пор, мл/г	%	Объем пор, мл/г	%	Объем пор, мл/г	%
Меньше 6	0	0	0,00271	16,40	0,0105	21,35
8-6	0	0	0,00166	10,06	0,0046	9,35
8 – 10	0	0	0,00133	8,06	0,00361	7,34
10 – 12	0,00201	0,11	0,00134	8,10	0,0034	6,92
12 – 16	0,00968	0,51	0,00161	9,77	0,00413	8,40
16 – 20	0,01396	0,73	0,00144	8,73	0,00366	7,45
20 – 80	1,89008	98,65	0,00512	31,00	0,01455	29,60

Больше 80	0,00020	0,01	0,00130	7,89	0,00471	9,58
Всего	1,91593	100	0,01651	100	0,04916	100

Влияние выбранных образцов нативных глин на состав газообразных продуктов пиролиза костры льна возрастало в диапазоне 350 – 700 °С, однако увеличение температуры свыше 700 °С существенно не меняло состав газообразных продуктов быстрого пиролиза. Применение данных образцов глин в качестве катализаторов также приводило к снижению выхода жидких продуктов пиролиза и увеличению выходов газа и твердого углеродного остатка по сравнению с некаталитическим процессом, проводимым в аналогичных условиях.

Взаимодействие образцов глин и HZSM-5 с летучими продуктами быстрого пиролиза при высокой температуре приводили к изменению теплоты сгорания получаемых газообразных продуктов, что связано с изменением состава газообразных продуктов в их присутствии (см. рисунок 1). В присутствии бентонитовой и каолиновой глин наблюдалось снижение, а в присутствии кембрийской глины и HZSM-5 - увеличение низшей объемной теплоты сгорания газообразных продуктов.

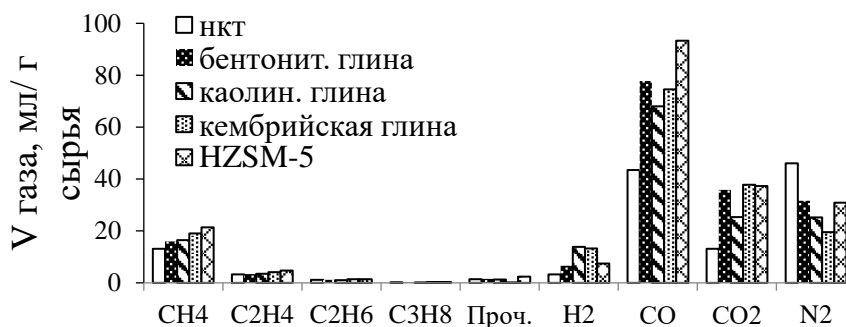


Рис. 1. Зависимость объемов газообразных продуктов пиролиза от вида катализатора (температура печи пиролиза - 700 °С, τ - 4,4с, масса костры льна - 10 г, температура печи крекинга - 700 °С)

Отличительной особенностью катализатора HZSM-5 в условиях лабораторного эксперимента является больший выход газообразных продуктов и твердого углеродсодержащего остатка, что, вероятнее всего, связано с более высокой кислотностью последнего.

Согласно представленным в таблице 3 данным, использование выбранных типов катализаторов, помимо влияния на конверсию, также приводило к увеличению объема образующихся газообразных продуктов пиролиза. Следует также отметить, что суммарная теплота сгорания пиролизного газа, рассчитанная на единицу массы перерабатываемого сырья, возрастала во всех представленных случаях

применения выбранных образцов глин, что связано с процессами разрушения более высококипящих компонентов летучих продуктов пиролиза.

По влиянию на увеличение суммарной теплоты сгорания газообразных продуктов, исследуемые алюмосиликатные катализаторы можно расположить в ряд по возрастанию активности: бентонитовая глина → каолиновая глина \approx кембрийская глина → HZSM-5.

Таблица 3

Характеристики газообразных продуктов пиролиза в зависимости от наличия и типа катализатора

Параметр	нкп 700°C	бентонит. глина	каолин. глина	кембрийская глина	HZSM-5
V, л	1,25	1,67	1,71	1,54	1,69
M ср, г/моль	28,78	29,53	27,87	28,23	29,74
Q кДж/л	12,02	10,66	11,07	12,34	12,43

Состав жидких продуктов быстрого пиролиза костры льна в присутствии выбранных образцов глин и цеолитного катализатора ZSM-5 в основном представлен низшими спиртами, кетонами и эфирами, а также гетероциклическими соединениями - производными термической деструкции компонентов растительной биомассы. При этом следует отметить наибольшее влияние на изменение состава жидких продуктов синтетического цеолита ZSM-5.

На основании полученных результатов по влиянию катализаторов деоксигенирования на выход и характеристики продуктов пиролиза были получены три группы носителей активной фазы катализатора на основе бентонитовой, каолиновой и кембрийской глин. Следует отметить, что активность цеолитного катализатора HZSM-5 по многим характеристикам превышает показатели каталитических систем, на основе выбранных образцов глин, но учитывая относительно высокую стоимость цеолитного катализатора целесообразно сократить расход последнего, что в целом может существенно снизить стоимость каталитической системы. Поэтому перед научным коллективом стояла задача максимально сократить содержание цеолита HZSM-5 за счет замены наиболее активной алюмосиликатной составляющей, обеспечивающей высокий уровень активности при низком уровне коксообразования на поверхности.

Было проведено множество экспериментов по синтезу и испытанию катализаторов, которые показали, что оптимальным содержанием цеолита HZSM-5 в составе каталитической системы находится в диапазоне 5-45% (масс.). Такое содержание цеолита позволяет поддерживать высокое значение площади удельной поверхности и достаточное число кислотных центров обуславливающих

высокую активность в процессах деоксигенирования летучих продуктов пиролиза. Содержание глины, согласно полученным данным, должно составлять не менее 45%, поскольку при меньшем содержании последней произойдет существенное снижение прочностных характеристик каталитической системы, что приводит к разрушению носителя активной фазы, дроблению и уносу катализатора.

Также в состав катализатора методом прямого внесения при замешивании рабочей смеси вносится CaCO_3 с содержанием 1 до 25% (масс.) для образования пор и снижения коксообразования на поверхности.

Активная фаза, роль которой выполняет оксид кобальта, вносится в виде нитрата кобальта в дистиллированную воду для приготовления рабочей смеси. Далее смесь многократно перемешивается и формуется в гранулы, которые далее поступают на сушку. Сушка синтезированных каталитических систем происходит в сушильном шкафу до постоянной массы. Высушенные катализаторы дробились в дробилке и далее отбиралась фракция с размером 3-5 мм.

Согласно вышеописанному методу были получены 3 каталитические системы: 2%Co-ZSM-Бент.гл., 2%Co-ZSM-Каол.гл., 2%Co-ZSM-Кемб.гл., которые были испытаны в процессе быстрого пиролиза костры льна. Результаты влияния данных катализаторов на конверсию и выход газообразных продуктов пиролиза представлены в таблице 4.

Таблица 4

Данные по конверсии костры льна и характеристики получаемых газообразных продуктов пиролиза в зависимости от наличия и типа катализатора деоксигенирования

Параметр	нкт 700°C	2%Co- ZSM-5	2%Co- ZSM- Бент.гл.	2%Co- ZSM- Каол.гл.	2%Co- ZSM- Кемб.гл.
Газ, % масс.	15,80	25,92	22,89	33,26	36,27
Жидк., % масс.	38,70	17,43	38,01	4,08	13,91
Смолы, % масс.	22,60	16,97	8,95	10,33	20,98
Тверд. ост., % масс.	22,90	39,68	32,29	51,26	31,80
Vгаза, л	1,25	1,71	1,78	2,38	2,57
M газа сред., г/моль	28,28	26,49	28,16	25,43	26,93
Qн газа, кДж/л	12,02	18,97	11,07	13,78	10,66
Q газа, кДж/г сырья	1,50	3,24	1,97	3,28	2,74

Как видно из данных таблицы 4, использование катализаторов 2%Co-ZSM-Каол.гл., 2%Co-ZSM-Кемб.гл. приводило к увеличению массы газообразных продуктов пиролиза, что может быть объяснено разложением большей части жидкой фракции быстрого пиролиза. Использование данных катализаторов также приводило к увеличению объема газообразных продуктов, что подтверждается данными по значениям средней молекулярной массы газообразных продуктов.

Увеличение объема, при росте доли низкомолекулярных газообразных продуктов (метана, водорода, см. рисунок 2), приводит к снижению низшей объемной теплоты сгорания пиролизного газа.

Это характерно для всех синтезируемых образцов катализаторов (2%Co-ZSM-Бент.гл., 2%Co-ZSM-Каол.гл., 2%Co-ZSM-Кемб.гл.).

Тем не менее, значения суммарной удельной теплоценности газа рассчитанные на массу перерабатываемого сырья возрастают при использовании всех синтезированных катализаторов по сравнению с некаталитическим процессом.

К тому же по данному показателю катализатор 2%Co-ZSM-Каол.гл. даже несколько превосходит цеолитный кобальтсодержащий катализатор, изготовленный на основе промышленного HZSM-5. Это может быть объяснено высокой активностью данного катализатора к разложению жидкой фракции пиролиза костры льна, что подтверждается ее низким выходом в случае его использования (см. таблицу 4). Применение катализаторов 2%Co-ZSM-Каол.гл., 2%Co-ZSM-Кемб.гл. приводило к увеличению массы газообразных продуктов пиролиза, что может быть объяснено разложением большей части жидких фракций пиролиза. Использование данных катализаторов также приводило к увеличению объема газообразных продуктов, что подтверждается данными свидетельствующими о снижении средней молекулярной массы газообразных продуктов. Увеличение объема, при росте доли низкомолекулярных газообразных продуктов (метана, водорода, см. рисунок 2), также приводит к снижению низшей объемной теплоты сгорания пиролизного газа. Это характерно для всех синтезируемых образцов катализаторов (2%Co-ZSM-Бент.гл., 2%Co-ZSM-Каол.гл., 2%Co-ZSM-Кемб.гл.).

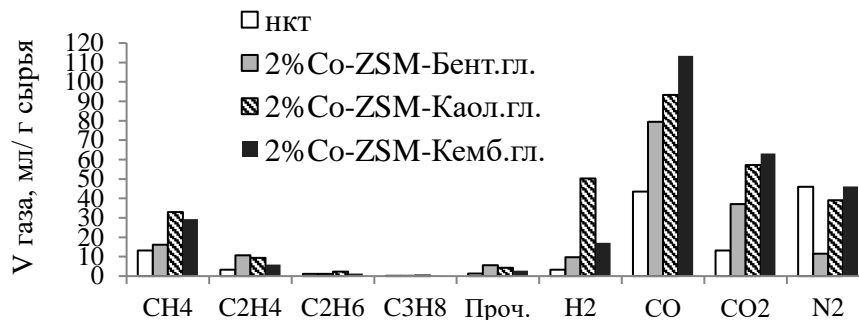


Рис. 2. Зависимость удельных объемов газообразных продуктов быстрого пиролиза костры льна от вида катализатора (t пиролиза - 700°C , τ - 4,4с, масса костры льна - 10 г, t катализатора - 700°C)

Следует отметить, что интегральная теплота сгорания газообразных продуктов быстрого пиролиза существенно возрастает в 1,31; 2,19 и 1,83 раза для образцов катализаторов 2%Co-ZSM-Бент.гл., 2%Co-ZSM-Каол.гл., 2%Co-ZSM-Кемб.гл. соответственно.

Жидкие продукты, полученные в присутствии синтезированных образцов катализаторов деоксигенирования, представляются существенно более рафинированными и содержат в своем составе значительно меньшее число веществ.

Состав жидкой фракции пиролиза в случае использования 2%Co-ZSM-Бент.гл. и 2%Co-ZSM-Кемб.гл. представлен на рисунках 3-4.

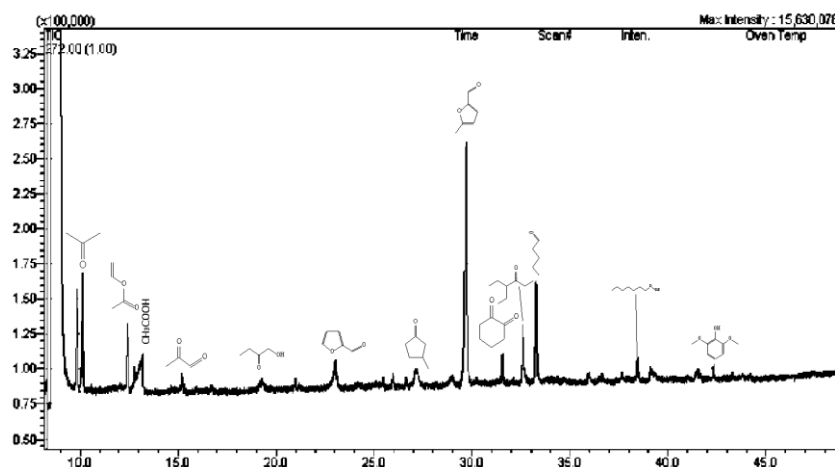


Рис. 3. Состав жидких продуктов пиролиза (температура печи пиролиза – 700°C , τ – 4,4с, масса костры льна – 10 г, температура печи деоксигенирования – 700°C , катализатор – 2%Co-ZSM-Бент.гл.)

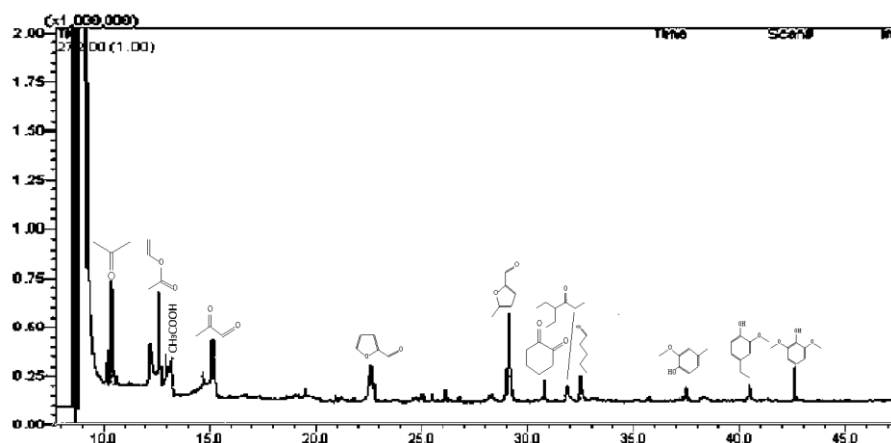


Рис. 4. Состав жидких продуктов пиролиза (температура печи пиролиза – 700 °С, τ – 4,4с, масса костры льна – 10 г, температура печи деоксигенирования – 700 °С, катализатор – 2%Co-ZSM-Кемб. гл.)

Состав жидких продуктов пиролиза в случае использования 2%Co-ZSM-Каол.гл. не был изучен в виду очень малых выходов последних и невозможностью отбора проб без существенного их разбавления.

Согласно данным, представленным на рисунках 3-4, жидкие продукты, полученные в присутствии синтезированных образцов катализаторов деоксигенирования, представляются существенно более рафинированными и содержат в своем составе существенно меньшее число веществ.

В основном состав этих жидкостей представлен низшими спиртами, кетонами и эфирами, а также гетероциклическими соединениями - производным термической деструкции основных компонентов растительной биомассы.

Анализируя данные рисунка 4, можно сделать вывод о том, что более высокая каталитическая активность 2%Co-ZSM-Каол.гл., вероятно, связана с большей долей мезо- и макропор, что при относительно высоких скоростях газового потока через слой разогретого катализатора представляет меньше диффузионных затруднений для процессов массопереноса.

Данные по распределению пор по размерам в синтезированных образцах катализаторов представлены на рисунке 5. При этом, значения удельных площадей синтезированных катализаторов (2%Co-ZSM-Бент.гл., 2%Co-ZSM-Каол.гл., 2%Co-ZSM-Кемб.гл.). сопоставимы и составляют по модели Ленгмюра - 128, 156 и 159 м²/г соответственно.

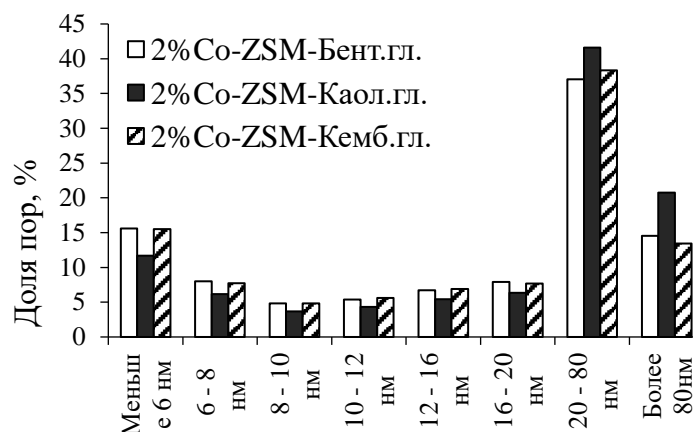


Рис. 5. Распределение пор по размерам для синтезированных катализаторов

При оценке активности каталитических систем учитывалось, влияние на конверсию сырья, состав и суммарную теплотворную способность газообразных продуктов. Отличия в активности данных катализаторов связаны с различным содержанием металлов в исходных образцах глин (см. таблицу 2), а также с различным распределением пор по размерам, а также разницей в значениях удельной площади поверхности.

По активности в процессе деоксигенирования летучих продуктов пиролиза синтезированные катализаторы можно расположить в следующий ряд по возрастанию:

2% Co-ZSM-Бент.гл. → 2% Co-ZSM-Кемб.гл. → 2% Co-ZSM-Каол.гл.

Вероятно, более низкое значение площади удельной поверхности для образца катализатора 2% Co-ZSM-Бент.гл., в значительной степени объясняет его меньшую каталитическую активность в процессе деоксигенирования летучих продуктов быстрого пиролиза.

В рамках настоящего исследования был изучен процесс коксообразования на синтезированных образцах катализаторов 2% Co-ZSM-Бент.гл., 2% Co-ZSM-Каол.гл. и 2% Co-ZSM-Кемб.гл..

Согласно данным таблицы 5, можно сделать вывод, что исследуемые образцы кобальтосодержащих катализаторов обладали близкими значениями по коксуемости. Тем не менее, исследуемые образцы катализаторов по массе образованного на их поверхности кокса можно расположить в следующий ряд по возрастанию:

2% Co-Кембр. гл. → 2% CoZSM-5 → 2% Co-Каол. гл. → 2% Co-Бент. гл.

Таблица 5

Результаты термогравиметрического исследования прокаливания исходных и отработанных образцов катализаторов в кислородной атмосфере

Параметры	Вид катализатора							
	2%Co-ZSM-5	2%Co-ZSM-5*	2%Co-Бент	2%Co-Бент*	2%Co-Каол	2%Co-Каол*	2%Co-Кембр	2%Co-Кембр*
Влажность, %	5,42	3,84	2,9	5,53	2,9	5,38	1,07	1,21
Масса кокса, %	-	3,17	-	3,46	-	3,29	-	2,92
Макс. потери массы 1, °C / %	-	300,6°C / 0,08%	-	271,3°C / 0,06%	-	264,5°C / 0,05%	-	-
Макс. потери массы 2, °C / %	-	577,2°C / 0,18%	-	509,4°C / 0,23%	-	510,1°C / 0,23%	-	519,6°C / 0,20%
Конечная масса катализатора, %	93,93	92,57	95,45	90,7	95,8	91,05	97,85	95,65

* - звездочкой обозначены образцы катализаторов, отобранные после проведения пиролиза

Важной научной задачей является возможность повторного использования отработанных катализаторов крекинга летучих продуктов, поэтому в работе было выполнено исследование процессов регенерации отработанных каталитических систем.

Для этого были отобраны образцы синтезированных катализаторов после проведения процесса деоксигенирования для прокаливания в муфельной печи при температуре 700 °C в течение 1 часа. Результаты по распределению по размерам исходного 2%Co-ZSM-Каол.гл. и регенерированного катализатора представлены на рисунке 6.

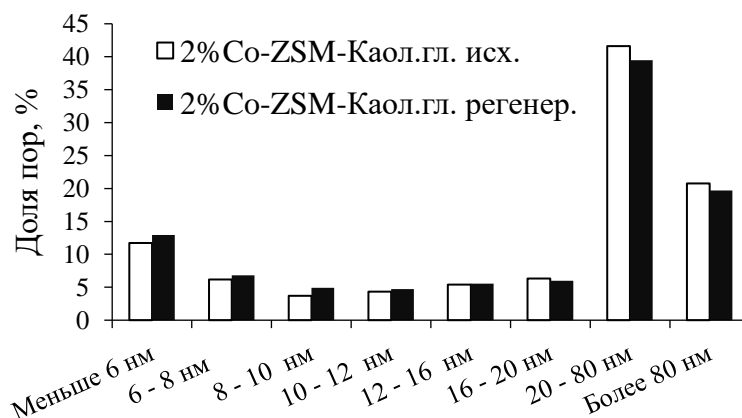


Рис. 6. Распределение пор по размерам исходного и регенерированного катализатора 2%Co-ZSM-Каол.гл.

Согласно данным рисунка 6, можно судить о том, что распределение пор по размерам принимает близкие значения. Учитывая

также, что удельная площадь поверхности после восстановления практически не изменилась (возросла от 156 до 158 м²/г) можно сделать вывод о потенциальной возможности регенерации синтезируемой в рамках настоящего исследования каталитической системы.

В результате проведенного исследования можно сделать вывод, что в процессе деоксигенирования летучих продуктов быстрого пиролиза нативные и синтезированные катализаторы увеличивали конверсию сырья в пиролизный газ и твердый углеродный остаток за счет снижения доли жидких продуктов быстрого пиролиза.

Активность нативных образцов глин в процессах деоксигенирования летучих продуктов быстрого пиролиза растительной биомассы была существенно ниже по сравнению с синтетическим цеолитом ZSM-5. По активности в процессе крекинга летучих исследуемые образцы глин можно расположить в ряд по возрастанию: бентонитовая глина → каолиновая глина ≈ кембрийская глина.

Использование нативных глин в процессах деоксигенирования летучих быстрого пиролиза приводило к небольшому увеличению содержания углеводородов C₁-C₃, водорода и более существенному увеличению концентрации оксидов углерода. Образцы модифицированных катализаторов (импрегнированных кобальтом) на основе бентонитовой, каолиновой и кембрийской глин с добавкой синтетического цеолита ZSM-5 и оксида кальция проявляли большую активность в процессах каталитического крекинга летучих продуктов. Применение синтезированных катализаторов приводило к увеличению объема пиролизных газов, а также увеличению Q_н газа на 14,4% в присутствии образца 2%Co-ZSM-Каол.гл.

Жидкие продукты, полученные в присутствии синтезированных образцов катализаторов деоксигенирования, представляются существенно более рафинированными и содержат в своем составе существенно меньшее число веществ.

По активности в процессе деоксигенирования летучих продуктов пиролиза синтезированные катализаторы можно расположить в следующий ряд по возрастанию: 2%Co-ZSM-Бент.гл.→2%Co-ZSM-Кемб.гл.→2%Co-ZSM-Каол.гл. Высокая каталитическая активность 2%Co-ZSM-Каол.гл., вероятно, связана с большей долей мезо- и макропор, что при относительно высоких скоростях газового потока через слой разогретого катализатора представляет меньше диффузионных затруднений для процессов массопереноса.

Исследуемые образцы кобальтосодержащих катализаторов обладали близкими значениями по коксуемости. Тем не менее, исследуемые образцы катализаторов по массе образованного на их поверхности кокса можно расположить в следующий ряд по

возрастанию: 2% Со-Кембр. гл. → 2% СоZSM-5 → 2% Со-Каол. гл. → 2% Со-Бент. гл.

Результаты испытания процесса регенерации отработанных каталитических систем показали, что после прокаливания образцов в атмосфере кислорода в течении часа при 700°C удельная площадь поверхности и распределение пор по размерам имеют сходные значения с ранее неиспользованными катализаторами. Данный факт позволяет говорить о возможности повторного использования отработанных каталитических систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (20-69-47084)

Список литературы

1. Renewable Energy Market Update 2022. Outlook for 2022 and 2023. Type set in France by IEA - May 2022, p.1
2. Никитин А.В. Агропромышленный комплекс России как стратегический источник ресурсов для биотопливной энергетики, Электронный научно-практический журнал «Молодежный научный вестник», апрель, 2017, с.2.
3. Th. Dickerson, J. Soria, Catalytic Fast Pyrolysis: A Review, *Energies* 2013, 6, 514-538.
4. E. Butler, G. Devlin, D. Meier, K. McDonnell. A review of recent laboratory research and commercial developments in fast pyrolysis and upgrading. *Ren. Sustain. Energy Reviews* 15 (2011) 4171-4186.
5. Xu, M., Mukarakate et al. Elucidating Zeolite Deactivation Mechanisms During Biomass Catalytic Fast Pyrolysis from Model Reactions and Zeolite Syntheses. *Topics in Catalysis*, 2015, 59(1), 73–85.

Об авторах:

ЛУГОВОЙ Юрий Владимирович – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО Тверской государственный технический университет, (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: pn-just@yandex.ru

ЧАЛОВ Кирилл Вячеславович – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры Химии и технологии полимеров, ФГБОУ ВО Тверской государственный технический университет, (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: tschalov_k@mail.ru

БЫКОВ Алексей Владимирович – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО Тверской государственный технический университет, (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: bykovav@yandex.ru

КОСИВЦОВ Юрий Юрьевич – доктор технических наук, профессор, декан Химико-технологического факультета, ФГБОУ ВО Тверской государственный технический университет, e-mail: kosivtsov@mail.ru

СУЛЬМАН Михаил Геннадьевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой Биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО Тверской государственный технический университет, (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: sulman@online.tver.ru

MODIFIED ALUMINOSILICATE CATALYSTS FOR THE CRACKING OF VOLATILE PRODUCTS OF THE FAST PYROLYSIS OF PLANT BIOMASS WASTES

**Yu.V. Lugovoy, K.V. Chalov, A.V. Bykov,
Yu.Yu. Kosivtsov, M.G. Sulman**

Tver State Technical University, Tver

The paper presents the results of a study of modified cobalt-containing aluminosilicate catalysts in the process of cracking volatile products of fast pyrolysis of flax shive. The effect of the synthesized catalysts on the conversion and composition of gaseous and liquid products has been studied. The results of the study of coke formation processes on catalysts are presented, and the possibility of regeneration of spent catalytic systems is also studied.

Keywords: *waste, plant biomass, fast pyrolysis, volatile products, tars, cracking, catalysis, clays*

Дата поступления в редакцию: 10.02.2023.
Дата принятия в печать: 21.05.2023.