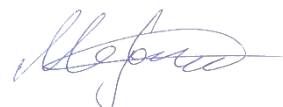


ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н. Д. ЗЕЛИНСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи



МЕДВЕДЕВ АРТЁМ АНАТОЛЬЕВИЧ

**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ УГЛЕКИСЛОТНАЯ КОНВЕРСИЯ ГИДРОЛИЗНОГО
ЛИГНИНА В ПРИСУТСТВИИ СОЕДИНЕНИЙ ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА**

1.4.14 - Кинетика и катализ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
к.х.н. Кустов Александр Леонидович

Москва - 2023

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. Литературный обзор	10
1.1. Биомасса и ее классификация	10
1.2. Лигнин, его строение и источники.....	13
1.3. Газификация углеродных материалов	18
1.3.1. Использование CO ₂ в качестве газифицирующего агента.....	21
1.4. Каталитическая углекислотная газификации биомассы.....	23
1.4.1. Использование катализаторов на основе щелочных и щелочноземельных металлов в углекислотной газификации биомассы	26
1.4.2. Газификация, катализируемая би- и полиметаллическими системами	38
1.5. Каталитическая углекислотная газификация лигнина	43
1.5.1. Механизмы каталитической газификации углеродных материалов	47
1.6. Обобщение литературного обзора	52
2. Экспериментальная часть.....	53
2.1. Характеристики исходных веществ и аппаратуры.....	53
2.2. Методика приготовления каталитических систем	54
2.3. Физико-химические методы исследования образцов.....	57
2.3.1. Низкотемпературная адсорбция азота	57
2.3.2. Элементный анализ.....	57
2.3.3. Методика исследования образцов методом СЭМ-РСМА.....	57
2.3.4. Термический анализ.....	57
2.3.5. Рентгенофазовый анализ	58
2.3.6. Просвечивающая электронная микроскопия	58
2.4. Методика каталитических экспериментов	58

3. Результаты и обсуждение	62
3.1. Характеристика исходного гидролизного лигнина	62
3.2. Исследование влияния массовой доли железа, кобальта и никеля на зависимость конверсии углекислого газа от температуры в процессе газификации гидролизного лигнина.....	67
3.2. Влияние способа нанесения соединений Fe на поверхность гидролизного лигнина на активность в процессе его конверсии в присутствии CO ₂	80
3.3. Исследование влияния добавок калия на каталитическую активность соединений железа в реакции углекислотной конверсии гидролизного лигнина	90
4. Материальный баланс	108
Заключение	120
Результаты и выводы	121
Список литературы	122
Приложение А. Влияние способа нанесения соединений Fe на поверхность гидролизного лигнина на активность в процессе его конверсии в присутствии CO ₂ . Данные СЭМ-РСМА для синтезированных материалов.	138
Список сокращений и условных обозначений.....	152

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы.

В настоящее время чрезвычайно важной с экологической точки зрения является проблема разработки новых способов использования отходов деревообрабатывающей промышленности, а также низкосортных углей, пеков и отработанных углеродных материалов, в том числе их эффективной конверсии в возобновляемые источники энергии. При существующей мировой тенденции постоянного роста потребления энергоресурсов возрастает интерес к использованию альтернативных источников органического сырья, включая отходы деревообрабатывающей промышленности, а также углей и невостребованных углеродных материалов, таких как сажа, угольная пыль, отработанные углеродные материалы в виде сорбентов, электродных материалов и углеродсодержащих катализаторов.

Другой актуальной проблемой современной химической промышленности является разработка методов утилизации техногенного диоксида углерода, считающегося одним из основных парниковых газов. С учетом постоянного роста энергопотребления выбросы CO_2 из года в год неуклонно растут, а вместе с концентрацией CO_2 в земной атмосфере возрастает и средняя температура на поверхности Земли. Кроме того, накладываемые на предприятия химической отрасли и тепловые электростанции штрафы за избыточные выбросы диоксида углерода в окружающую среду способствуют поиску наиболее эффективных путей практического использования диоксида углерода. С этой точки зрения утилизация CO_2 путем его конверсии в более ценные химические продукты является одной из актуальных задач гетерогенного катализа. Одним из перспективных направлений утилизации CO_2 является использование диоксида углерода в качестве газифицирующего агента или окислителя в процессе газификации углеродсодержащих материалов.

Основным недостатком CO_2 с точки зрения термодинамики является его высокая химическая стабильность и связанная с этим ярко выраженная инертность молекулы диоксида углерода, что приводит к определенным трудностям

вовлечения CO_2 в химические процессы. Для вовлечения CO_2 в химические превращения необходимо чтобы реакция с участием CO_2 проходила при высоких температурах или при использовании эффективных каталитических систем, способных осуществлять активацию молекул CO_2 .

Лигнин, как известно, представляет собой сложную смесь ароматических полимеров родственного строения, содержащуюся в клетках древесных растений. Важной задачей в настоящий момент является разумное использование этого ценного возобновляемого природного ресурса. Одним из методов оптимального использования лигнина в качестве энергоносителя является его газификация диоксидом углерода для получения газовых продуктов с большой добавленной стоимостью.

Основным продуктом газификации лигнина является монооксид углерода, который можно использовать как исходное сырье для синтеза таких соединений, как метанол, диметиловый эфир и смеси углеводородов, получаемые по механизму Фишера-Тропша, уксусная кислота (производимая путем карбонилирования этанола), а также как энергоноситель. Следует отметить, что сжигание газообразных продуктов газификации, по сравнению с прямым сжиганием неостребованного углеродсодержащего сырья приводит к снижению техногенной нагрузки на экосистему Земли.

Основным недостатком углекислотной газификации лигнина является высокая температура процесса. Однако использование гетерогенного катализатора при газификации углеродных материалов (лигнина, в частности) позволяет значительно снизить температуру процесса. Каталитической активностью в данном процессе обладают соединения переходных металлов, а также соединения щелочных и щелочноземельных металлов. С этой точки зрения, актуальной задачей является разработка высокоэффективных каталитических систем на основе металлов триады железа, ввиду их невысокой стоимости и низкой опасности для экосистемы Земли.

Цель и задачи работы. Целью работы являлся синтез и исследование каталитических систем углекислотной газификации гидролизного лигнина в монооксид углерода на основе соединений триады железа и оптимизация способа приготовления и состава данных систем.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Синтезированы оксидные каталитические системы на основе металлов триады железа в реакции углекислотной газификации гидролизного лигнина; выявлена связь между природой металла и каталитическими свойствами получаемого материала. Полученные каталитические системы исследованы с помощью ряда физико-химических методов анализа; оценены связи между физико-химическими свойствами и каталитической активностью материалов.
2. Исследовано влияние соли переходного металла — прекурсора и растворителя, используемых при приготовление нанесенных систем на состав, структурные и каталитические свойства материалов в реакции углекислотной газификации гидролизного лигнина.
3. Исследовано влияние промотирующей добавки калия на активность каталитических систем на основе металлов триады железа. На основе результатов физико-химических методов анализа, показана взаимосвязь между составом, структурой и свойствами каталитических материалов.

Объектом исследования являются каталитические системы на основе металлов триады железа (Fe, Co, Ni), нанесенные на гидролизный лигнин.

Предметом исследования являются физико-химические и каталитические свойства синтезированных каталитических систем в реакции углекислотной конверсии гидролизного лигнина.

Научная новизна и практическая значимость.

1. Впервые проведено комплексное исследование процесса каталитической углекислотной газификации гидролизного лигнина с использованием в качестве катализаторов оксидов металлов триады железа и показана их эффективность по сравнению с газификацией лигнина без дополнительного введения каталитически-активных компонентов.
2. Впервые проведено исследование влияния способа приготовления катализаторов на основе железа на структурные и каталитические свойства в реакции углекислотной конверсии гидролизного лигнина. Выбран оптимальный метод нанесения металла, позволяющий добиться наибольшей конверсии углекислого газа на основе выявленной связи между структурой металлических частиц и каталитическими свойствами.
3. Показано, что введение 7 масс. % железа или кобальта в лигнин увеличивают скорость превращения CO_2 в углекислотной конверсии гидролизного лигнина на 40 % при температуре 800 °С по сравнению с лигнином без добавок каталитически активных компонентов.
4. Впервые показано, что введение промотирующей добавки — калия, значительно увеличивает каталитические свойства соединений триады железа в реакции углекислотной конверсии гидролизного лигнина. Установлено оптимальное содержание каталитически активных компонентов: 3 масс. % К и 5 масс. % металла триады железа.

Полученные в рамках данного исследования результаты могут быть использованы промышленными предприятиями для оптимального использования гидролизного лигнина в качестве энергоносителя для получения ценных химических продуктов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Наиболее высокой активностью в реакции углекислотной конверсии лигнина среди изученных систем с добавкой единственного каталитически активного компонента, по результатам каталитических испытаний, обладает Fe-

содержащий катализатор, нанесенный на поверхность гидролизного лигнина и с концентрацией активного компонента 5–7 масс. %.

2. Наилучшим способом введения железа на поверхность гидролизного лигнина, является метод пропитки нитратом железа из водного раствора с двукратным избытком воды относительно влагоемкости. Скорость превращения углекислого газа для наиболее активного образца составила $14.7 \text{ мкмоль с}^{-1}$ при температуре $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

3. Добавление калия в качестве промотирующей добавки увеличивает скорость превращения CO_2 . Наиболее активный катализатор 3K-5Co/лигнин обеспечивает скорость превращения CO_2 на уровне $20.3 \text{ мкмоль с}^{-1}$ при температуре $800 \text{ }^\circ\text{C}$, а выход CO по лигнину достигает 88 %.

Степень достоверности

Состав, структура и свойства синтезированных катализаторов установлена комплексом физико-химических методов, такими как СЭМ-РСМА, РФА, ПЭМ, ТГ-ДТГ-ДТА, CHNS-элементный анализ. Состав исходных веществ и продуктов реакции установлен на основании результатов анализа реакционной смеси методом газовой хроматографии.

Апробация результатов исследования.

По результатам работы опубликовано 4 статьи в научных рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК («Mendeleev Communications», «Energies MDPI», «International Journal of Molecular Sciences MDPI»), получен патент РФ. Результаты работы представлены на 5 международных конференциях: IV Российский конгресс по катализу "РОСКАТАЛИЗ" (Казань, Россия, 20–25 сентября 2021), XXVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2019» (Москва, Россия, 8–11 апреля 2019), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020» (Москва, Россия, 10–27 ноября 2020), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых Ломоносов-2022 (Россия, 11–22 апреля 2022 г.), VII Всероссийская научная конференция (с международным участием)

«актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» (Суздаль, Россия, 29 июня – 1 июля 2023).

Личный вклад автора.

Автор диссертации, Медведев Артём Анатольевич, участвовал в постановке целей и задач данного исследования. Синтезировал каталитические системы и исследовал их в реакции углекислотной конверсии. Принимал участие в исследовании углеродных материалов физико-химическими методами анализа. Ключевой вклад в интерпретацию и обсуждение полученных результатов, написании статей и подготовке патента РФ принадлежит автору диссертации. Автор представлял полученные результаты в форме устных и стендовых докладов на российских и международных конференциях.

Объем и структура работы:

Диссертационная работа содержит введение, литературный обзор, экспериментальную часть, обсуждение результатов, заключение, выводы, список литературы, приложение и список условных обозначений. Диссертация содержит 44 рисунка и 11 таблиц. Объем диссертации составляет 152 страница. Библиография насчитывает 155 литературных источника.

Литературный обзор

1.1. Биомасса и ее классификация

Биомасса – это все виды веществ растительного и животного происхождения, продукты жизнедеятельности организмов и органические отходы, образующиеся в процессах производства, потребления продукции и на этапах технологического цикла отходов.

Биомассу классифицируют на основе ее биологического происхождения следующим образом: древесная (в т.ч. кора, стебли, щепа, пеллеты, опилки и т.д.), травяная биомасса и биомасса сельскохозяйственного происхождения (собственно травы, солома, плоды, скорлупа, шелуха, жмых и т. д.), водная биомасса (морские и пресноводные водоросли и микроводоросли, некоторые водные растения), человеческие и животные отходы (кости, помет и т. д.), загрязненные и промышленные отходы биомассы (муниципальные твердые отходы, фанера, осадки сточных вод, осадок бумажной массы, макулатура, железнодорожные шпалы, больничные отходы и т. д.), а также их смеси [9].

Каждый вид биомассы отличается друг от друга элементным и техническим составом (зольность, влажность, калорийность), составом минеральной части, шлакующими, экологическими и коррозионными характеристиками. Следует выделить достаточно высокие экологические характеристики биомассы, такие как:

- низкая зольность (2-12 % масс.);
- низкое содержание серы (0,02-0,1% масс.) и азота (0,3-1,2% масс.);
- снижение выбросов CO₂ за счет его рециркуляции;
- низкое содержание хлора в минеральной части (0,04-4,3% масс.).

Следует отметить, что использование биомассы в промышленности может обеспечивать экономический рост без нанесения вреда окружающей среде, так как количество CO₂, при условии устойчивого использования биомассы, в атмосфере не увеличивается.

К основным методам переработки биомассы относят следующие процессы:

- прямое сжигание биомассы;

- пиролиз, газификация;
- ожижение;
- экстракция;
- переэтерификация;
- анаэробное сбраживание;
- ферментация.

В рамках рассмотрения процессов переработки выделяют лигноцеллюлозную биомассу (рисунок 1.1), представляющую собой класс биополимеров сложного состава, основными компонентами которого являются целлюлоза, гемицеллюлоза и лигнин [10]. Для переработки немаловажным является тот аспект, что данные материалы представляют собой достаточно распространенный, и при этом возобновляемый ресурс [10]. Заметную долю лигноцеллюлозной массы занимает лигнин: в зависимости от вида растения и рассматриваемой его части, лигнин может составлять примерно до трети от всей массы [11]. В литературе представлен широкий спектр методов предварительной обработки лигноцеллюлозной биомассы с целью ее последующей переработки в ценные химические соединения [12].

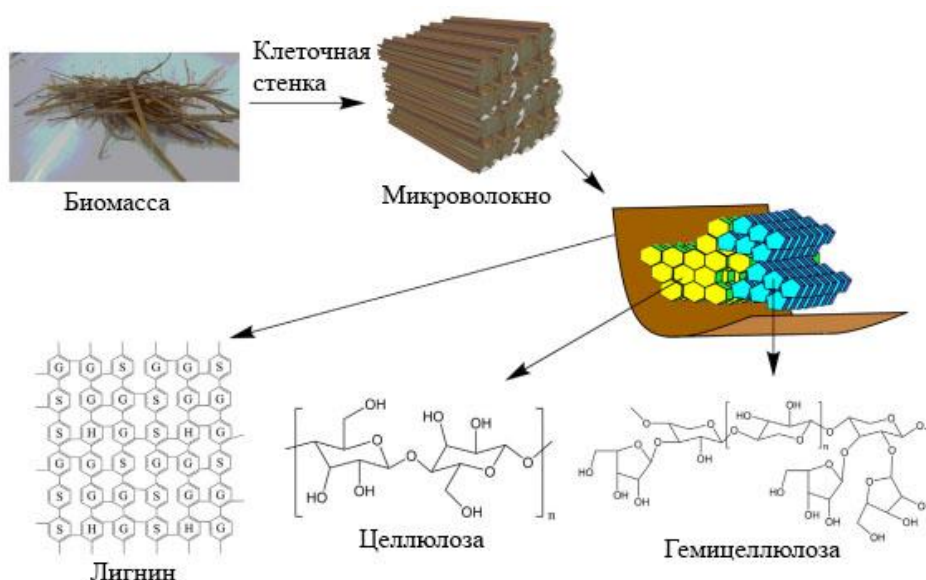


Рисунок 1.1. Составляющие компоненты лигноцеллюлозной биомассы [13].

Примером источника лигноцеллюлозной биомассы может служить, например, растение *Hesperaloe funifera*, причем в целях переработки используются все основные компоненты: целлюлоза, гемицеллюлоза и лигнин [14]. С другой стороны, возможна и деполимеризация на олигомеры из 2-3 звеньев, а также активно изучаются процессы деполимеризации и газификации лигнинов в сверхкритической воде [15]. Например, исследовали конверсию модельного соединения гваякола на катализаторах на основе карбида и оксикарида молибдена в биомасле; показано, что данные материалы проявляют заметную активность в этом процессе [16].

Лигноцеллюлозная биомасса представляет собой возобновляемый источник ароматических соединений в качестве альтернативы нефтяным ресурсам. Лигноцеллюлоза в основном состоит из целлюлозы (40%-60%), гемицеллюлозы (10%-40%) и лигнина (15%-30%). Прикладывается много усилий для извлечения и преобразования целлюлозы и гемицеллюлозы [17] из биомассы, недооценивая потенциальную ценность лигнина. Стоит отметить, что менее 3% лигнина превращается в полимерные материалы, а остальная часть сжигается для получения тепловой энергии для процессов биопереработки [18 - 20] при этом образуется на 60 % больше необходимого лигнина. Соответственно, полная утилизация лигнина в значительной степени повысит экономическую эффективность биопереработки [21]. Однако жесткая и сложная структура лигнина ограничивает его применение, в виду этого необходимы дальнейшие исследования, чтобы лучше понять химическую структуру и основные компоненты лигнина, а также разработать экологически безопасные и эффективные процессы переработки, для открытия новых ценных областей применения. Поэтому в данной работе наиболее подробно будет рассмотрен и исследован процесс переработки лигнина методом углекислотной газификации.

1.2. Лигнин, его строение и источники

Лигнин является распространенным природным ароматическим полимером. Из-за большого количества фенольных соединений лигнин рассматривают в качестве альтернативного источника сырья для производства полимеров и ароматических соединений. Помимо природного лигнина в составе лигноцеллюлозы, в мире также производится большое количество технического лигнина. Однако его сложная структура и низкая реакционная способность ограничивают возможности для дальнейшей переработки, поэтому большая часть лигнина сжигается для выработки энергии. Но в последние десятилетия было инициировано множество направлений исследований по повышению ценности лигнина, очень важными из которых являются термические подходы [22], особенно пиролиз и газификация, которые можно использовать для производства синтез-газа или пиролизных масел из лигноцеллюлозы или лигнина [23].

Состав лигнина неоднороден, поскольку процесс полимеризации мономерных звеньев его составляющих зависит в том числе от внешних условий (температура, давление, освещенность и соленость), а также от индуцирующих их биосинтез ферментов [10]. Кроме этого, химическая и молекулярная структура лигнина варьируется в зависимости от части и источника растения, возраста растения, присутствующих функциональных групп и метода экстракции, используемого для выделения лигнина. Это говорит о том, что несмотря на некоторые попытки унифицировать состав сырья, вероятно, достигнуть этого не получится, поэтому необходимо искать соответствующие подходы к переработке лигнина. Помимо этого, некоторые сложности может вызывать то, что в процессе конверсии разрываются ковалентные связи как C–O, так и C–C [10].

Лигнин представляет собой сложную гидрофобную макромолекулу, имеющую неправильную трехмерную структуру. Он состоит из трех строительных единиц фенилпропана, также известных как монолигнолы, которые вырабатываются в растениях фенилпропаноидным путем. Три монолигнолы представляют собой кониферилловый спирт (3-метокси-4-гидроксикоричный

спирт), п-кумариловый спирт (4-гидроксикоричный спирт) и синапиловый спирт (3,5-диметокси-4-гидроксикоричный спирт), все они метоксилированы в различной степени (рис. 1.2). Эти монолигнолы случайным образом соединяются радикальными процессами, именно поэтому нет точного описания структуры лигнина, в результате чего получается стабильный гетерогенный трехмерный биополимер, который особенно устойчив к химическому разложению.

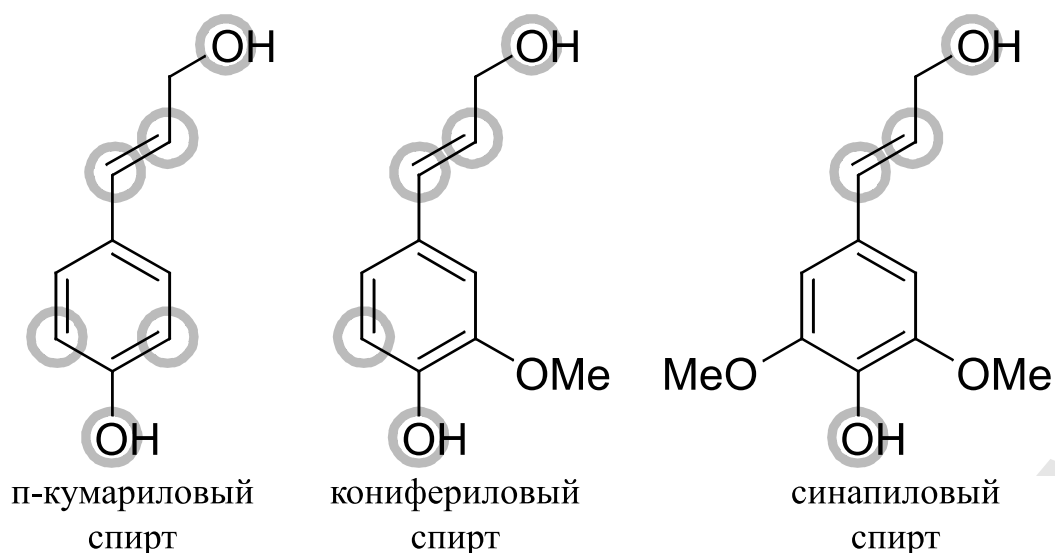


Рисунок 1.2. Основные мономеры лигнина [24].

Мономерный состав лигнина зависит от видовых особенностей растений-предшественников. Например, лигнин из хвойных пород в основном содержит кониферилловый спирт в количестве около 90–95 %, в то время как лигнин из лиственных пород обычно содержит кониферилловый и синапиловый спирты, около 25–50 % и 50–75 % соответственно. Лигнин, содержащийся в траве, обычно содержит все три мономерных спирта [8, 9]. Помимо этого, в макромолекулах лигнина представлено большое количество типов связей в аспекте соединения мономерных звеньев между собой, что стоит учитывать при его переработке. Следует отметить, что лигнин известного происхождения может быть описан несколькими общими характеристиками, такими как соотношение гваяцил/сирингил, репрезентативная структура, содержание алифатических и

ароматических свободных ОН–групп, молекулярная масса и количество наиболее распространенных химических связей.

Ещё одной трудностью, в первую очередь вызванной аморфной структурой лигнина, является его относительно высокая молекулярная масса и ограниченная растворимость в наиболее распространенных органических растворителях при стандартных условиях. Поэтому важным достижением в области переработки лигнина стали альтернативные реакционные среды, такие как сверхкритические растворители [25, 26] или ионные жидкости [27, 28].

В литературе предложен механизм биосинтеза мономеров лигнина со стартовым веществом — аминокислотой фенилаланином под действием ряда ферментов, причем напрашивается вывод о возможности некоторой регуляции состава полимера за счет управления активностью управляющих биосинтезом ферментов, в том числе методами генной инженерии [28]. Более того, природные лигнины и лигнин технический имеют отличные содержания данных типов связей, что связано в том числе с первичной обработкой материала. Таким образом, универсального решения с точки зрения каталитической переработки различных лигнинов нет. Тем не менее, есть подходы в переработке лигнинов: последовательная обработка либо попытки объединять те же стадии в одну [10].

Лигнин классифицируют по происхождению на природный и технический. Природный лигнин представлен в лигноцеллюлозе и не существует сам по себе. Большая часть изучаемого лигнина представляет собой модифицированный лигнин или технический лигнин, который подвергли извлечению из биомассы или из отходов промышленности. Лигнин, получаемый в промышленности, классифицируют по типу процесса, в котором он был получен: крафт-лигнин, гидролизный лигнин, органосольв лигнин, пиролитический лигнин и т. д. Состав и молекулярная масса этих технических лигнинов различаются в зависимости от их источников и методов экстракции.

Крафт лигнин получают в ходе крафт-процесса, это один из основных традиционных методов производства целлюлозы и бумаги (рисунок 1.3). Он составляет почти 80% производства химической целлюлозы [40]. Во время крафт-

процесса при температуре 150–170 °С древесину обрабатывают раствором гидроксида натрия (NaOH) и сульфида натрия (Na₂S), а в лигносульфонате используется водный диоксид серы (SO₂) вместе с основанием, таким как гидроксид аммония, кальция, магния или натрия. Выбор катионов при варке также влияет на свойства входящих в состав лигносульфонатов, например, катионы Ca²⁺ образуют более короткие фрагменты лигнина, а катионы Na⁺ — более длинные фрагменты лигнина. После варки полученные черные щёлоча подкисляют кислотами или CO₂ для осаждения лигнина, через несколько часов обработки, эфирные связи в структуре лигнина расщепляются и превращаются в небольшие фрагменты лигнина, которые известны как растворимый в щелочи лигнин. Несмотря на значительное использование сульфида в крафт-процессе, содержание серы в полученном лигнине составляет всего 1–2 %. В 2013 году было произведено 27 000 т крафт-лигнина [29]. Однако в настоящее время в основном крафт-лигнин используется в качестве топлива, так как является гидрофобным и химически неактивным, если он не модифицирован дополнительно.

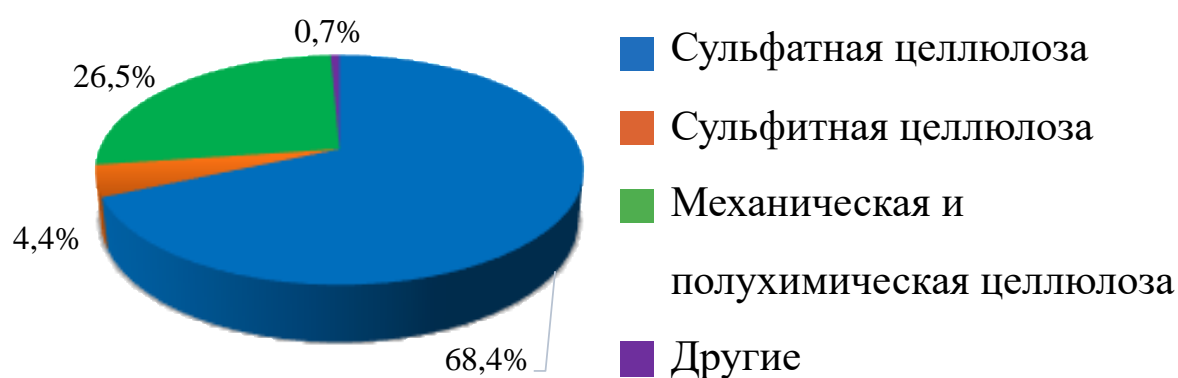


Рисунок 1.3. Производство пульпы в странах Европы в 2018 году в зависимости от типа процесса [30].

Органосольв (organosolv) лигнин получают из биомассы растворением в органических растворителях, таких как органические кислоты (уксусная или муравьиная кислоты) низкокипящие растворители (этанол, метанол), высококипящие растворители (глицерин, гликоль), кетоны и другие, с последующим извлечением лигнина из жидкой фазы. Органосольвентный лигнин не содержит серу, обладает высокой степенью чистоты (из-за низкого содержания углеводов), нерастворим в воде (гидрофобный), но растворим в органических растворителях, с низким содержанием золы. Несмотря на эти преимущества, этот процесс не получил широкого распространения из-за значительной коррозии оборудования и получения низкокачественной химической целлюлозы по сравнению с хорошо зарекомендовавшими себя методами сульфатной и содовой варки. Более того, в кислых условиях вместо реакций деполимеризации могут происходить случайные реакции конденсации, приводящие к образованию новых углерод-углеродных связей. Однако все эти процессы экстракции действительно представляют собой молекулу лигнина со структурными изменениями, в отличие от нативной структуры лигнина, присутствующей в лигноцеллюлозной биомассе [31].

Гидролизный лигнин образуется как остаточный продукт после ферментации целлюлозы в составе лигноцеллюлозной биомассы при производстве биоэтанола [32]. Гидролизный лигнин содержит 50–75% лигнина и других компонентов, таких как углеводы, в основном необработанная целлюлоза и олигосахариды, азотсодержащие соединения и т. д. По сравнению с крафт-лигнином гидролизный лигнин не содержит серы, имеет низкое фенольное отношение и его структура похожа на природный лигнин. Так как в данной работе мы исследуем процесс газификации гидролизного лигнина, то в разделе 1.2.1. более подробно будут рассмотрены его свойства.

Пиролизный лигнин получают в процессе быстрого пиролиза лигноцеллюлозы или собственно лигнина, причем это довольно распространенный способ деполимеризации лигнина. В процессе пиролиза лигнин и лигноцеллюлоза могут превращаться в высоковязкое «биомасло». Нерастворимую в воде фракцию

получают добавлением воды к «биомаслу», и эти нерастворимые в воде вещества известны как пиролитический лигнин.

Наиболее перспективным методом превращения лигнина в ценные продукты является деполимеризация. Основная концепция этого метода заключается в разрушении макромолекулы лигнина на более мелкие фрагменты посредством различных термохимических процессов, таких как пиролиз, газификация, гидрогенолиз, окисление, электролиз, фотокатализ и др., для дальнейшего применения, например, в качестве топлива и химикатов.

Таким образом, структурные свойства макромолекулы лигнина предполагают ее потенциальное использование в самых разных отраслях промышленности, поскольку ее свойства могут быть адаптированы для конкретных применений в зависимости от выбранного процесса экстракции и происхождения биомассы, что следует учитывать при разработке эффективных каталитических систем для его переработки. Далее в работе более подробно будет рассмотрен метод газификации лигнина.

1.3. Газификация углеродных материалов

Газификация — это термохимический процесс, при котором углеродный материал путем частичного окисления преобразуется в газообразную смесь продуктов: CO, H₂, CO₂, CH₄, H₂O, H₂S, а также смолы, которые определяются характеристиками сырья, газифицирующей средой (пар, воздух, O₂, CO₂), температурой и давлением внутри газификатора и присутствием катализатора [8, 9]. В качестве углеродного материала для процессов газификации используют различные источники углерода, такие как уголь, биомасса, нефтяной кокс и т. д., основным критерием выбора которого является доступность в значительном масштабе (т/год).

Вторым неотъемлемым компонентом процесса газификации является газифицирующий агент или окислитель, например, диоксид углерода, вода (пар), кислород, воздух или их смеси, который оказывает непосредственное влияние на

состав синтез-газа. Наиболее используемым газифицирующим агентом является воздух, из-за большой доступности и нулевой стоимости. Однако большое количество азота не только требует более высокой мощности воздуходувок и более крупного оборудования, но ввиду сильного разбавления газообразного продукта сильно снижает теплотворную способность полученного синтез-газа. Данную проблему можно решить, используя чистый кислород, однако вместе с повышением теплотворной способности синтез-газа растут эксплуатационные расходы из-за производства O_2 , так как все существующие процессы производства кислорода требуют дорогостоящих установок и потребляют значительное количество энергии.

Вода (пар) является перспективным газифицирующим агентом, благодаря большой доступности и практически нулевой стоимости. Кроме этого, вода повышает теплотворную способность и содержание водорода в синтез-газе и может производиться с использованием избыточного тепла электростанции [33].

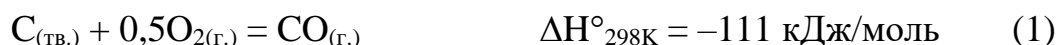
Наиболее перспективным газифицирующим агентом является CO_2 , так как повышает теплотворную способность и соотношение H_2 и CO в синтез-газе, кроме этого, данный процесс способствует частичной утилизации углекислого газа – одного из основных парниковых газов [34]. Однако, и вода (пар) и CO_2 требуют подачи тепла для эндотермических реакций газификации, что можно сделать косвенно, циркулируя горячий материал или используя теплообменники, или напрямую, подавая в газификатор также воздух [35] или O_2 [36] для частичного сжигания биомассы.

Газификация по своей природе представляет собой комплексный процесс, состоящий из сушки, пиролиза и частичного окисления сырья и включает комбинации различных реакций [37, 38]. Аппаратное оформление процесса представлено несколькими видами газификаторов под различные задачи процесса [39].

Превращение твердого углеродного материала в газообразное вещество при газификации происходит в сотни стадий реакции с десятками промежуточных продуктов. Это сложная реакция, на которую влияют свойства сырья, конструкция

реактора, газифицирующие агенты, температура, время пребывания сырья в реакторе и давление. В качестве основных реакций в ходе процесса газификации выделяют реакции парциального окисления (1), реакцию конверсии водяного газа (2), также дополнительно в реакционной смеси могут протекать реакции водяного сдвига (3) и паровая конверсия метана (4) [40].

Помимо этого, можно предположить протекание реакции Будуара (5), если в качестве газификатора используется CO_2 .



Полученный синтез-газ имеет широкое применение и может быть использован для получения электроэнергии сжиганием CO в газовой турбине [41], для получения углеводородов по методу Фишера-Тропша, метанола или водорода по реакции водяного сдвига [42, 43] и т.д. Однако следует отметить, что состав синтез-газа в процессе газификации сильно зависит от газифицирующего агента, что подтверждают литературные данные приведенные в таблице 1.1.

Таблица 1.1. Состав синтез - газа с использованием различных газифицирующих агентов [44, 45].

Газифицирующий агент	Состав (об. %)				
	H_2	CO	CO_2	CH_4	N_2
Воздух	9 ÷ 10	12 ÷ 15	14 ÷ 17	2 ÷ 4	56 ÷ 59
Кислород	30 ÷ 34	30 ÷ 37	25 ÷ 29	4 ÷ 6	-
Пар/ CO_2	24 ÷ 50	30 ÷ 45	10 ÷ 19	5 ÷ 12	-

Определенный интерес представляет, например, процесс так называемой внутрицикловой газификации (integrated gasification combined cycle, IGCC) [46]. Установка IGCC схожа по структуре с парогазовыми установками для природного

газа, с той лишь разницей, что в IGCC источником газа служит синтез-газ, полученный при газификации угля или биомассы.

Процесс газификации направлен на максимальное превращение твердого сырья в пригодные для дальнейшего использования газы. В реакторе углеродный материал подвергается высокотемпературному воздействию, что приводит к термическому разложению. В дополнение и в отличие от пиролиза углеродный материал контактирует с газифицирующим агентом, при достаточно высоких температурах (около 800–1400°C) протекает реакция между газифицирующим агентом и твердым углеродным материалом, с образованием оксидов углерода или углеводородов.

Газификация биомассы с получением синтез-газа представляет собой перспективный процесс с высокой каталитической активностью, но проблемой данного процесса является сложность масштабирования технологии, ввиду неоднородности материала по составу и зависимости его от видовых особенностей сырья [47]. Данная проблема частично устраняется при использовании одного вида сырья приблизительно однородного по видовому составу и происхождению, а также, проблему можно решить, разработав эффективные каталитические системы, которые позволят перерабатывать различное по происхождению сырье, либо даже различные виды сырья совместно. Кроме этого, разработка соответствующих катализаторов для процесса газификации углеродных материалов позволит ускорить целевые реакции и, по возможности, ингибирует или предотвратит побочные процессы.

1.3.1. Использование CO₂ в качестве газифицирующего агента

Газифицирующий агент является одним из параметров, сильно влияющих на выход и состав топливного газа и смолы в процессе газификации углеродного материала. Перспективным газифицирующим агентом в настоящее время является углекислый газ. Использование CO₂ в газификации, во-первых, позволяет регулировать соотношение H₂/CO в синтез-газе, обеспечивая дополнительный

контроль над процессом и уменьшая влияние состава исходной биомассы [48]. Во-вторых, использование CO_2 в качестве газифицирующего агента позволяет частично решать проблему его утилизации.

В последнее время антропогенные выбросы парникового газа (ПГ), такого как CO_2 , достигли беспрецедентно высокого уровня, который превышает возможности природы по переработке CO_2 , нанося значительный ущерб окружающей среде. Увеличение концентрации CO_2 в атмосфере, является основной движущей силой глобального потепления [49]. Общий объем мировых выбросов CO_2 достиг 34,17 Гт в 2020 г., а концентрация CO_2 в атмосфере увеличилась с доиндустриального значения в 250 ppm до более чем 410 ppm [50]. МГЭИК указала, что изменение глобальной средней приземной температуры в период 2016–2035 гг. по сравнению с 1986–2005 гг., вероятно, будет в диапазоне 0,3–0,7 °C [51]. Необходимо немедленное, быстрое и широкомасштабное сокращение выбросов CO_2 , иначе ограничение потепления до 1,5 °C или даже 2 °C будет недостижимым [24]. Для предотвращения этого кризиса принимаются различные меры, включая более эффективные технологии использования, экономии и замены углеродного топлива альтернативами, когда это возможно. Также было предложено и в некоторых случаях реализовано улавливание CO_2 и его захоронение, что экономически невыгодно, так как к обычным расходам добавляется стоимость за транспортировку и захоронение в сложных условиях. Гораздо более перспективным является улавливание и переработка CO_2 в топливо и более ценные химические продукты. Наиболее экономически выгодным и практичным является улавливание углекислого газа из концентрированных источников, таких как электростанции, работающих на ископаемом топливе, промышленные предприятия и природные источники, и дальнейшее его использование в химических процессах.

Основным барьером, связанным с использованием CO_2 в качестве газифицирующего агента в процессе газификации, является необходимость непрерывной подачи тепла для поддержания температуры газификации, поскольку

эта энергия не обеспечивается реакциями частичного окисления, такими как газификация воздухом или кислородом [52].

Реакция Будуара (5) является наиболее важной реакцией в процессе углекислотной газификации, однако ввиду ее эндотермичности ($\Delta H^{\circ}_{298K} = +173$ кДж/моль) равновесие реакции смещается в сторону образования СО только при температурах выше 700 °С [53].

Далее рассмотрим подробнее достижения в области разработки каталитических систем для процессов газификации углеродных материалов. В качестве весьма перспективного источника углеродного материала может служить биомасса ввиду ее высочайшей распространенности и возобновляемости, что весьма важно с экологической точки зрения в аспекте нагрузки на окружающую среду.

1.4.Каталитическая углекислотная газификации биомассы

Биомасса, относящаяся к органическим веществам, полученным из растений и животных, в настоящее время составляет 9,4% мирового энергоснабжения [1] и 10% химического сырья [4]. Сегодня ресурсы биомассы вновь привлекли к себе значительное внимание как единственный крупномасштабный источник органического углерода для производства органического топлива и химикатов.

Лигноцеллюлоза является наиболее перспективным сырьем среди различных видов биомасс, поскольку это несъедобный, распространенный, недорогой и легкодоступный ресурс, поэтому лигноцеллюлозная биомасса представляется важной альтернативой в качестве будущего источника энергии и углерода.

Основным недостатком биомассы является её низкая теплотворная способность по сравнению с ископаемым топливом, что можно компенсировать её преобразованием в биотопливо, такое как биоэтанол, биодизель и синтез-газ. Кроме того, более 200 соединений с добавленной стоимостью могут быть синтезированы из лигноцеллюлозной биомассы, из которой некоторые химические вещества, такие как бутанол, молочная кислота, глицерин, сорбит, пропандиол,

янтарная кислота и др., могут быть получены в промышленных масштабах. Кроме этого, высокое содержание функциональных групп в структуре лигноцеллюлозной биомассы, таких как гидроксильные, эфирные и сложноэфирные группы, открывает новые возможности для устойчивого производства разнообразных кислородсодержащих соединений [54].

Основная проблема в процессе преобразования биомассы в топливо заключается в разработке каталитической стратегии для полного использования каждого компонента биомассы для достижения максимальной эффективности его использования, так как присутствие катализатора позволит эффективно расщеплять связи С-С и С-О, а также удалять лишний кислород.

В течение последних десятилетий большое количество исследований было посвящено процессам газификации биомассы, в том числе ее эксплуатации в промышленных масштабах. Газификация биомассы предполагает множество вариантов эффективного использования сырья, основной задачей которого является получение энергии в виде тепла или электроэнергии за счет сжигания горючих газов и производство синтез-газа для дальнейшего каталитического синтеза более ценных продуктов (метанол, другие спирты, продукты реакции Фишера-Тропша и диметиловый эфир).

Основным препятствием для решения данной задачи является образование нежелательных продуктов, таких как смола, что способствует закоксовыванию и засмолению катализатора, причем повышение температуры процесса приводит к усиленному коксообразованию [55].

Смола представляет собой смесь конденсируемых ароматических и кислородсодержащих углеводородов, которая способствует дезактивации катализатора, а также ухудшает качество образующегося синтез-газа. Смола может быть подвержена газификации при повышенных температурах, однако увеличение рабочей температуры усиливает агломерацию золы, засорение и загрязнение оборудования, ввиду этого происходит снижение эффективности процесса.

Основными способами преодоления дезактивации катализатора являются поиск возможности его регенерации, повышения собственной стабильности, либо

модификация процесса таким образом, чтобы подавить процессы, ведущие к дезактивации [56]. В реакции пиролиза лигнина были исследован никелевый катализатор, нанесенный на оксид алюминия: показано, что полимеризация фенольных производных лигнина, полученных в ходе пиролиза, активно происходит при температурах порядка 500 °С, а крекинг боковых заместителей и риформинг происходят при температурах порядка 650 °С. В то же время, процесс газификации прекурсоров образующегося кокса становится весьма активным уже при 650 °С, и наряду с этим происходит увеличение выхода водорода, при этом закоксовывание происходит как частиц активного компонента, так и носителя [55].

Осуществляются попытки создать модели процесса газификации биомассы, в т.ч. с участием зольных компонентов. Примером построения такой модели может служить работа, посвященная углекислотной газификации угля, получаемого из различных видов биомассы; авторы предлагают рассматривать три предельных случая: каталитическая газификация угля с дезактивацией катализатора, некаталитическая газификация угля и каталитическая газификация в присутствии небольшого количества стабильной золы [68]. Несмотря на сомнительную физическую составляющую данной модели (на что указывают и сами авторы), она неплохо описывает экспериментальные данные и может быть использована для моделирования реакторов и иных инженерных задач. Также отмечается поддержание конверсии угля на высоком уровне в случаях, когда биомасса содержит небольшое количество кремния и в газифицирующей смеси присутствуют пары воды [68]. Работа, посвященная изучению влияния условий проведения процесса пиролиза и образования золы на угле, произведенном из биомассы, на скорости процесса газификации описывает отсутствие влияния размеров частиц угля на собственную скорость газификации, а также влияние отложения золы на поверхности угля на снижение реакционной способности ввиду экранирования поверхности угля от действия газифицирующих агентов, однако степень такого влияния определяется составом золы [57].

Для решения выше указанных проблем, а также для масштабирования процесса углекислотной газификации биомассы, актуальной задачей остается

разработка высокоэффективного катализатора. Далее рассмотрим известные в литературе каталитические системы для углекислотной газификации биомассы.

1.4.1. Использование катализаторов на основе щелочных и щелочноземельных металлов в углекислотной газификации биомассы

Соли щелочных и щелочноземельных металлов являются одними из наиболее легкодоступных и дешевых катализаторов для газификации углеродных материалов, обладающих высокой активностью в этом процессе. В литературе представлены исследования активности различных соединений щелочных металлов за исключением рубидия и цезия, использование которых экономически нецелесообразно.

Щелочные металлы, такие как К и Na, являются основными примесями в биомассе. При проведении процесса газификации щелочные металлы легко улетучиваются и конденсируются со смолой, играя роль в каталитическом восстановлении [58]. Оксиды щелочных и щелочноземельных металлов являются основными катализаторами, которые способствуют уменьшению углеродных отложений и повышению стабильности катализатора в процессе газификации.

Сравнительное исследование влияния щелочных металлов на активность в каталитической углекислотной газификации угля месторождения Pingshuo показывает, что каталитический эффект карбоната лития оказывается заметно больше, чем у карбонатов натрия или калия. Смешанные карбонаты литий-натриевые или литий-калиевые системы демонстрируют в зависимости от состава катализатора и соотношения двух компонентов различную активность, причем отмечается, что оптимальным является состав 9:1 по элементам Li/Na или Li/K, однако эта закономерность выполняется только при температурах выше 1100 °C [59].

Исследовано каталитическое действие FeCl_3 , CaCl_2 , KCl , K_2CO_3 , K_2SO_4 , KAc и KNO_3 на процесс углекислотной газификации нефтяного кокса. Установлено, что газификация нефтяного кокса малоэффективна при температуре ниже 1000 °C,

однако катализатор в этом случае способен существенно повысить эффективность данного процесса [60]. Получена следующая закономерность в увеличении активности катализатора с катионом калия: ацетат > сульфат > карбонат > нитрат > хлорид; возможным объяснением этой закономерности может служить тот факт, что связь газифицируемого материала с металлом образуется в условиях конкуренции с анионом, из-за чего процесс может оказаться затруднен [60]. С этими результатами неплохо согласуются выводы в работе [61], основанные на работах [61–63], о том, что каталитическая активность падает в следующем ряду: $K_2CO_3 > KOH > Na_2CO_3 > NaOH$, что связано с большей каталитической активностью калия по сравнению с натрием, а также превосходства карбоната над гидроксидом. При этом, если рассматривать реакции в жидкой фазе, существует некоторая оптимальная концентрация карбоната калия, позволяющая интенсифицировать процессы деполимеризации лигнина, однако при больших концентрациях эта же соль способна провоцировать процессы реполимеризации [60], и можно предположить, что процесс газификации в отсутствие водной фазы лишен таких ограничений.

Отмечается зависимость каталитической активности щелочных металлов от температуры, это связано с тем, что щелочные металлы имеют относительно низкие температуры кипения и плавления. Показано, что специфическая реакционная способность в зависимости от концентрации натрия в составе угля, тем больше, чем больше натрия находится в образце, однако с глубиной превращения реакционная способность падает [64].

В работе [65] было обнаружено, что термическая обработка низкосортного угля может термохимически разрушить кислородсодержащие функциональные группы в угольной матрице и, таким образом, разрушить активные центры, присутствующие в угле, оказывая негативное влияние на скорость газификации. Это сказывается на ионообменной емкости термообработанного угля, заключающееся в изменении количества натрия, которое можно добавить в кислотообогатенный уголь, термообработанный в различных условиях ионообменным методом с ацетатом натрия. Показано, что количество натрия,

которое может быть обменено на уголь после 5 мин пиролиза и более при 600°C, очень мало, особенно по сравнению с углем, не прошедшим термическую обработку. Кроме этого, количество натрия, которое может быть обменено на уголь, несколько снижается после термообработки при 200 °С в течение 20 мин и становится очень малым при термообработке 400 °С в течение 20 мин. Это показывает, что натрий подвергается ионному обмену на карбоксильные группы в угле, полученные карбоксилаты натрия являются источником каталитически активных центров, присутствующих в угле. При нагревании угля до температуры от 150 до 400 °С карбоксильные группы разрушались, и натрий превращался в альтернативную форму, такую как силикат натрия, ввиду этого происходит снижение скорости газификации угля.

Оценка влияния введения карбоната калия в качестве катализатора в индивидуальном виде и в виде нанесенного на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ образца к лигнину в процессе пиролиза и последующей стадии газификации получаемого материала показывает, что образец лигнина, на который карбонат калия наносили в индивидуальном виде, демонстрирует более высокую конверсию углерода и селективность по СО, чем образец на подложке из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [66].

Карбонат калия также может быть использован при подготовке сырья для последующей переработки, например, при превращении в «биомасло» кукурузных початков [60]. Использование в качестве катализатора K_2CO_3 позволяет уменьшать количество остаточных твердых фракций при переработке древесной биомассы; при переработке целлюлозы исследовали действие катализаторов K_2CO_3 и никеля, причем выявили активность с точки зрения реакции восстановления угля [66 - 68]. Изолированный никель при переработке целлюлозы приводит к повышению выхода водорода [68], однако если к нему добавляют рутений, увеличивается выход метана. Этот же катализатор проявляет активность в реакции водяного сдвига при переработке глюкозы. Использование смеси K_2CO_3 с КОН демонстрирует активность в реакции водяного сдвига при переработке органических остатков [66].

Реакционную способность скорлупы фисташкового ореха в присутствии нитратов щелочных (K, Na), щелочноземельных металлов (Ca, Mg) и переходных металлов (Fe) сравнили в процессе углекислотной газификации [69]. Для этого растворы соответствующих нитратов методом пропитки по влагоемкости наносили на полукокс скорлупы фисташкового ореха, затем сушили при температуре 105 °С, далее загружали в кварцевый трубчатый реактор для проведения углекислотной газификации. Результаты показали, что реакционная способность при газификации увеличивается в следующем порядке: Na > Ca > Fe > K > Mg, самую высокую реакционную способность показал образец содержащий 5 масс.% Na.

В работе [70] отдельно рассматривались и вопросы влияния добавок калия на процессы образования смолы и сажи: показано, что калий способен катализировать как гомогенные, так и гетерогенные превращения, причем метод нанесения солей калия имеет весьма заметное влияние. В случае спрей-нанесения и пропитки раствором наблюдались близкие эффекты на гетерогенные процессы (активность в процессе конверсии угля), и авторы полагают, что причина этого кроется в том, что образуется хороший контакт между органическим субстратом и калием на молекулярном уровне, даже в том случае, когда при пропитке образуются крупные агломераты на поверхности [70]. Присутствие калия в газовой фазе, в свою очередь, приводит к уменьшению образования сажи и тяжелых продуктов уплотнения, а также, что интересно, уменьшению выхода углеводородов этана, этилена и, возможно, ацетилена, из чего авторы делают смелое предположение, что образуется бензол [70].

Авторы работы [70] отмечают также влияние специфичности состава биомассы на поведение в реакции газификации при введении добавок калия: показано, что в случае умеренной силы взаимодействий между внесенным калием и зольными компонентами исходной биомассы наблюдается снижение эффективности введения добавок калия. Например, такого рода явление имеет место быть в случае, когда исходная биомасса обогащена кремнием, например, солома [70]. Для уточнения влияния такого рода компонентов на процесс углекислотной газификации были проведены исследования в работе [71], для этого

получали системы на основе угля бука, содержащие в различных соотношениях калий, в качестве катализатора, и кремний, в качестве ингибитора. Показано, что при малых конверсиях не наблюдается зависимости активности в процессе газификации, поскольку реакция лимитируется диффузионными ограничениями, удельная площадь поверхности в этом случае мала, а влияние добавок катализатора и ингибитора влияет заметно при достаточно больших уровнях конверсии [71]. Несложно предположить, что подобно описанному выше случаю, при высоких значениях конверсии происходит увеличение площади поверхности и диффузионные ограничения снимаются автоматически. При конверсии выше 60 % показана заметная каталитическая активность калия в концентрациях 0,4 массовых % и выше. Реакционная способность металла при углекислотной газификации угля снижается и в ситуации, когда кремний занимает большую долю в сырье. Показано, что при массовом соотношении K/Si выше 3 конверсия CO₂ достигает 90 %, тогда как при меньшем соотношении происходит плавное снижение конверсии до 60 % [71].

В [72] работе исследована газификация сосновых опилок в смеси N₂ и CO₂ для восстановления CO₂. Эксперименты проводились при температурах 600, 700 и 800 °C в реакторе с неподвижным слоем, в качестве катализатора использовали оксид кальция, для этого биомассу смешивали с оксидом кальция в соотношении 1:1. Результаты процесса газификации показали, что синтез-газ содержит CO, CH₄, CO₂, H₂, N₂ и другие низшие углеводороды. Наиболее значимые результаты были получены для смеси N₂:CO₂ = 2:1 при 700 °C, наблюдалось снижение содержания CO₂ в синтез-газе на 25%, тогда как концентрация H₂ в полученном синтез-газе увеличилась на 10% благодаря каталитическим свойствам CaO.

Использование щелочноземельных металлов в процессе газификации углеродных материалов также хорошо изучено. Щелочноземельные металлы обладают меньшей активностью, по сравнению со щелочными [32]. В целом самым активным из щелочноземельных металлов является кальций, при больших температурах (около 1000 °C) он сравним по активности с натрием.

Скорость реакции паровой конверсии угля в присутствии солей щелочноземельных металлов возрастает в следующем ряду: $Mg < Ba < Sr < Ca$ [73]. Кальций в этом случае по активности значительно превосходит другие щелочноземельные металлы.

Щелочноземельные металлы обладают меньшей «мобильностью» по сравнению со щелочными металлами, об этом говорит сравнение при помощи СЭМ/EDX распределения щелочных (Na, K) и щелочноземельных (Ca, Mg) металлов на поверхности углеродных частиц после процесса газификации [74]. Щелочноземельные металлы представлены на поверхности образца в виде крупных кристаллов, слабо связанных с поверхностью углеродного материала или же «заперты» внутри углеродного материала, а щелочные металлы в свою очередь, имеют равномерное распределение. Показано также, что при углекислотной газификации угля южной сосны введение добавок калия приводит к снижению энергии активации практически в 2 раза: с 218,2 до 104,2 кДж/моль [75, 76].

Влияние добавок K и Ca на углекислотную газификацию японского кипариса было изучено Mitsuoka et al. [77]. Результаты показали, что в присутствии катализаторов реакционная способность угля повышается, и CO в присутствии катализаторов на основе K и Ca диспропорционируют до CO₂ и углерода.

P. He et al. [78] сравнили реакционную способность в реакции углекислотной газификации угля из различной биомассы (рисовая шелуха, кукурузная солома, просо, пшеничная солома, сосна, бамбук, лоза кудзу и белый дуб). Наибольшую активность проявляет полукокс из проса, а наихудшую активность в отношении образования CO имеет нефтяной кокс. Результаты исследования показали, что присущая угольной фазе реакционная способность во время реакции углекислотной газификации тесно связана с её физическими свойствами, такими как содержание щелочного металла и кислорода, а также атомное соотношение H/C. Разработан стабильный катализатор K-Ca/ZnO-CeO₂ способный значительно повысить реакционную способность полукокса проса, конверсию CO₂ и выход CO в процессе углекислотной газификации.

В работе [79] исследовали влияние концентрации калия и кальция на скорость углекислотной газификации табачных стеблей. Показано, что выход водорода возрастает на 20–30 % при введении в исследуемый образец 5–20 % калия по массе в случае использования в качестве прекурсора карбоната и ацетата калия, а в случае применения хлорида калия выход водорода, напротив, становился меньше, также на 5–20 % соответственно. Возвращаясь к использованию ацетата и карбоната калия, имеет место тенденция, что карбонатный прекурсор обеспечивает больший выход водорода в ходе газификации. При этом при увеличении содержания калия от 0 до 5 % происходит возрастание выхода водорода на 20 %, а при дальнейшем увеличении до 10 и 20 масс. % рост выхода составляет примерно еще 5 и 10 %, соответственно [79].

Одним из факторов более низкой каталитической активности оксида кальция в процессе газификации углеродных материалов (угля и биомассы), является его нелетучесть, в отличие от калия, который является полулетучим согласно данным термодинамических расчетов [80].

Негативное действие на каталитическую активность и калия и кальция оказывает присутствие ионов фосфора: причем показано, что каталитическое действие калия подавляется в меньшей степени в присутствии кальция, поскольку в этом случае образуется более устойчивый фосфат кальция, а калиевые активные центры оказываются несвязанными [81]. В то же время оценка показала, что пирофосфат ингибирует протекание процесса сильнее, чем ортофосфат [81].

1.4.1.1. Ni-содержащие каталитические системы в процессе углекислотной газификации биомассы

Значительный интерес сосредоточен на изучении каталитических свойств переходных металлов при газификации биомассы, в основном, на металлах триады железа (Fe [82, 83], Co [84, 85], Ni [82, 83]), соединениях цинка (в основном, оксиде [86]) благодаря их неплохой каталитической активности, распространённости и низкой стоимости. Интересны исследования, посвященные свойствам металлов

платиновой группы. В подобных реакциях они показывают высокую активность (каталитическая реакция газификации идет, примерно, в сто раз быстрее некаталитической при температуре около 890 К), но из-за высокой стоимости использование их в промышленных масштабах невозможно [87]. Показана эффективность никелевого катализатора в сочетании с никель-цинковым сорбентом для улучшения выхода получаемого синтез-газа [88]. Интересно, что добавление в эту смесь диоксида титана позволяет увеличить выход водорода почти в два раза [89].

На активность катализаторов на основе переходных металлов влияют следующие факторы:

- Добавление промоторов - положительно влияет на каталитическую активность, способность к восстановлению металлов, способность к регенерации отработанных катализаторов и устойчивость к дезактивации катализатора;
- Носитель, который обеспечивает получение матрицы с высокой удельной поверхностью, хорошей прочностью и устойчивостью к закоксовыванию и спеканию;
- Оптимизация методов приготовления позволяет синтезировать катализаторы с более мелкими наночастицами металла, более высокой дисперсностью и более сильным взаимодействием металла с носителем [90].

Катализаторы на основе никеля привлекают наибольший интерес из-за их высокой активности, низкой стоимости и легкой регенерации. При каталитической углекислотной газификации катализаторы на основе никеля способствуют активации связи С–Н и С–С в органических составляющих биомассы, что благоприятно влияет на выход целевого продукта [58].

В большинстве работ газификация, катализируемая соединениями никеля и кобальта показывает большую эффективность по сравнению с соединениями железа. Сравнение каталитического эффекта оксида железа, металлического никеля, оксида цинка в диапазоне температур 550–800 °С в реакции газификации активированного угля диоксидом углерода показывает, что наиболее активным является катализатор на основе никеля, на втором месте — оксид цинка. В то же

время оксид железа не только демонстрирует наименьшую активность, но и достаточно быстро теряет активность в условиях реакции, предположительно, по причине образования менее активного смешанного оксида Fe_3O_4 [82].

Похожие зависимости наблюдались в случае сравнения каталитической активности соединений переходных металлов триады железа (Fe, Co, Ni) в реакции газификации активированного углеродного материала, полученного из миндальной скорлупы. Соединения никеля и кобальта в этом случае обладают большей каталитической активностью, чем соединения железа. Однако такие катализаторы работают совсем недолго, происходит быстрая их дезактивация, причем попытки регенерации активных центров водородом не увенчались успехом, что связывают с закоксованностью активных центров катализатора [83]. Также была проведена оценка влияния удельной поверхности углеродного материала на эффективность процесса его каталитической конверсии на никелевых и кобальтовых катализаторах: чем больше удельная площадь поверхности исследуемого образца активированного угля, тем выше эффективность его газификации [83].

Исследование углекислотной газификации биомассы на никелевом катализаторе показало через характеризацию *in situ*, что в процессе газификации происходит образование наночастиц Ni^0 и процесс газификации протекает при значительно сниженных температурах порядка 500 °С, а также происходит сокращение времени переработки в 2.5–3 раза в зависимости от температуры [85]. В отличие от предыдущей работы, где никелевый прекурсор наносили непосредственно на газифицируемый материал, в работе [91] готовили образцы $\text{Ni}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$, которые показали высокую активность в удалении смолы [91].

Использование катализаторов на основе никеля может способствовать снижению концентрации смолы и образованию синтез-газа (особенно CO) в результате реакции сухого риформинга, что подтвердили исследования в работе [92]. Углекислотную газификацию слоновой травы проводили в присутствии катализатора Ni/майенит (минерал состава $\text{Ca}_{12}\text{Al}_4\text{O}_{33}$), при этом наблюдалось

снижение концентрации смолы с 1,77 до 0,13 г*нм⁻³, что сопровождалось значительным увеличением выхода H₂ и CO до 168 и 71 об.% соответственно.

Tursunov O. et al. [93] исследовали каталитическую и некаталитическую углекислотную газификацию биомассы - мискантуса гигантского в присутствии катализаторов Ni/Al₂O₃-SiO₂ и Ni/Al₂O₃-SiO₂ с промотором K₂O. Использование Ni/Al₂O₃-SiO₂ в качестве катализатора приводило к наиболее высокой скорости газификации биомассы в газообразные продукты со значительно повышенным содержанием H₂ и CO. Тогда как, катализатор Ni/Al₂O₃-SiO₂ промотированный K₂O не катализировал процесс газификации. Однако оба катализатора заметно снижают содержание метана в полученном газе.

P. Prasertcharoensuk et al. [94] установили, что при углекислотной газификации древесных отходов с добавлением катализатора на основе Ni концентрация H₂ изменяется незначительно, однако выход смолы снижается до 1/2–1/3.

Исследование каталитической газификации лигнина и целлюлозы на основе пористого никелевого катализатора с целью получения богатой по водороду газовой смеси показало, что использование данного катализатора позволяет снизить температуру, при которой происходит активное выделение водорода, на 50 °C [95]. В этой же работе получены довольно интересные данные, что при газификации целлюлозы происходит обогащение газовой смеси по кислороду, который впоследствии используется в ходе газификации, причем эффективность газификации углерода составляет до 70 % [95], что в совокупности говорит о перспективности процесса совместной газификации лигнина и целлюлозы, что также технологически может оказаться выгодным, поскольку эти компоненты встречаются в растениях совместно. Аналогичные результаты описаны и в работе [96], причем небольшое количество лигнина по сравнению с количеством целлюлозы стимулирует процесс газификации на никелевых активных центрах.

Каталитическая активность оксидов индия (III), цинка и железа (III) в реакции газификации битумного угля диоксидом углерода в ИК печи уменьшается в следующем ряду: In₂O₃ > ZnO > Fe₂O₃ [97]. Сравнение влияния оксидов металлов

на протекание реакции риформинга продуктов газификации бытовых отходов показывает следующую закономерность изменения активности: $\text{MgO} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{ZnO} > \text{CaO}$ [88].

В работе [67] исследовали также и процессы переработки целлюлозы в воде при повышенных температуре и давлении: в процессе никель-катализируемого превращения целлюлозы в водорастворимые продукты и масло, немаловажную роль играет щелочная среда, что по-видимому, связано с кислотно-основным катализом гидролиза, в результате которого происходит расщепление гликозидных связей; причем катионы щелочных металлов играют роль в последующем ингибировании превращения масла в уголь и газообразные продукты, в то же время соединения никеля и щелочного металла, наоборот, способствуют газификации водорастворимых продуктов гидролиза, а никелевые центры — последующей реакции гидрирования углекислого газа до метана [67].

Каталитический пиролиз шелухи индийского риса проводился на катализаторах SnCl_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и MoS_2 . Было показано увеличение выхода пиролизных масел на катализаторе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и уменьшение их на остальных образцах, наибольший выход газообразных продуктов при этом наблюдался для дисульфида молибдена, а наименьший — для катализатора SnCl_2 : для всех исследованных образцов получено соотношение $\text{H}_2/\text{CO} \approx 2$ [98]. Показано, что выход CO в составе пиролизного газа при каталитическом пиролизе почти линейно увеличивается с повышением содержания катализатора в исследованном интервале 1–2 масс. % [98].

Углекислотная газификация угля, полученного из лиственной и хвойной древесины и лигнита Монтана исследовали при введении солей щелочных, щелочноземельных и переходных металлов в работе [99]. Реакционная способность древесного угля по мнению авторов связана преимущественно с содержанием неорганических веществ в образце. Карбонаты натрия и калия оказались одинаково эффективными катализаторами газификации, и, в отличие от солей переходных металлов, сохраняли неплохую активность в течение всего

процесса газификации, а для переходных металлов скорость реакции падала весьма быстро [99].

Исследование каталитического действия неблагородных металлов Ni, Cu, Zn на носителе MgO в процессе каталитической газификации биомассы листьев масличной пальмы в сверхкритической воде с получением водорода показало, что все три варианта катализатора обладают некоторой активностью в процессе газификации, однако наибольший выход водорода наблюдался при использовании катализатора ZnO/MgO, а в целом исследованные системы по каталитической активности образуют ряд Ni/MgO > Cu/MgO > ZnO/MgO, однако по выходу водорода зависимость была обратная [100]. Стоит отметить, что площади поверхности образцов в этом случае менялись в той же последовательности, что и селективность.

Термодинамические симуляции процесса газификации биомассы демонстрируют, что такие элементы как кальций, кремний, алюминий, фосфор и титан представлены в условиях процесса исключительно нелетучими соединениями, а такие элементы как цинк, ртуть и кадмий — в составе исключительно в летучем атомарном состоянии [80]. В случае симуляции реактора со сжиженным слоем в конденсированной фазе оказываются также и медь, железо, хром, марганец, полулетучими оказались калий, серебро, натрий и бор [80]. Помимо прочего, летучесть связана с подвижностью активных центров, что может приводить к некоторым различиям в каталитической активности. Описано также, что при проведении процесса газификации на никелевом нанесенном катализаторе Ni/SiO₂ происходит образование фосфидов никеля на поверхности, что подтверждается данными рентгенофазового анализа [101].

Каталитические свойства оксидов висмута в процессе газификации в жидкостном петлевом процессе описано в работе [102], причем лучшими каталитическими свойствами обладают системы, содержащие свыше 30 процентов оксида висмута [102]: оксид висмута (III) использовали как кислородный носитель.

1.4.2. Газификация, катализируемая би- и полиметаллическими системами

Исследование кинетики каталитической паровой газификации биомассы показало, что в случае применения никелевого катализатора наблюдается заметное снижение кажущейся энергии активации примерно в 10 раз по сравнению с кинетикой некаталитического процесса [103]. В этой же работе рассматривали биметаллические системы Pt-Ni, Ru-Ni, Rh-Ni, Re-Ni, и была обнаружена закономерность, что понижает кажущуюся энергию активации только система Pt-Ni, однако эффективность этого значительно ниже, чем при использовании монометаллического никелевого катализатора, а системы Rh-Ni, Re-Ni меняют энергию активации незначительно, а образец Ru-Ni показал даже увеличение энергии активации примерно на треть [103]: тем не менее, суммарный выход газообразных продуктов примерно постоянен для рассмотренных систем.

Процесс паровой конверсии угля в присутствии композитного железно-натриевого ($\text{FeCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$) катализатора ускоряется в два раза по сравнению с образцом без катализатора, при этом аррениусовская энергия активации падает на 30–40 % [104]. Такой композитный катализатор активнее, чем индивидуальный железный катализатор или катализатор, содержащий только соли щелочных металлов. Синергический эффект авторы объясняют тем, что натрийсодержащий компонент позволяет легче передвигаться железному активному центру и тем самым облегчать установление контакта с поверхностью угля. Похожее исследование биметаллического натрий-железного оксидного катализатора, полученного из гидрата нитрата железа(III) и карбоната натрия, в процессе паровой газификации угля показало, что биметаллический образец показал лучшую каталитическую активность, чем монометаллические образцы оксидов железа и натрия, причем механистические изыскания показали, что совместное присутствие данных компонентов подавляет рост кристаллитов карбоната натрия и его испарение при высоких температурах, что говорит о явном синергетическом эффекте совместного присутствия фаз; в то же время присутствие соединений

натрия провоцирует восстановление фазы гематита (оксида железа (III) до α -Fe), что способствует более высокодисперсному распределению железа на поверхности образца угля.

Анализ влияния катализатора на основе никеля, нанесенного на магниевый шлак, на процесс риформинга газообразных продуктов пиролиза целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина, показал, что в случае никелевого катализатора на подложке из магниевого шлака наблюдается более глубокая газификация и, соответственно, уменьшение количества остаточной смолы, по сравнению с традиционным катализатором Ni/g-Al₂O₃ [105]. Однако улучшение каталитических свойств в этом случае не столь велико. Авторы также отмечают, что наиболее активными фазами является металлический никель на поверхности катализатора и никелево-железный сплав. Интересно отметить, что катализатор NiO/CaO исследован в аспекте применения в каталитическом риформинге продуктов газификации полиуретановых отходов для получения синтез-газа, обогащенного водородом, причем реакция протекает достаточно активно уже при температуре 800 °C [106].

Никель-кобальтовый биметаллический катализатор изучали в реакции получения водорода из опилок, в качестве носителя использовали промотированный оксидом лантана оксид алюминия, и была показана высокая эффективность в удалении смол в модельной реакции [107].

Железо-кобальтовые биметаллические системы были исследованы в реакции газификации угля, полученного из биомассы: предполагается, что активная фаза в этом случае представлена фазой NiFe₂O₄, а максимальная эффективность процесса газификации наблюдалась при соотношении количества кислородного носителя к количеству угля на уровне 30 % [108]. Предполагаемая схема диффузионного переноса кислорода кристаллической решетки в ходе каталитической реакции приведена на рисунке 1.4.

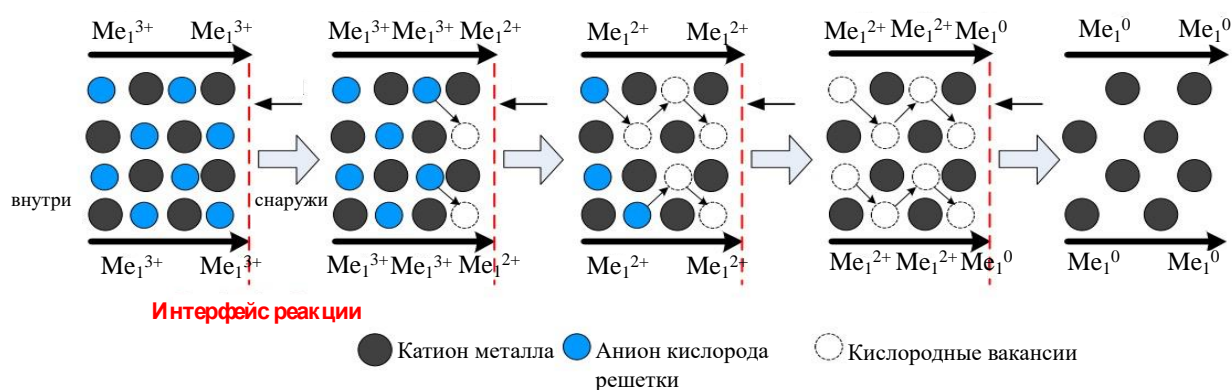


Рисунок 1.4. Диффузионный маршрут переноса кислорода кристаллической решетки в ходе процесса [108].

Железо-никелевый катализатор на основе углеродных нановолокон и пористого углерода исследовали в процессах пиролиза и газификации биомассы: было показано, что биметаллический катализатор на основе наночастиц сплава состава $\text{Fe}_{0.64}\text{Ni}_{0.36}$ показывает оптимальное поведение в каталитическом процессе ввиду высокой активности и стабильности, а также высокой дисперсности: он превосходит по своим характеристикам монометаллические образцы сравнения [109]. В аналогичной работе сравнивали отложение смол при использовании такого же катализатора: показано, что активность в аспекте уменьшения количества образуемых смол образует следующий ряд: $\text{Ni} > \text{Fe-Ni} > \text{Fe}$, а состав смолы отличается таким образом, что для катализатора Fe и Fe-Ni наблюдается преобладание легких конденсированных полиароматических соединений из 2–3 циклов, а на втором месте находятся гетероциклические ароматические соединения; в случае же никелевого катализатора ситуация обратная, преобладает гетероциклическая ароматика, и только на втором месте легкие полиароматические соединения [110]. При этом также происходит рост выхода CO, и общий выход синтез-газа до 0.9 л из 1 г сырья [110].

Би- и триметаллические системы на основе Fe/CaO с добавками CeO_2 и ZrO_2 исследованы в процессе паровой конверсии лигнина с целью увеличения выхода водорода. Выявлена корреляция между конверсией лигнина и составом

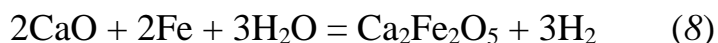
катализатора: $\text{Zr-Fe/CaO} > 5\text{Fe/CaO} > \text{Ce-Fe/CaO}$. Также образец, промотированный оксидом циркония, показал наибольшую стабильность [111].

Осуществлялись попытки применения трехмерных макро- и мезопористых упорядоченных твердых растворов состава $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.1}\text{M}_{0.1}$, где $\text{M} = \text{Gd}, \text{Pr}, \text{La}$ в качестве носителя никелевого катализатора для реакции парового риформинга толуола как модельного соединения смол, причем допированный празеодимом катализатор демонстрировал наибольшую каталитическую активность по конверсии толуола, однако распределение газообразных продуктов практически не менялось по сравнению с образцом $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}$ [112].

Исследовалось влияние допированного железом оливина на удаление смол при газификации (что, соответственно повышает суммарную эффективность газификации) на пилотной установке: показаны неплохие результаты в плане устойчивости образцов в потоке: заметное снижение содержания железа на поверхности образцов отмечается только в течение первого часа эксплуатации, а после — замедляется [113].

Оксидные носители — $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ — исследовали в реакции химической петлевой газификации биомассы в присутствии воды для получения обогащенного водородом синтез-газа, при этом варьировали соотношение кальция и железа [114]. Показано, что паровое окисление восстановленных оксидных носителей приводит к значительному увеличению выхода водорода за счет реакции взаимодействия пара и оксидного носителя. Также обнаружено, что при использовании оксидов кальция и железа их оптимальное соотношение составляет 1:1 ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) в аспекте получения наибольшего выхода водорода, причем высокий выход достигался за счет реокисления центров Fe^0 водяным паром [114]. В случае же применения соотношения $\text{Ce/Fe} = 1:2$ получалось соединение CaFe_2O_4 , подверженное восстановлению до CaFe_3O_5 и реокислению до Fe_3O_4 (реокисление не происходит до оксида железа (III) в связи с термодинамическим запретом при температуре 800 °C) [114]. Помимо этого, авторам рассматриваемой работы [114] удалось показать, что при проведении нескольких циклов происходит дезактивация катализатора за счет разрушения биметаллической системы с образованием соединений кремния.

Авторами работы была предложена схема механизма процесса (уравнения 6–8), неплохо описывающая причины повышенного выхода водорода [114]:



Биметаллический оксидный никель-кальциевый катализатор Ni-CaO, промотированный Co, Fe, Cu и Zn, изучали на предмет активности в процессе получения синтез-газа при газификации твердых отходов [115]. Получена закономерность активности биметаллического катализатора от состава по отношению к выходу водорода и эффективности удаления смолы: Ni-Co > Ni-Cu > Ni-Fe > Ni-Zn [115].

Железо-медный смешанный оксид использовали в качестве оксидного носителя: в случае, когда в составе преобладала медь, наблюдалась лучшая скорость восстановления и стабильность в потоке, а в случае, когда в составе преобладало железо, наблюдалась меньшая скорость восстановления, однако их стабильность зависела от использованного носителя: одни из лучших результатов показывала система с диоксидом титана, что авторы приписывают образованию фазы титаната железа [116]. В то же время избыточное количество оксида железа (III) оказывает отрицательный эффект на долгосрочную стабильность; в процессе данный оксид подвергается восстановлению и последующему окислению, что согласуется с данными других работ [116].

Биметаллические оксидные носители состава CaFe_2O_4 , CaMn_2O_4 , BaFe_2O_4 и BaMn_2O_4 исследовали в процессе газификации лигнина [117]. Основными выводами из этой работы является влияние соотношения количества оксидного носителя к количеству лигнина, причем показано, что соотношение 5:1 оказывается более удачным, чем соотношение 5:2, а также, что выход CO оказывается высоким при газификации диоксидом углерода в присутствии оксидного носителя [117]. Показано также, что наибольший выход синтез-газа наблюдается на катализаторе BaFe_2O_4 , причем выход оказывается выше по сравнению с другими системами примерно на 20 % [117].

Другое, более широкое, исследование биметаллических систем Fe-M, где M = Ba, Ca, Cu, Ni и Co на подложке из оксида алюминия проведено в процессе газификации угля: показано, что наибольший выход водорода наблюдается на системе Fe₂O₃-CuO/Al₂O₃, а наибольший выход CO на системе Fe₂O₃-NiO/Al₂O₃ [118]. В этом случае предполагаемый механизм для железо-никелевой оксидной системы, основанный на дифракционных данных, описывается уравнениями 9–12.



Другая работа, посвящена сравнению двух биметаллических катализаторов Fe-Cu и Fe-Ca, нанесенных на оксид алюминия в качестве кислородного носителя, в процессе газификации биомассы. Показано, что образец Fe-Ca демонстрировал большую селективность по CO, чем образец Fe-Cu, который не демонстрировал тенденцию к агломерации, в отличие от образца сравнения нанесенного CuO, при этом селективность по CO оказывалась тем больше, чем меньше меди было введено в состав исследованных образцов [119].

Медно-никелевые системы также неплохо показывают себя в процессе газификации стеблей хлопка, будучи нанесенными на оливин в качестве подложки [120]. Особый синергизм наблюдался в случае соотношения Cu/Ni = 3:2, в этом случае наблюдался наибольший выход газа и конверсия углерода, что связано с участием кислорода решетки на 65 % от теоретически возможного [120].

1.5. Каталитическая углекислотная газификация лигнина

Более узкое рассмотрение процессов переработки лигнина показывает, что существует несколько типов процессов по природе агента, при помощи которого происходит переработка. Первый тип — переработка с использованием окислителя (кислород, перекись водорода, карбоновые перкислоты, воздух), в этом случае используются металлоорганические катализаторы, а также иногда органические

катализаторы, не содержащие металлы, кислоты и основания, соли металлов. Второй тип — переработка с использованием нейтрального агента: в этом типе представлены кислотные (минеральные кислоты, кислоты Льюиса и ионные жидкости) и основные (NaOH, KOH, органические основания) катализируемые процессы: деполимеризация, жидкофазный риформинг (металлы VIII группы, их сплавы), пиролиз (применяется как процесс без катализатора, либо каталитический процесс на цеолитах), и газификация (некаталитический процесс, каталитический процесс на благородных или на неблагородных металлах). Третий тип — переработка с помощью восстановителя — объединяют под названием гидропроцессинга (применяют катализаторы на основе металлов платиновой группы, металлов триады железа, Mo- и W-содержащие катализаторы, бифункциональные и биметаллические катализаторы) [11].

К настоящему времени разработано несколько основных процессов, в ходе которых происходит деполимеризация лигнина. Гидрогенолиз является одним из такого рода процессов, по своей природе он является разновидностью пиролиза, и позволяет проводить фрагментацию макромолекул лигнина, при этом не происходит сжигание материала до углекислого газа [121]. Этот процесс также описывается в терминах гидрокрекинга. Процесс гидрогенолиза, как правило, направлен на получение мономерных фенольных производных лигнина, однако процесс в целом имеет низкую эффективность и высокую стоимость, поскольку обычно использует катализаторы на основе благородных металлов (Ru, Pd, Pt) [122], иногда используются системы на основе переходных металлов первого ряда, либо комбинации переходный металл — благородный металл [121] (рисунок 1.5).

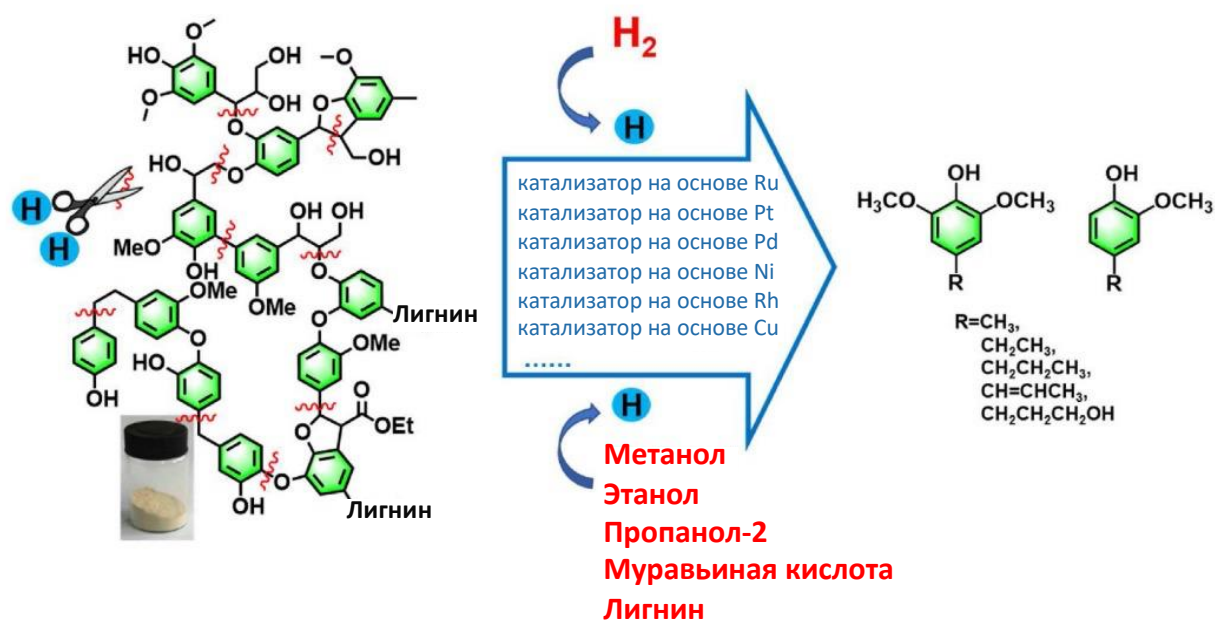


Рисунок 1.5. Схема процесса восстановительной деполимеризации лигнина до ароматических мономеров [123]: источником водорода выступает либо молекулярный водород, либо доноры протонов.

Продукты окисления лигнина, как правило, имеют более сложное строение и большее количество функциональных групп в составе. В качестве окислителя может использоваться молекулярный кислород, однако в этом случае встает проблема глубокого окисления, что отрицательно сказывается на выход желаемых продуктов [124].

Подобно пиролизу, газификация проводится обычно в бескислородной среде, однако основные научные разработки в этом случае сосредоточены на получении газообразных продуктов, в том числе водорода и монооксида углерода. Наряду с метаном эти газы являются горючими и таким образом можно говорить о достижении некоторого оптимума в извлечении энергии: продукты газификации в этом случае имеют большую калорийность, чем продукты пиролиза и сжигания [125].

Газификация лигнина приводит к образованию синтез-газа, представляющего собой смесь монооксида углерода и водорода [10,126,127]. Анализ газовых смесей при газификации биомассы отходов различных растений показывает некоторые различия в выходах CO, однако различия наблюдаются на

уровне порядка 5 об. %, что может с некоторой долей вероятности попадать в предел ошибки измерений, при этом наблюдается снижение выхода СО при повышении температуры [128]. Кинетика процесса газификации описывается обычно уравнениями для реакции нулевого порядка, причем сравнение кинетических параметров процесса газификации угля из лигнина, полученного в SEW-процессе, с помощью CO_2 по сравнению с паровой конверсией демонстрирует как большие энергии активации для разных видов лигнина, так и меньшие кажущиеся предэкспоненциальные множители [129].

Каталитическая газификация органосольв-лигнина может проводиться на нанесенных на уголь катализаторах, так, например при проведении реакции в сверхкритической воде [130]. В этом случае показана явная зависимость каталитической активности в процессе газификации органосольв-лигнина от природы аниона в составе соли-прекурсора: в присутствии хлорид-анионов каталитическая активность оказывается значительно ниже. При этом активность катионов следующая: $\text{Ru} > \text{Rh} > \text{Pt} > \text{Pd} \approx \text{Ni}$ [131]. При этом рассмотрение состава газовых смесей показывает, что состав образуемого синтез-газа в значительной мере зависит от используемого прекурсора: так была получена селективность по водороду до 30 % для образца RhCl_3/C и до 24 % по СО для образца чистого угля без благородных металлов [131]. Это согласуется с данными работы [10]: катализатор позволяет углубить конверсию смолы за счет крекинга.

Описаны способы переработки лигнина для получения активированных углей, которые, в свою очередь, могут быть использованы для последующего нанесения активной фазы и применения в виде нанесенного катализатора: при этом возможна как физическая активация, так и химическая, в т.ч. процессы проводят с ZnCl_2 , NaOH , KOH , H_3PO_4 [131]. Также возможно, например, получение ванилина [132] и других соединений [28].

Исследование кинетики процесса газификации щелочного лигнина в отсутствие катализатора, на катализаторе — чистом цеолите ZSM-5 и на катализаторе $\text{Cu}/\text{ZSM-5}$ показало, что введение цеолитного катализатора приводит к сдвигу кривых дифференциального термического анализа в сторону более

высоких температур [133]. Авторами работы также отмечается довольно интересная закономерность, что энергия активации минимальна среди исследованного набора образцов именно для лигнина в присутствии ZSM-5, причем наибольшая энергия активации наблюдалась для лигнина в присутствии катализатора Cu/ZSM-5 [133]. Также установлено, что кинетика процесса является многостадийной.

Газификация лигнина и целлюлозы на соосажденных катализаторах CuO-ZnO и Fe₂O₃-Cr₂O₃ протекает достаточно активно, так, на катализаторе CuO-ZnO получили выход водорода 29,6 моль на кг катализатора при газификации лигнина в сверхкритической воде [134]. Предположительный механизм процесса состоит в донировании оксидами металлов активного кислорода, в результате чего происходит разложение органических веществ, а образующиеся в результате восстановления частицы меди способствуют протеканию реакции водяного сдвига и тем самым увеличивают конверсию углерода [134]. В этом случае получается соотношение продуктов CO₂/H₂, близкое к 1:1. В случае катализатора Fe₂O₃-Cr₂O₃ конверсия углерода остается на уровне 35 % [134].

1.5.1. Механизмы каталитической газификации углеродных материалов

Механизм газификации димеров лигнина с β-5 связями исследовали методом DFT: показаны преимущественные маршруты протекания первичного разрыва связей, и, что более интересно в рамках этой работы, последующие реакции мономеров с образованием продуктов CO, фенола и формальдегида [135], однако поскольку реакции протекают при довольно высоких температурах, вероятно дальнейшее разложение формальдегида. Механизм высокотемпературного разложения формальдегида также исследовался в ряде работ, например, [136]: конечными продуктами такого процесса также являются монооксид углерода и водород.

Исследование механизма газификации лигнина в сверхкритической воде на катализаторах на основе железа и его оксидов проводили методом молекулярной

динамики с потенциалом ReaxFF на модельном фрагменте гваяцильного димера [137]. Скорость разложения этого фрагмента оказалась обратно пропорциональна степени окисления железа в оксидах, при этом образовывались горючие газы, причем при проведении каталитического процесса на активных центрах металлического железа происходит увеличение доли водорода по сравнению с оксидными системами; железо в низких степенях окисления способствует образованию CO, а в высоких степенях окисления — CO₂ [137], что могло бы быть связано с окислительной способностью железа в высоких степенях окисления.

Авторы работы [137] из кривых эволюции состава газовой смеси по водороду и воде, сделали вывод об образовании радикалов водорода при окислении водой атомов металлического железа. Оксид железа(II) может принимать дополнительные молекулы в координационную сферу, причем учитывая, что FeO демонстрирует близкую активность в адсорбции гваяцильного димера и его пиролизе по сравнению с металлическим железом, логично предположить, что происходит координация воды и расщепление ее с образованием радикалов водорода, что приводит к образованию молекулярного водорода на поверхности катализатора, а более насыщенные координационно оксиды в более высоких степенях окисления железа не проявляют подобной активности [137]. Образование CO протекает на катализаторах с уменьшением активности в следующей последовательности: FeO > Fe > Fe₃O₄ > Fe₂O₃, однако со временем выход CO на оксиде железа(II) уменьшается, а на координационно насыщенных соединениях — возрастает, что может быть связано с частичным восстановлением оксидов железа [137].

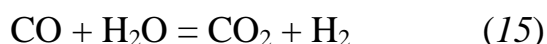
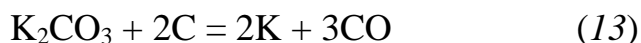
Механизмы пиролиза были также активно исследованы, однако детальный механизм неизвестен ввиду сложности состава и структуры биополимера лигнина, однако основным предполагаемым механизмом разрыва связей в лигнине является радикальный механизм [138].

Попытка выяснения механизма газификации биомассы в сверхкритической воде, показало, что выход водорода увеличивается со временем контакта и температурой, достигая 90% при 700 °C и времени реакции 30 мин при проведении

процесса в ампуле, при этом образовывался преимущественно водород и уголь [139]. Изучение механизма реакции показало, что стебель сои разлагается на целлюлозу, гемицеллюлозу и лигнин; затем целлюлоза и гемицеллюлоза превращаются в сахара, а затем в газ; а лигнин разлагается на мономеры, далее протекает реакция удаления метокси-группы и образуются газы и фенолы; фенолы трудно разлагаются по сравнению с целлюлозой и гемицеллюлозой, и легко образуют биоуголь [139].

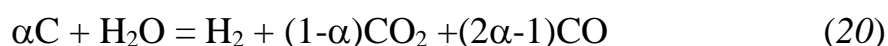
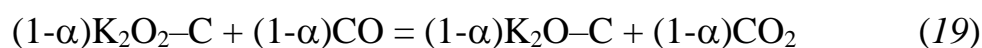
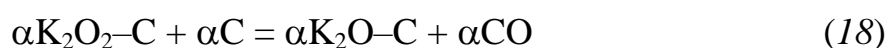
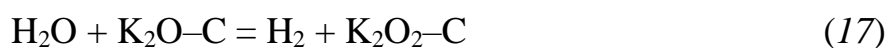
Еще одна работа, посвященная газификации лигнина в сверхкритической воде, с помощью метода молекулярной динамики, потенциала ReaxFF, показывает, что в первую очередь происходит разрыв связей C–O–C, затем происходит расщепление связей C–C, и происходит раскрытие бензольных колец [140]. Предложено два маршрута, по которым могут преобразовываться продукты раскрытия кольца и крекинга (C1–C4): образование метана через радикальные частицы CH_x , способные захватывать атом водорода от других частиц, либо образование CO_2 через окисление промежуточных радикалов; возможно также и образование молекулярного водорода: предполагается, что в этом случае водород также образуется по радикальному механизму [140].

В литературе предложены различные варианты механизма каталитического действия калия при паровой газификации углерода. Например, предлагается описывать схему каталитического действия карбоната калия уравнениями (13–16) [81, 141]. Однако такой вариант механизма подвергается серьезному сомнению, поскольку образование атомарного калия термодинамически разрешено при температурах свыше $827\text{ }^\circ\text{C}$ [140].



С другой стороны, описывается редокс механизм процесса, катализируемого соединениями калия (уравнения 17–20), суммарное уравнение процесса в этом случае будет иметь вид (13) [79, 142]. В этом случае, по сообщению авторов [79],

имеет место согласованность с реальным экспериментом в том аспекте, что в реакционной смеси присутствует некоторое количество углекислого газа, что не описывается приведенной выше схемой механизма. Интересное наблюдение приведено в работе [139], где на примере переработки испанского угля в процессе газификации сухим воздухом применяли ацетат и карбонат калия. При этом обнаружили, что в атмосфере азота при 600 °С происходит разложение ацетата калия до соответствующего карбоната, и далее происходит реакция, катализируемая карбонатом калия [80]. В то же время хлорид калия ингибирует процесс газификации и повышает выход угля [135], что может быть связано с рекомбинацией продуктов разложения в процессе пиролиза [140].



Интереснейшее исследование посвящено изучению углекислотной газификации обеззоленного угля, в частности изучению взаимодействий активных центров и углерода газифицируемого материала [141]: схема предложенного механизма взаимодействия в атмосфере азота и в атмосфере углекислого газа приведена на рисунке 1.6. На первой стадии при нагревании в инертной атмосфере СО высвобождается из карбоната калия, однако остается связанным с углеродом поверхности при нагревании. Авторы также отмечают, что при нагревании чистого карбоната калия образование газообразных продуктов не происходило, из чего было сделано логичное предположение, что карбонат-ион через атомы кислорода связан с углеродом поверхности, причем эти связи довольно прочны: за счет их образования ослабляются связи С–О с углеродом карбоната, и поэтому относительно легко отщепляется молекула СО. Далее на второй стадии возможно отщепление еще двух молекул СО, но в этой стадии участвует углерод из газифицируемого материала, результатом такого превращения является, предположительно, некоторый комплекс калия с углеродом поверхности, однако о его составе и структуре авторы не делают никаких предположений: на рисунке 1.6

этот комплекс обозначен как $\sim K$. На этих двух стадиях углекислый газ выступает в качестве ингибитора [141]. На следующей стадии происходит перенос калиевого кластера на нижележащий слой углерода, находящийся на этом этапе ближе к поверхности. Далее происходит окислительный процесс с участием CO_2 и последующим образованием CO . Последующие стадии предполагают испарение калия при нагревании до очень высоких температур, либо образование карбоната калия при охлаждении [141]. Также интересным подтверждающим фактом являются результаты исследования состояния углерода на поверхности методом *in situ* рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии: показано, что при температуре выше $700\text{ }^\circ\text{C}$ карбонат калия уже не существует [141].

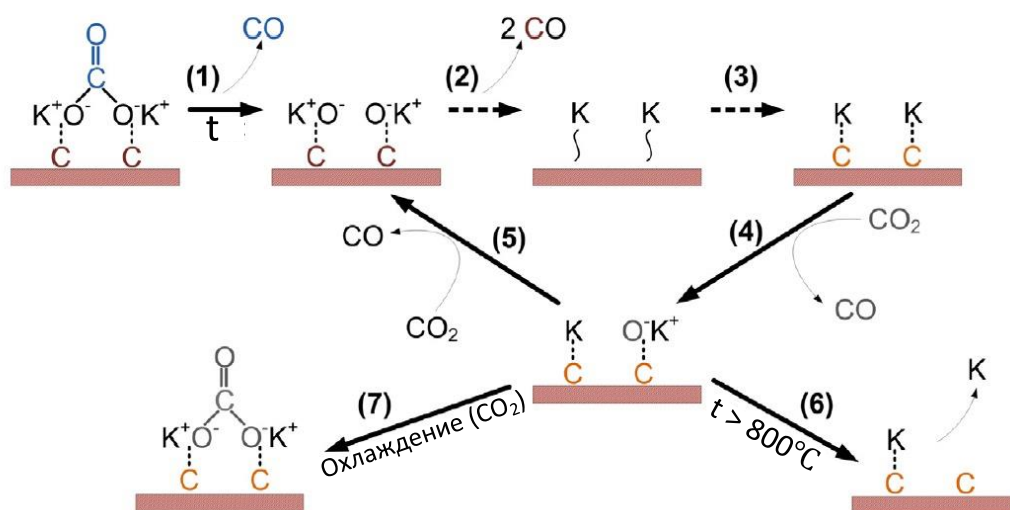


Рисунок 1.6. Схема реакции газификации обеззоленного угля [141].

1.6.Обобщение литературного обзора

Таким образом, очевидно, что механизм газификации биомассы, и, в частности, лигнина, является сложным процессом, и его дальнейшее исследование, в том числе методами квантовохимического моделирования было бы весьма интересно с точки зрения развития применений таких процессов на практике. Показано, что один из наиболее перспективных газифицирующих агентов — углекислый газ — одновременно на начальных стадиях газификации выступает как ингибитор. Способствующие протеканию реакции соли металлов способны также ингибировать процесс на завершающих стадиях процесса газификации. Это говорит о том, что процесс является несколько внутренне противоречивым с точки зрения механизма, однако это дает некоторую надежду на поиск оптимальных параметров его проведения, которые позволят, с одной стороны, минимизировать влияние ингибирующих факторов, и, наоборот, усилить действие катализирующих факторов.

Обобщив литературные данные, были поставлены следующие задачи:

- Синтезировать нанесенные на гидролизный лигнин моно- и биметаллоксидные каталитические системы на основе металлов триады железа;
- Изучить влияние способа приготовления катализатора, а именно способов нанесения металлов на поверхность гидролизного лигнина на каталитическую активность в реакции углекислотной газификации гидролизного лигнина;
- Полученные каталитические системы исследовать с помощью ряда физико-химических методов анализа;
- Исследовать влияние промотирующей добавки калия на активность каталитических систем на основе металлов триады железа.

2. Экспериментальная часть

2.1. Характеристики исходных веществ и аппаратуры

В работе были использованы следующие реактивы:

- нитрат железа (III) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (чистота 99%, ACROS),
- сульфат железа (II) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (чистота 99%, Merck),
- сульфат железа (III) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (чистота 99%, ACROS),
- нитрат кобальта (II) гексагидрат $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (99%, Acros);
- нитрат никеля (II) гексагидрат $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (99%, Fisher Chemical);
- нитрат калия KNO_3 (99+%, Acros);
- пропанол-2 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, (ХЧ, Химмед),
- этанол, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, (ХЧ, Химмед),
- ацетон, CH_3COCH_3 , (ХЧ, Химмед),
- мочевины, (>95%, Химмед),
- лигнин гидролизный (ТУ ВУ 490822905.001-2015, ИООО «ТТК», Республика Беларусь).

В качестве растворителя использовали дистиллированную воду.

Для проведения оценки каталитической активности полученных материалов в реакции углекислотной конверсии использовали следующие газы:

- диоксид углерода (ос.ч. - >99,999% «НИИ КМ»);
- гелий (ос.ч. - >99,999% «НИИ КМ»);
- аргон (ос.ч. - >99,999% «НИИ КМ»).

2.2. Методика приготовления каталитических систем

Для проведения данного исследования лигнин был получен из остатков опытно-промышленного производства фурфурола из древесины дуба и вяза по ТУ ВУ 490822905.001-2015. Гидролиз лигнина в исходном сырье проводили с использованием 2% H_2SO_4 при температуре 110–140 °С. Зольность составила 10,1 % масс. Для проведения углекислотной газификации предварительно формировали фракцию гидролизного лигнина путем измельчения и просеивания на ситах с диаметром сетки 0,25-0,5 мм [158, 159].

Для синтеза катализаторов использовали следующие прекурсоры: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, KNO_3 . Каталитические системы наносили на поверхность гидролизного лигнина методом пропитки по влагоемкости из растворов солей соответствующих металлов. Перед пропиткой гидролизный лигнин сушили в муфельной печи при температуре 100 °С в атмосфере воздуха в течение 6 часов.

Для измерения влагоемкости навеску высушенного гидролизного лигнина массой 3 г помещали в три чашки Петри по 1 г в каждую. Далее, используя пипеточные дозаторы, к каждой навеске по каплям добавляли выбранный растворитель (дистиллированная вода, этанол, ацетон, изопропанол) до полного насыщения растворителем. Затем образцы взвешивали и рассчитывали среднее значение влагоемкости лигнина для каждого растворителя [158, 159].

Массу соли для получения раствора необходимой концентрации рассчитывали по формуле:

$$m = \frac{\omega(\text{Me в образце}) \cdot (m(\text{лигнина}) + m(\text{Me}))}{\omega(\text{Me в соли-прекурсоре})};$$

где $\omega(\text{Me в образце})$ – массовая доля металла в образце, %; $m(\text{лигнина})$ – масса гидролизного лигнина, который входит в состав материала, г.; $m(\text{Me})$ – масса простого вещества металла, который входит в состав соли-прекурсора, г.; $\omega(\text{Me в соли – прекурсоре})$ – массовая доля металла в соли – прекурсоре, %.

Для приготовления растворов необходимую массу соли растворяли в необходимом количестве растворителя, в соответствии с влагоемкостью лигнина.

Затем в стеклянных чашках Петри пропитывали носитель полученным раствором соли при комнатной температуре при перемешивании.

Для исследования состояния активного компонента катализатора в процессе углекислотной конверсии навеску каждого из подготовленных образцов прокаливали при 300 °С в течение 1 часа.

Для исследования влияния концентрации активного компонента в каталитической системе на активность в реакции углекислотной конверсии гидролизного лигнина были подготовлены материалы путем пропитки по вышеописанной методике. Таким образом были подготовлены оксидные катализаторы, содержащие:

- 1, 3, 5, 7 масс. % Fe: $n\text{FeO}_x/\text{лигнин}$, где $n = 1, 3, 5, 7$;
- 1, 3, 5, 7 масс. % Co: $n\text{CoO}_x/\text{лигнин}$, где $n = 1, 3, 5, 7$;
- 1, 3, 5, 7 масс. % Ni: $n\text{NiO}_x/\text{лигнин}$, где $n = 1, 3, 5, 7$.

Для определения оптимального метода нанесения соединений переходного металла на поверхность гидролизного лигнина по выше описанной методике были подготовлены образцы с использованием различных прекурсоров железа: $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. В качестве растворителей использовали дистиллированную воду, этанол, ацетон, изопропанол. Для образца, приготовленного с использованием дистиллированной воды в качестве растворителя, также исследовали влияния количества растворителя на каталитическую активность полученного материала в процессе углекислотной газификации (по влагоемкости и с двухкратным избытком относительно влагоемкости). Массовая доля металла нанесенного на поверхность гидролизного лигнина в рамках данной серии была выбрана постоянной – 5 масс. %. Таким образом были подготовлены следующие образцы: соль-прекурсор, растворитель, из которого происходила пропитка и образца, который используется дальнейшем в работе:

- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, H_2O по влагоемкости: **FN-1H₂O**;
- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, H_2O 2x кратный избыток относительно влагоемкости: **FN-2H₂O**;

- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, изопропанол по влагоемкости: **FN-iPrOH**;
- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, ацетон по влагоемкости: **FN-acetone**;
- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, этанол по влагоемкости: **FN-ethanol**;
- $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, H_2O по влагоемкости: **FS-III**;
- $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; H_2O по влагоемкости: **FS-II**.

Биметаллоксидные каталитические системы были синтезированы методом совместной пропитки по влагоемкости с двухкратным избытком воды из растворов смеси нитрата металла триады железа (5 масс. %) и нитрата калия (1; 0,5; 3 масс. %). Образцы готовили следующим образом: нитрат Fe, Co или Ni полностью растворяли одновременно с нитратом калия в соответствующем влагоемкости количестве воды. Количество гидролизного лигнина (5 г) пропитывали соответствующим количеством раствора соли для получения желаемого содержания K и 5 масс. % Fe. Образцы высушивали при комнатной температуре в течение 12 часов. Также для сравнения каталитической активности нанесенных соединений калия была подготовлена серия образцов с содержанием 0,5, 1, 3 масс. % калия.

Таким образом были приготовлены следующие образцы:

- 0,5; 1; 3 масс. % K + 5 масс. % Fe: **xK-Fe**, x = 0,5; 1; 3;
- 0,5; 1; 3 масс. % K + 5 масс. % Fe: **xK-Co**, x = 0,5; 1; 3;
- 0,5; 1; 3 масс. % K + 5 масс. % Fe: **xK-Ni**, x = 0,5; 1; 3;
- 0,5; 1; 3 масс. % K: **xK**, x = 0,5; 1; 3.

2.3. Физико-химические методы исследования образцов

2.3.1. Низкотемпературная адсорбция азота

Адсорбционные измерения проводили по методу определения поверхности по адсорбции воздуха Клячко-Гурвича. Навеска вещества составляла 100÷200 мг. Удельную поверхность рассчитывали по методу БЭТ, исходя из построенных изотерм адсорбции азота при 77 К.

2.3.2. Элементный анализ

Элементный состав образца исходного гидролизного лигнина исследовали на CHNOS-анализаторе LECO TruSpec Micro CHNS (LECO, США). Масса образца составляла 50 мг.

2.3.3. Методика исследования образцов методом СЭМ-РСМА

Исследование образцов методом сканирующей электронной микроскопии проводили на приборе LEO SUPRA 50 VP с энергодисперсионным детектором Inca Energy 500¹. Для исследования небольшое количество образца (менее 1 мг) наносили на токопроводящий скотч, находящийся на полированных алюминиевых подложках, и помещали в камеру микроскопа. Камеру откачивали до остаточного давления 10⁻⁶ мм рт. ст. После этого образцы подвергались воздействию электронного пучка, энергия первичных электронов составляла 3–10 кэВ, ток менялся в пределах 2–40 пА. Фокусное расстояние электронного пучка варьировалось в диапазоне от 5 до 15 мм. Для оценки распределения элементов было проведено картирование образцов [158, 159].

2.3.4. Термический анализ

Исследования совмещенным методом термогравиметрии-дифференциальной термогравиметрии и дифференциально-термического анализа (ТГ-ДТГ-ДТА) проводили с использованием прибора Derivatograph-C фирмы «МОМ». Образец помещали в тигель из алунда и линейно нагревали на воздухе от

¹ Автор выражает глубокую благодарность к.х.н. Калмыкову К.Б. (МГУ) за помощь в исследовании образцов методом СЭМ

20 до 800 °С со скоростью 10 °/мин. Эталон — α - Al_2O_3 , величина навески составляла 100 мг [158, 159].

2.3.5. Рентгенофазовый анализ

Дифрактограммы образцов были получены на дифрактометре DRON2 с использованием $\text{Cu-K}\alpha$ излучения. Образцы сканировали в диапазоне углов $2\theta = 20\text{--}70^\circ$ со скоростью 1°/мин [158, 159].

Порошковый рентгенофазовый анализ: дифрактограмма была получена на приборе Rigaku IV Ultra с использованием $\text{CuK}\alpha$ излучения. Образцы были исследованы в области $2\theta=5\text{--}50^\circ$ со скоростью 1 градус в минуту.

2.3.6. Просвечивающая электронная микроскопия

Структурные исследования были поведены методом просвечивающей электронной микроскопии на приборе JEM 2100 (JEOL Япония), ускоряющее напряжение – 200 кВ. Образец предварительно разводился в изопропиловом спирте, затем в течение 10 минут обрабатывался ультразвуком. После получения однородной взвеси, раствор капали на медную сеточку с углеродным аморфным покрытием. После высушивания сеточка загружалась в камеру просвечивающего электронного микроскопа [158, 159].

2.4. Методика каталитических экспериментов

Для проведения процесса углекислотной газификации лигнина была собрана проточная каталитическая установка, схема которой представлена на рисунке 2.1. Принцип работы данной установки заключается в следующем: в кварцевый реактор проточного типа, с внутренним диаметром 8 мм, с помощью регуляторов расхода газа Bronkhorst EL-FLOW SELECT F-111B подавали CO_2 при давлении 1 атм и линейном изменении температуры 10 °С в минуту в диапазоне 100–850 °С. Скорость потока CO_2 составляла 30 мл/мин.

Масса загрузки гидролизного лигнина, и гидролизного лигнина с катализатором, составляла 1г, размер частиц 0,25–0,5 мм.

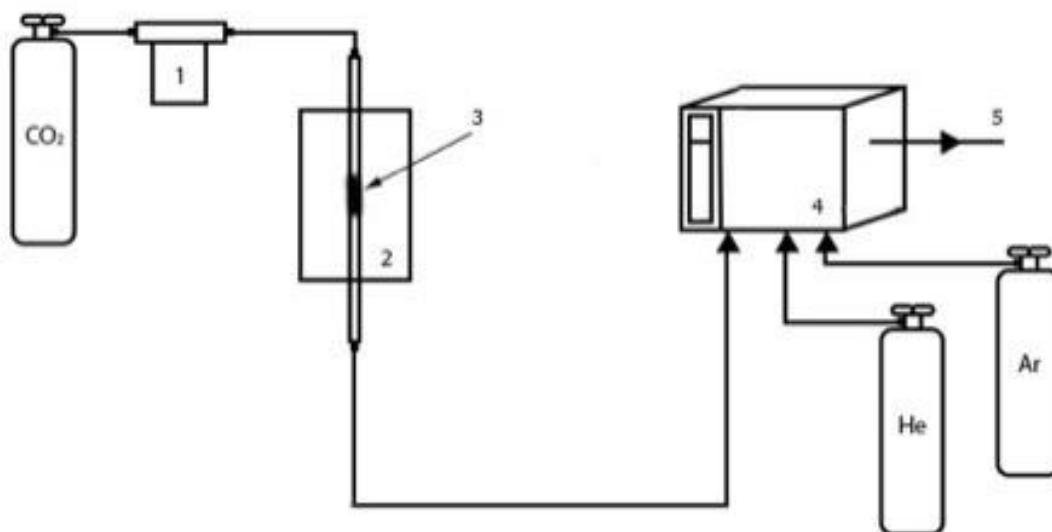
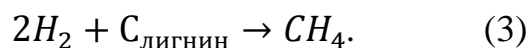
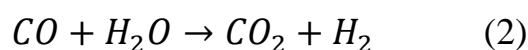
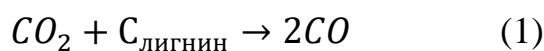


Рисунок 2.1. Схема проточной каталитической установки для газификации углеродных материалов. 1 - регулятор расхода газа Bronkhorst EL-FLOW SELECT F-111B. 2 – печь с реактором, 3 – исследуемый образец, 4 - газовый хроматограф, 5 – сброс.

On-line анализ продуктов реакции осуществляли с помощью газового хроматографа Хроматэк-Кристалл 5000 с детектором по теплопроводности и колонкой М ss316 3м*2мм, Hayesep Q 80/100меш. Температура колонки менялась по следующей программе: 40°C в течение 1,5 мин., подъем до 100°C со скоростью 15 °C/мин.

Эффективность катализатора оценивалась по конверсии углекислого газа в температурном диапазоне от 100 до 850 °C. В реакционной зоне для лигнина протекают следующие реакции:



Конверсию углекислого газа (X_{CO_2}) в ходе испытаний для лигнина рассчитывали по формуле:

$$X_{CO_2} = \frac{0,5 n(CO) + n(CH_4)}{n(CO_2) + 0,5n(CO) - 2n(CH_4)},$$

где $n(CO)$ и $n(CH_4)$ количество CO и CH_4 , полученных в результате реакции, $n(CO_2)$ - количество CO_2 .

Основные параметры процесса газификации для образцов лигнина приведены в таблице 2.1:

Таблица 2.1. Параметры процесса газификации для образцов на основе лигнина

Параметр	Значение
Давление CO ₂	1 бар
Температурная программа	Рост температуры от 25 °С до 850 °С со скоростью 10°/мин
Скорость потока CO ₂	500,9 час ⁻¹
WHSV на 1% масс. металла	353,6 час ⁻¹
WHSV на 3% масс. металла	117,9 час ⁻¹
WHSV на 5% масс. металла	70,7 час ⁻¹
WHSV на 7% масс. металла	50,5 час ⁻¹
Аналитический метод	ГХ для газовых продуктов. SEM-EDX и XRD для анализа твердых остатков.

В ходе работы были проведены дополнительные эксперименты для оценки точности методов оценивания количеств веществ. Для оценки сходимости материального баланса были проведены эксперименты по газификации следующих образцов: Исходный лигнин, 3К-Fe/лигнин, 3К-Co/лигнин, 3К-Ni/лигнин. В ходе этой работы использовали кварцевый реактор с расширением с внутренним диаметром 20 мм; масса загрузки материалов была увеличена, чтобы каждая из загрузок содержала не менее 6 грамм исходного лигнина. Массы соответствующих загрузок представлены в таблице 2.2:

Таблица 2.2. Массы загрузок образцов для проведения оценки сходимости материального баланса.

Материал	Исходный лигнин	3К-Fe/лигнин	3К-Co/лигнин	3К-Ni/лигнин
Масса, г	6,00	8,64	7,95	7,95

Объемная скорость потока CO₂ была увеличена относительно предыдущих экспериментов до 100 мл/мин. Нагревание производили от комнатной температуры до 850°C со скоростью 10 градусов в минуту и далее температуру выдерживали постоянной до исчезновения пика монооксида углерода на хроматограммах. После кварцевого реактора была установлена ловушка для жидких продуктов, количество основных газовых продуктов (монооксид углерода и метан) определяли с помощью газовой хроматографии. Жидкие продукты после каждого эксперимента осушали от воды в эксикаторе с пентаоксидом фосфора и исследовали с помощью CHNS-элементного анализа.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Характеристика исходного гидролизного лигнина

Гидролизный лигнин – побочный продукт деревообрабатывающей промышленности, представляет собой полимер ароматической природы, состоящий из фенилпропановых звеньев.. Выбор гидролизного лигнина как углеродного материала обусловлен, с одной стороны, большим ежегодным производством этого побочного продукта (на некоторых гидролизных производствах его выпуск достигает 70 тыс. тонн в год [1]), поэтому за многие годы деревопереработки накопились миллионы тонн гидролизного лигнина. Ввиду этого актуальным является разработка нового способа его утилизации или переработки в более ценные химические продукты.



Рисунок 3.1. Гидролизный лигнин

С другой стороны, реакция газификации углеродного материала (например, графита) сильно эндотермична (1) и протекает с количественной конверсией только при температурах около 1000 °С: $\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{CO}$, $\Delta H = 176 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (1), тогда как использование лигнина для газификации приводит к значительному снижению температуры процесса.

Основная проблема переработки лигнина заключается в том, что лигнин, обладает высокой устойчивостью к деполимеризации. Как пиролиз лигнина в отсутствие кислорода, так и его термическая конверсия в органических растворителях приводят к образованию высококипящих соединений с высоким содержанием кислорода. Данную проблему может решить процесс углекислотной газификации гидролизного лигнина, в результате которого лигнин практически полностью превращается в синтез-газ при окислительной конверсии или паровой конверсии или преимущественно в CO при сухом риформинге.

Перед проведением процесса углекислотной конверсии, гидролизный лигнин исследовали с помощью физико-химических методов анализа, таких как ТГ-ДТА, РФА, СЭМ-РСМА и другие.

Удельная площадь поверхности по БЭТ исходного гидролизного лигнина составила 163,8 м²/г.

На рисунке 3.2 представлены результаты термического анализа гидролизного лигнина в атмосфере воздуха (а), углекислого газа (б) и гелия.

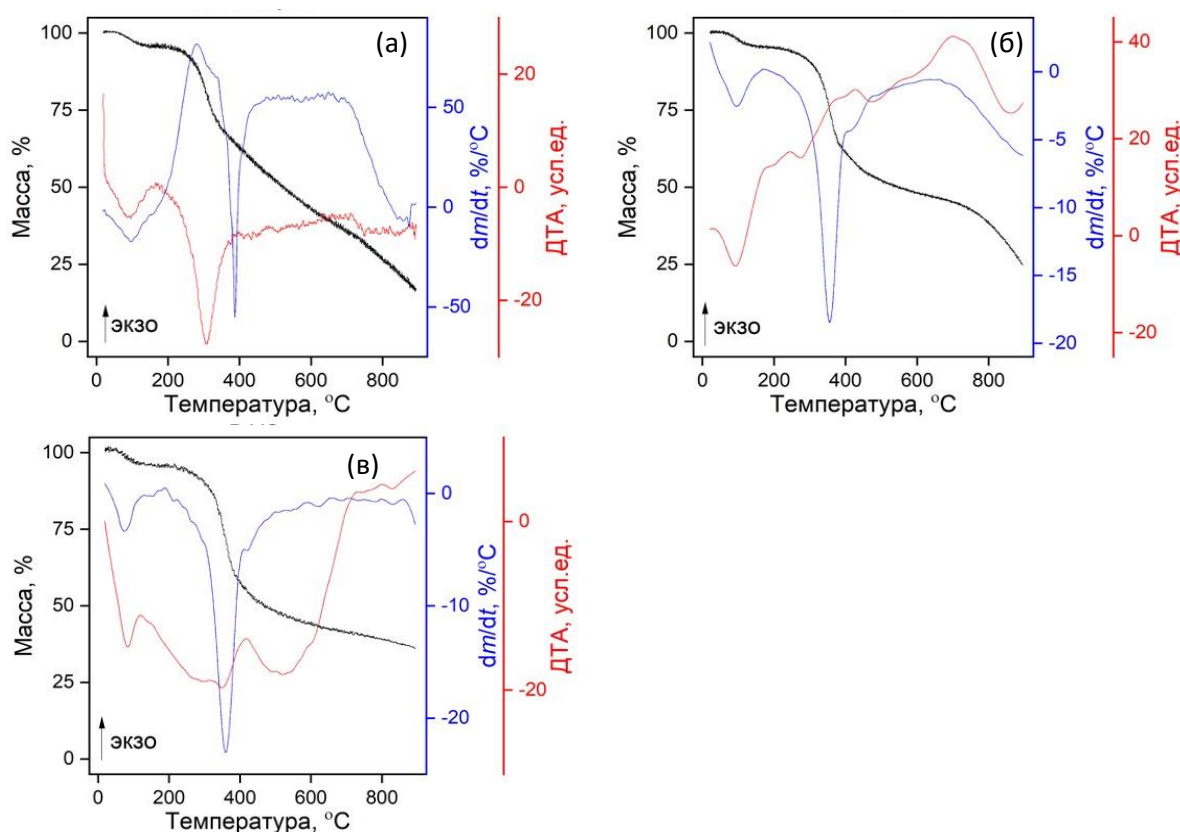


Рисунок 3.2. ТГ-ДТА гидролизного лигнина в атмосфере воздуха (а), CO₂ (б) и гелия (в).

Сравнение дериватограмм показывает, что на всех трех дериватограммах идентичны два этапа: первый этап – при температуре <200 °C наблюдается процесс дегидратации или сушки образца; второй этап – при температуре от 250 до 450 °C наблюдается пиролиз лигнина. На третьем этапе, в потоке воздуха при температуре выше 450 °C начинается процесс горения лигнина, в потоке гелия лигнин разлагается, а в потоке CO₂ начинается процесс взаимодействия лигнина с

газифицирующим реагентом. При этом можно отметить, что ход кривой падения массы после температуры 450 °С для разных сред отличается, в случае горения образца на воздухе падение массы резкое сразу после данной температуры. В случае разложения в среде CO₂ кривая имеет плато с 450 °С до 800 °С, затем начинается процесс углекислотной конверсии с резким падением массы. В случае разложения образца в атмосфере гелия падение кривой массы самое пологое.

Исходный лигнин был исследован методом рентгенофазового анализа, дифрактограмма представлена на рисунке 3.3. Дифрактограмма гидролизного лигнина содержит рефлексы соответствующие углероду (004) на 26,60° (JCPDS card No. 00-026-1080) и кварцу (011) на 26,64° (JCPDS card No. 01-085-1053). Наличие кварца в образцах гидролизного лигнина подтверждается другими исследователями различными физико-химическими методами [151].

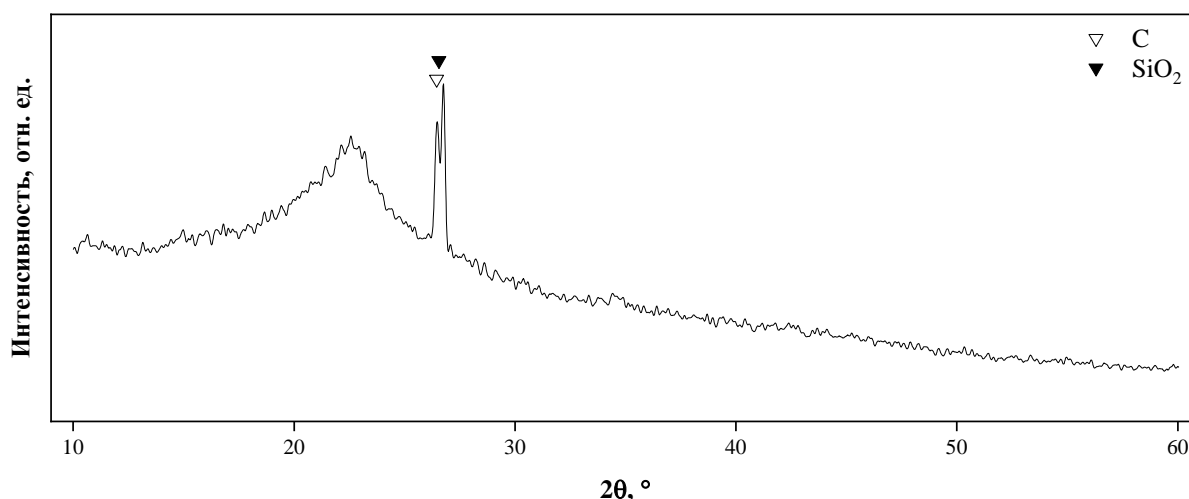


Рисунок 3.3. Дифрактограмма исходного гидролизного лигнина.

Результаты исследования исходного гидролизного лигнина методом сканирующей электронной микроскопии приведены на рисунке 3.4. При исследовании поверхности образца исходного гидролизного лигнина с помощью сканирующей электронной микроскопии, было получено соотношение элементов на поверхности образца, результаты представлены на рисунке 3.4. Основными компонентами гидролизного лигнина являются углерод и кислород, но также наблюдается содержание алюминия, кремния и серы. На обзорной

микрофотографии исходного гидролизного лигнина можно заметить светлые точки, судя по распределению элементов, они соответствуют оксидам кремния и алюминия.

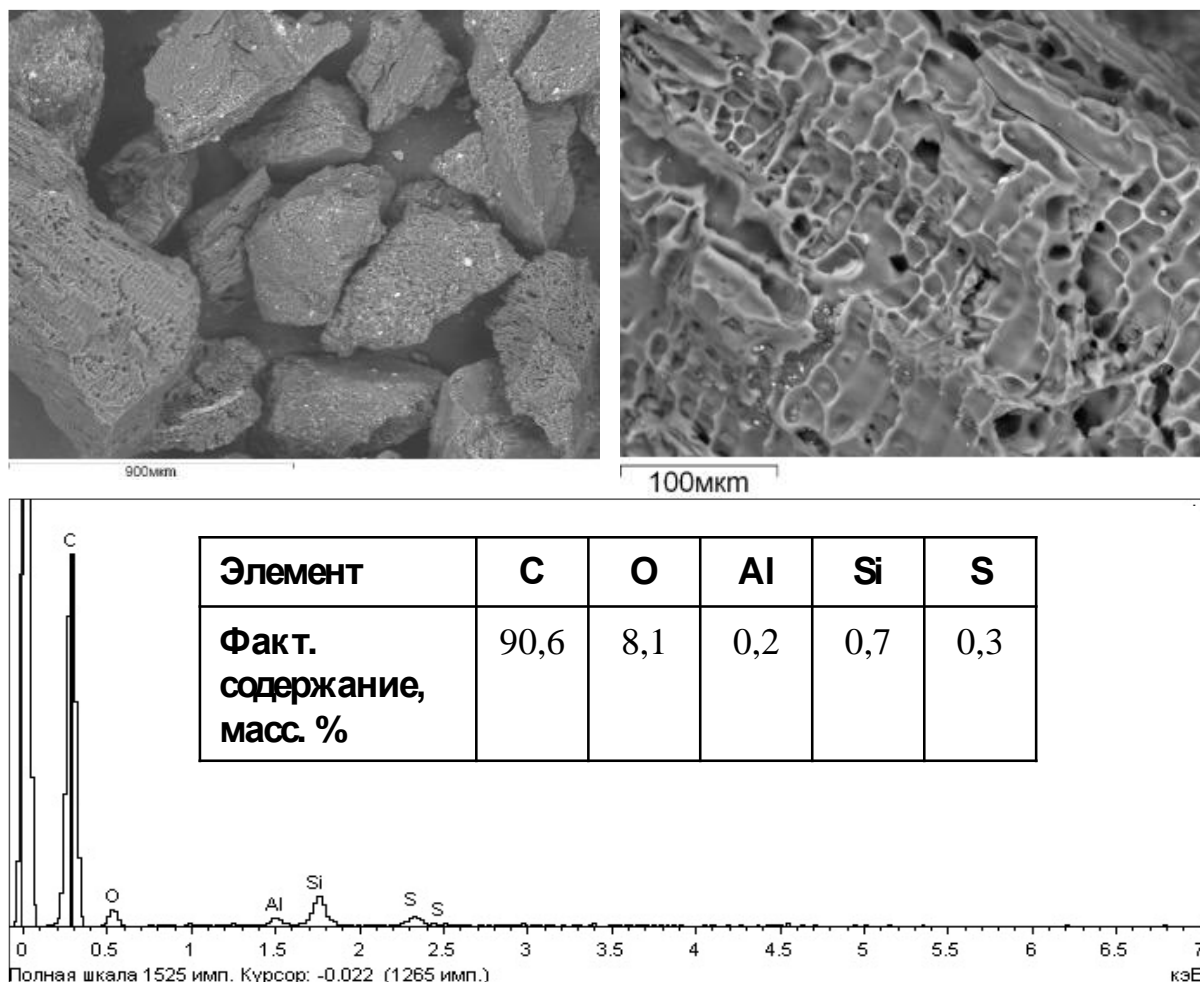


Рисунок 3.4. Микрофотографии поверхности исходного гидролизного лигнина и EDX спектр с распределением элементов по поверхности образца исходного гидролизного лигнина.

Элементный состав гидролизного лигнина также исследовали с помощью CHNOS-анализа, который позволяет определить количество углерода (C), кислорода (O), водорода (H), азота (N) и серы (S) в образце. Результаты анализа представлены в таблице 3.1. Можно обратить внимание, что образец содержит довольно большой процент зольности, обусловленный наличием примесей кремния, алюминия и других элементов в своём составе. Данные по составу, полученные с помощью метода CHNOS-анализа являются более точными,

поскольку это высокоточный аналитический метод позволяющей анализировать состав всей пробы, тогда как EDX анализ является поверхностным методом и часто завышает количества углерода и кислорода.

Таблица 3.1. COHNS-анализ гидролизного лигнина

Элемент	C	O	H	N	S	Зола
Масс. доля, %	52,82	31,91	5,34	0,36	0,18	9,41

3.2. Исследование влияния массовой доли железа, кобальта и никеля на зависимость конверсии углекислого газа от температуры в процессе газификации гидролизного лигнина

Катализаторы на основе щелочных, щелочноземельных и переходных металлов зарекомендовали себя как высокоэффективные каталитические системы углекислотной газификации гидролизного лигнина. На наш взгляд, использование соединений переходных металлов, в частности элементов триады железа, особенно перспективно, в связи с их малой степенью воздействия на экосистему Земли и низкой стоимостью. Кроме того, эти металлы легко извлекаются после газификации и подлежат вторичной переработке.

На первом этапе было исследовано влияние концентрации активного компонента в гидролизном лигнине на скорость углекислотной газификации. Для этого, на гидролизный лигнин наносили нитрат соответствующего металла, из расчета на то, чтобы в конечном образце концентрация активного металла составляла 1, 3, 4, 5, 7 масс. %. Полученные каталитические системы на основе железа, кобальта и никеля были исследованы методами физико-химического анализа и в реакции углекислотной конверсии гидролизного лигнина.

На Рисунке 3.5 представлены данные РФА образца гидролизного лигнина, с введенными легированными оксидами железа, кобальта и никеля (7 масс. %): (а) - после прокаливании в атмосфере CO_2 в течение 1 часа при температуре $300\text{ }^\circ\text{C}$, (б) - остатков образцов гидролизного лигнина, содержащего 7 масс. % железа, кобальта или никеля после процесса углекислотной конверсии.

На дифрактограммах всех образцов присутствуют рефлексы соответствующие углероду (004) при $26,60^\circ$ (JCPDS card No. 00-026-1080) и кварцу (011) при $26,64^\circ$ (JCPDS card No. 01-085-1053), которые соответствуют фазовому составу исходного гидролизного лигнина.

Дифрактограмма образца $7\text{FeO}_x/\text{лигнин}$ после каталитических испытаний содержит рефлексы магнетита на $30,12^\circ$ (112); $35,54^\circ$ (103); $43,12^\circ$ (004); $57,09^\circ$ (321) (JCPDS card No. 01-075-1609).

Дифрактограмма образца $7\text{CoO}_x/\text{лигнин}$ содержит рефлексы оксида кобальта (II) на $36,49^\circ$ и $42,39^\circ$ (111) и (200) соответственно (JCPDS card No. 00-048-01719).

На дифрактограмме (а) образца $7\text{NiO}_x/\text{лигнин}$ после прокаливания в потоке CO_2 при температуре 300°C наблюдается рефлекс, соответствующий соединению $(\text{H}_3\text{O})_2\text{NiO}_2$ – на $13,34^\circ$ (JCPDS card No. 01-078-1252), тогда как на дифрактограмме (б) этого же образца после процесса углекислотной наблюдаются рефлексы, соответствующие оксиду никеля (II): NiO (003) при $37,25^\circ$ и $43,30^\circ$ (JCPDS card No. 00-022-1189) и чистому никелю: ∇ - Ni (111) на $44,6^\circ$ и (200) на $51,91^\circ$ (JCPDS card No. 00-001-1260).

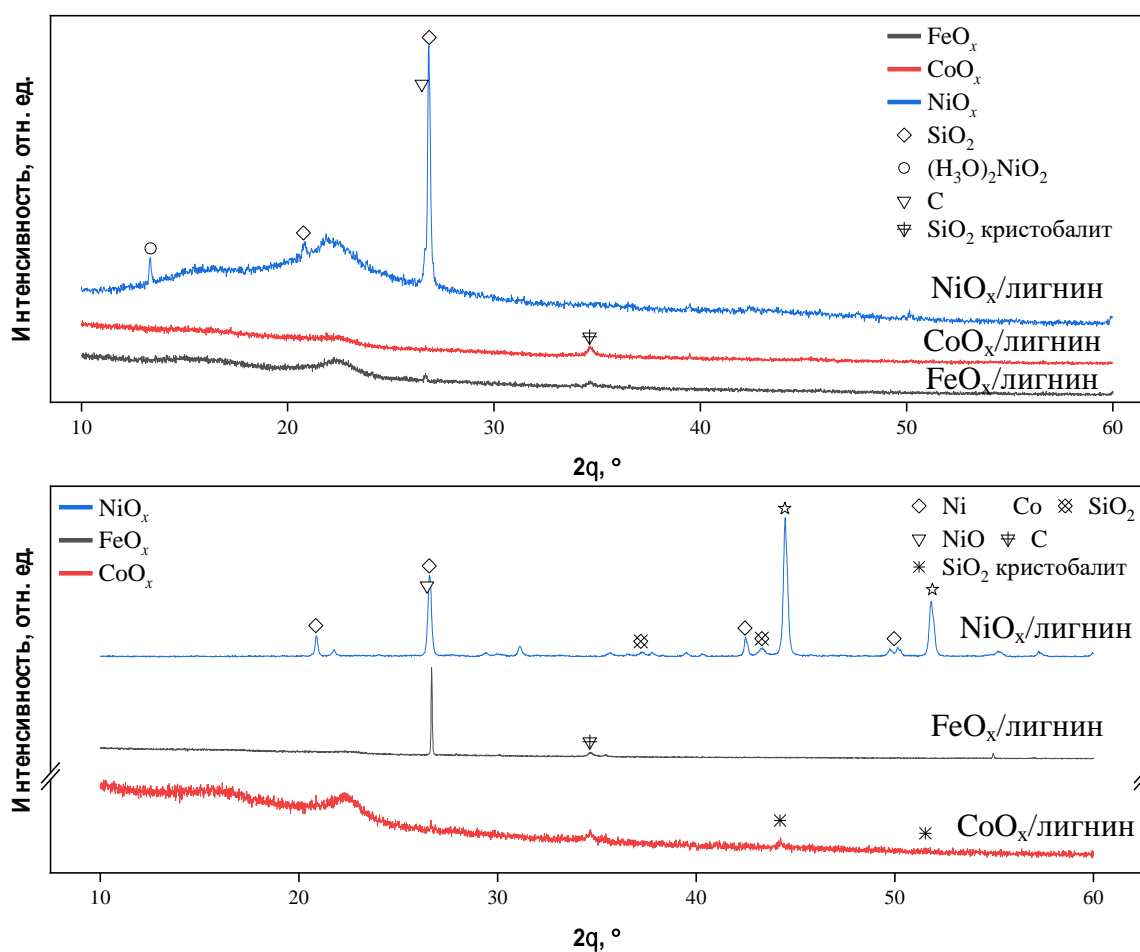


Рисунок 3.5. Дифрактограммы образцов $7\text{FeO}_x/\text{лигнин}$, $7\text{CoO}_x/\text{лигнин}$ и $7\text{NiO}_x/\text{лигнин}$ до (а) и после (б) реакции углекислотной конверсии.

Таким образом по данным РФА выявлено, что в образце $7\text{FeO}_x/\text{лигнин}$ железо находится в виде магнетита, в образце $7\text{CoO}_x/\text{лигнин}$ кобальт существует в

виде оксида кобальта (II), а в образце $7\text{NiO}_x/\text{лигнин}$ никель присутствует как в чистом виде, так и в виде соединений: NiO и $(\text{H}_3\text{O})_2\text{NiO}_2$.

Известно, что в подобном процессе газификации углерода активными центрами являются металлические наночастицы, которые в результате газификации образуют карбиды металлов [143], однако РФА образцов после газификации не показывает наличия рефлексов, относящихся к карбидам никеля. По-видимому, карбиды никеля разлагаются и переходят в оксидную форму при охлаждении системы до комнатной температуры, такое явление наблюдалось ранее при газификации активированного угля [29].

Образцы с массовой долей металла 7% масс. были исследованы сканирующей электронной микроскопией и рентгеноспектральным микроанализом (РСМА), результаты представлены на рис. 3.6. – 3.8. РСМА картирование показало высокую степень дисперсности нанесения металла для образцов $7\text{FeO}_x/\text{лигнин}$ (рис. 3.6.) и $7\text{NiO}_x/\text{лигнин}$ (рис. 3.8.) и среднюю однородность распределения атомов металла для образца $7\text{CoO}_x/\text{лигнин}$ (рис. 3.7.).

По данным РСМА образца $7\text{FeO}_x/\text{лигнин}$ содержание металла по массе составило 6,5% (рис. 3.6в). Близость среднего значения доли железа на поверхности и небольшое СКО (2,17) указывает на однородность распределения железа по поверхности образца. Было выполнено картирование образца $7\text{FeO}_x/\text{лигнин}$ по углероду (Ka1,2) сере (Ka1), железу (Ka1). Картирование показывает отличную однородность нанесения соединений железа по поверхности лигнина.

Массовая доля кобальта в образце $7\text{CoO}_x/\text{лигнин}$ по данным РСМА составила 7,8% (рис. 3.7в), СКО массовой доли кобальта на поверхности составило 4,17, что указывает на неоднородное распределение активного компонента на поверхности гидролизного лигнина, что подтверждает результат картирования данного образца по кобальту. Видно (рис. 3.7 а,б), что оксид кобальта на поверхности лигнина образует крупные агломераты.

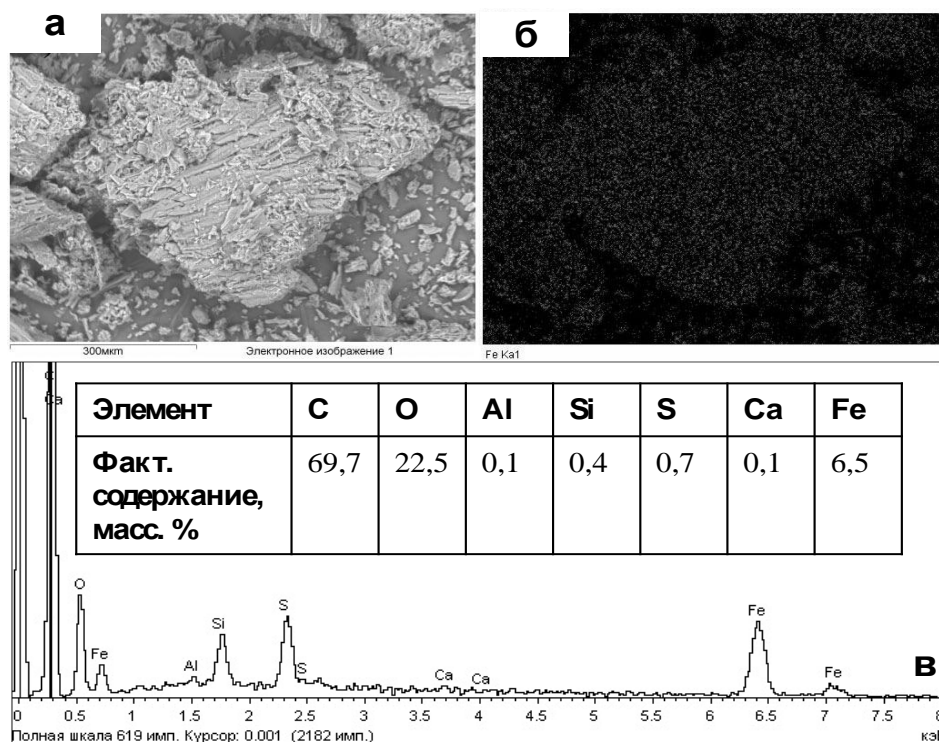


Рисунок 3.6. Результаты СЭМ-РСМА образца 7FeO_x/лигнин: а) общий вид поверхности образца, б) картирование по железу; в) элементный анализ.

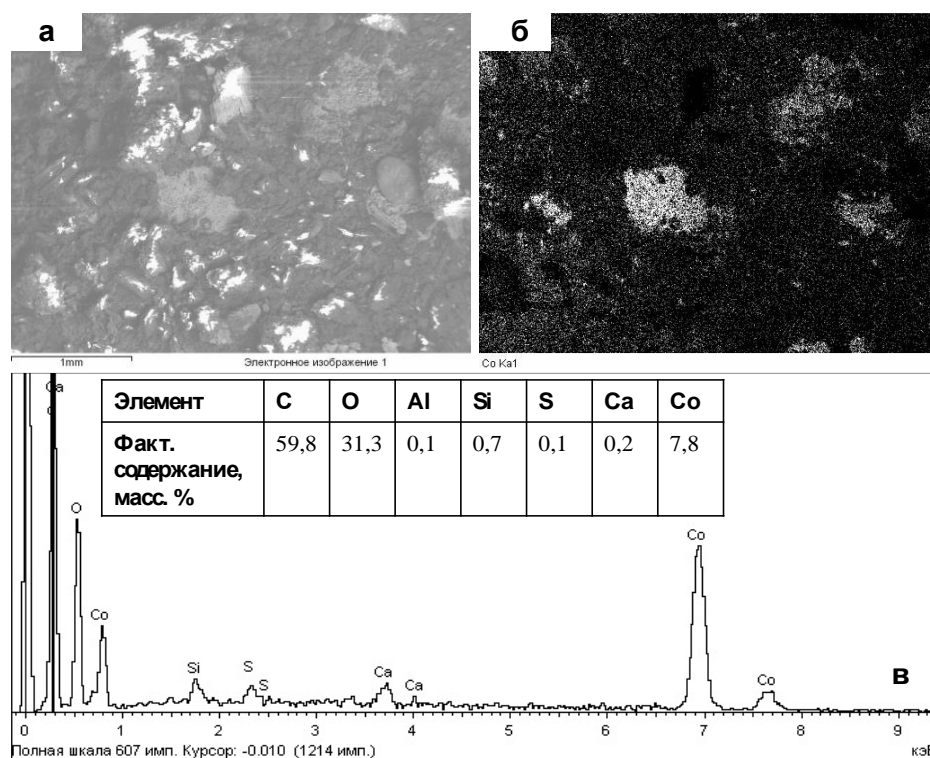


Рисунок 3.7. Результаты СЭМ-РСМА образца 7CoO_x/лигнин: а) общий вид поверхности образца, б) картирование по кобальту; в) элементный анализ.

Для сравнения влияния концентрации активного компонента на равномерность распределения на поверхности гидролизного лигнина, на рис. 3.8. представлены микрофотографии (а) картирование по углероду (Ca1,2)(б) и по

никелю (Ka1)(в) образцов, содержащих 1, 3, 5, 7 масс. % никеля. Судя по картированию, на всех образцах соединения никеля равномерно распределены по поверхности гидролизного лигнина. По данным РСМА (табл. 3.2.) фактическое содержание никеля незначительно отличается от номинального, так для образца 7NiO_x/лигнин содержание металла по массе составило 6,9%. Близость среднего значения доли никеля на поверхности и небольшое СКО (1,92) указывает на однородность распределения никеля по поверхности лигнина и незначительное отклонение от номинальной концентрации.

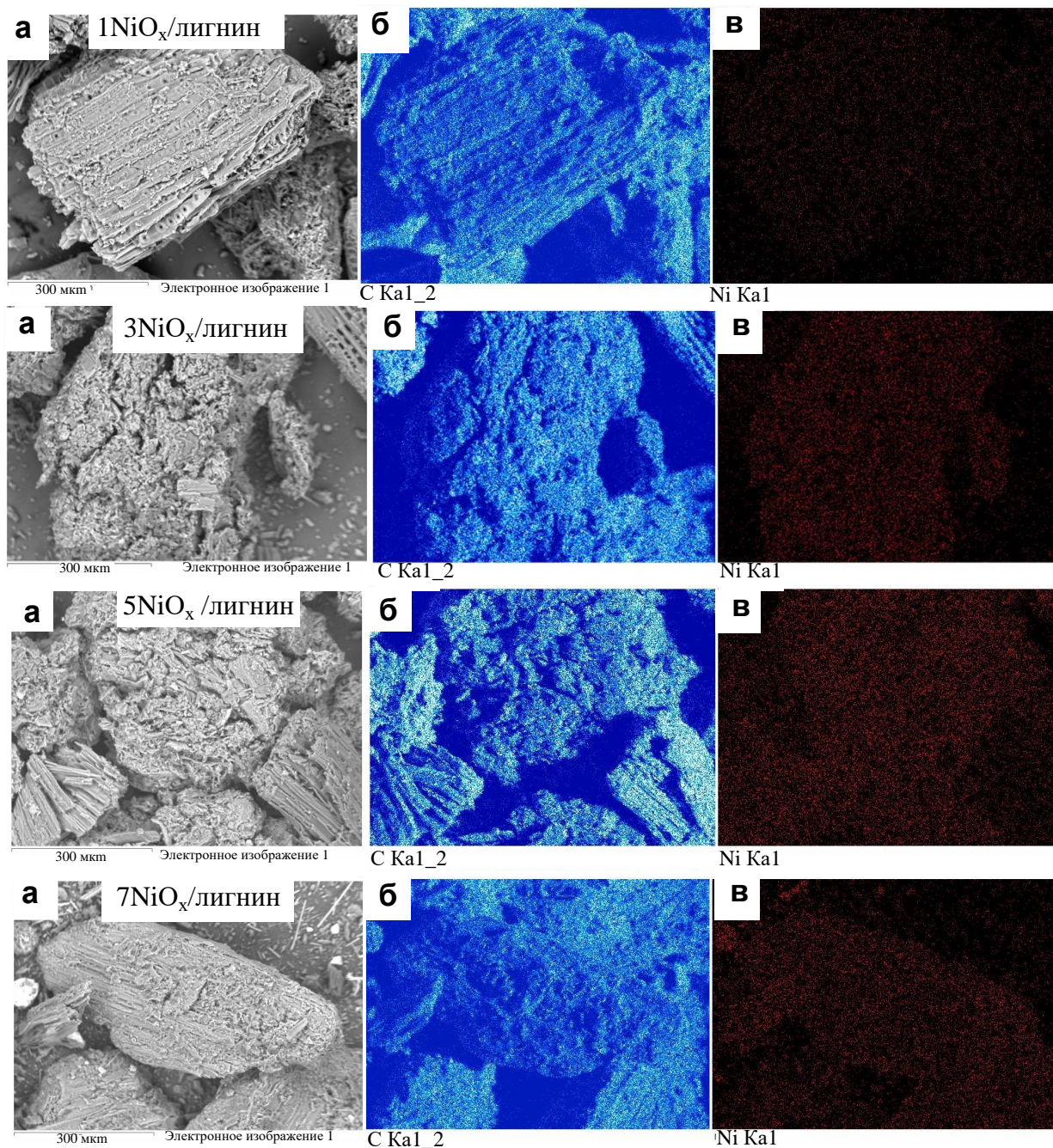


Рисунок 3.8. Микрофотографии (а) образцов гидролизного лигнина с массовой долей никеля 1, 3, 4, 5, 7 масс. %, картирование по углероду (б) и картирование по никелю (в).

Таблица 3.2. Результаты РСМА для образцов с содержанием Ni 1, 3, 5, 7 масс. %.

Образец	Факт. содер. Ni, масс. %	Номинальное содер. Ni, масс. %
1NiO _x /лигнин	1,1	1
3NiO _x /лигнин	3,7	3
5NiO _x /лигнин	4,6	5
7NiO _x /лигнин	6,8	7

Методом просвечивающей электронной микроскопии были исследованы образцы чистого гидролизного лигнина после газификации (рис. 3.9) и с введенным на поверхность лигнина железом, кобальтом и никелем (7 масс. %) после прокаливания в атмосфере CO₂ при температуре 300 °С в течение часа (рис. 3.10) и после углекислотной газификации (рис. 3.11).

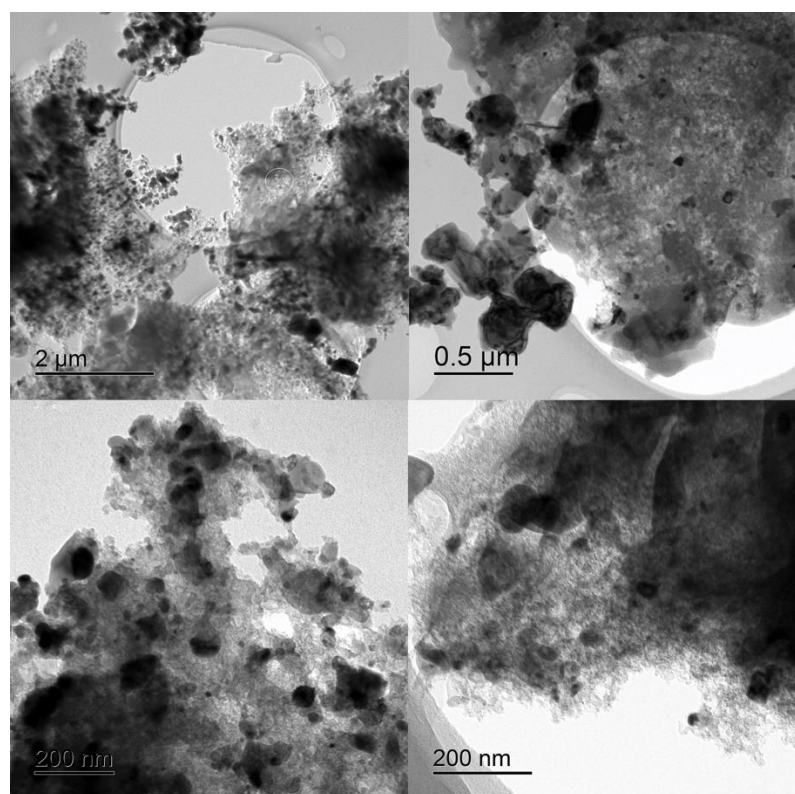


Рисунок 3.9. Микрофотографии просвечивающего электронного микроскопа образца исходного гидролизного лигнина после газификации.

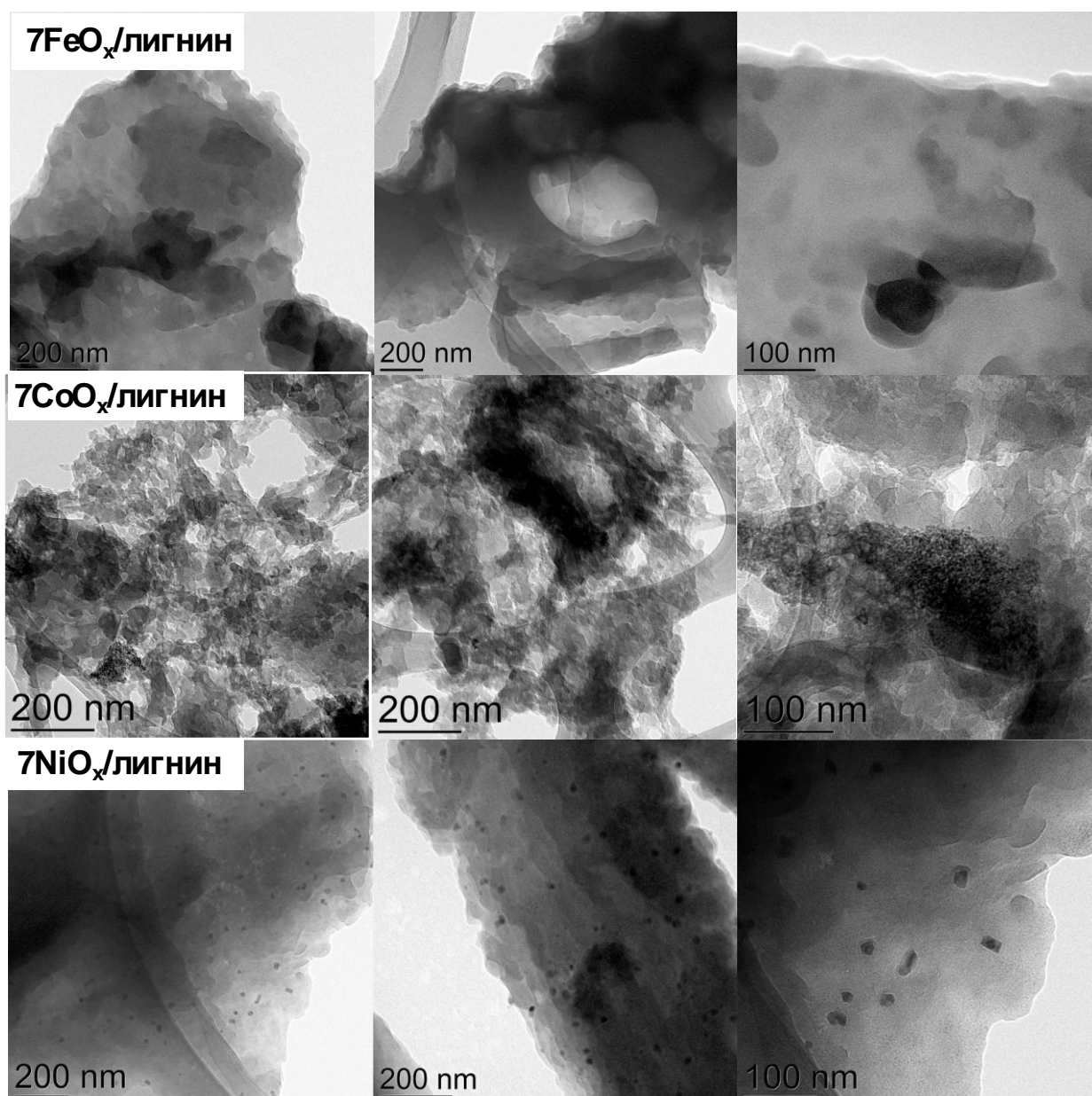


Рисунок 3.10. Микрофотографии просвечивающего электронного микроскопа образца гидролизного лигнина с нанесенными соединениями железа, кобальта и никеля (7% масс.) после прокаливания в атмосфере CO_2 при температуре $300\text{ }^\circ\text{C}$ в течение часа.

Образцы $7\text{FeO}_x/\text{лигнин}$ и $7\text{CoO}_x/\text{лигнин}$, по данным ПЭМ, демонстрируют равномерное распределение частиц металла на поверхности гидролизного лигнина, с размером частиц менее 3 нм, ввиду этого измерить размер частиц не представляется возможным. Тогда как, на поверхности образца $7\text{NiO}_x/\text{лигнин}$ наблюдаются наночастицы никеля, средний размер которых равен $16,9 \pm 4,4$ нм (рис. 3.11) и достаточно равномерно распределенных на поверхности углеродного материала.

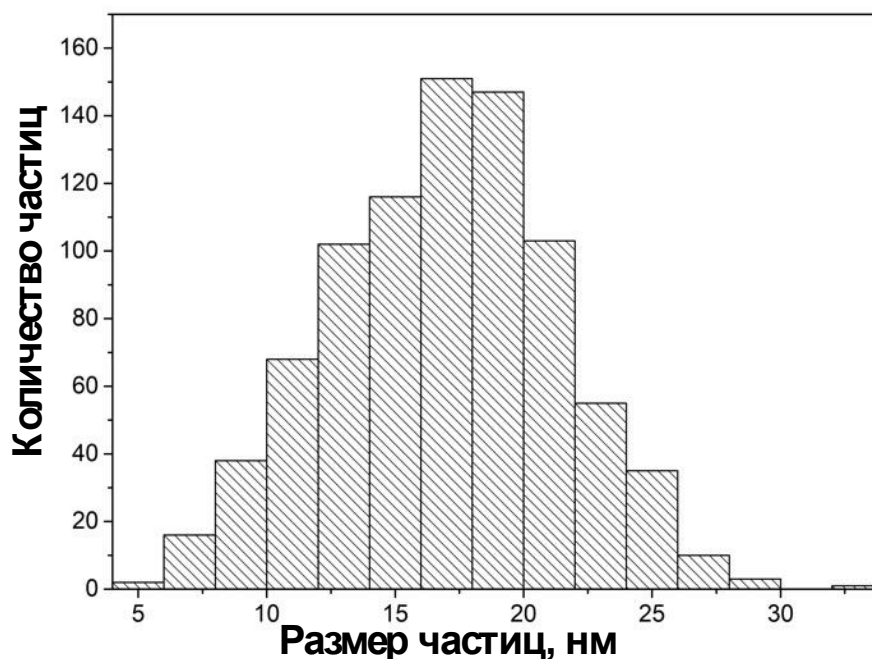


Рисунок 3.11. Распределение размеров частиц никеля на поверхности гидролизного лигнина для образца $7\text{NiO}_x/\text{лигнин}$, после прокаливания в атмосфере CO_2 при температуре 300°C в течение часа, по данным ПЭМ.

Элементный анализ (рис. 3.12), проведенный при исследовании просвечивающей электронной микроскопией, показал наличие никеля в образцах после прокаливания в атмосфере CO_2 и после процесса углекислотной конверсии, однако концентрация никеля после газификации значительно выше. Следует отметить, что после процесса углекислотной газификации морфология образца содержащего оксид никеля претерпевает значительные изменения. Нагрев реакционной смеси приводит к агрегации частиц, образуются сферические наночастицы, при этом средний размер частиц увеличивается в 7-8 раз, до 127 ± 52.3 нм (рис. 3.13). Увеличение размера частиц происходит за счет образования структуры ядро (Ni)-оболочка(C), что, по-видимому, связано с деструкцией лигнина на частицах Ni с последующим обволакиванием поверхности частиц углеродсодержащими фрагментами [144].

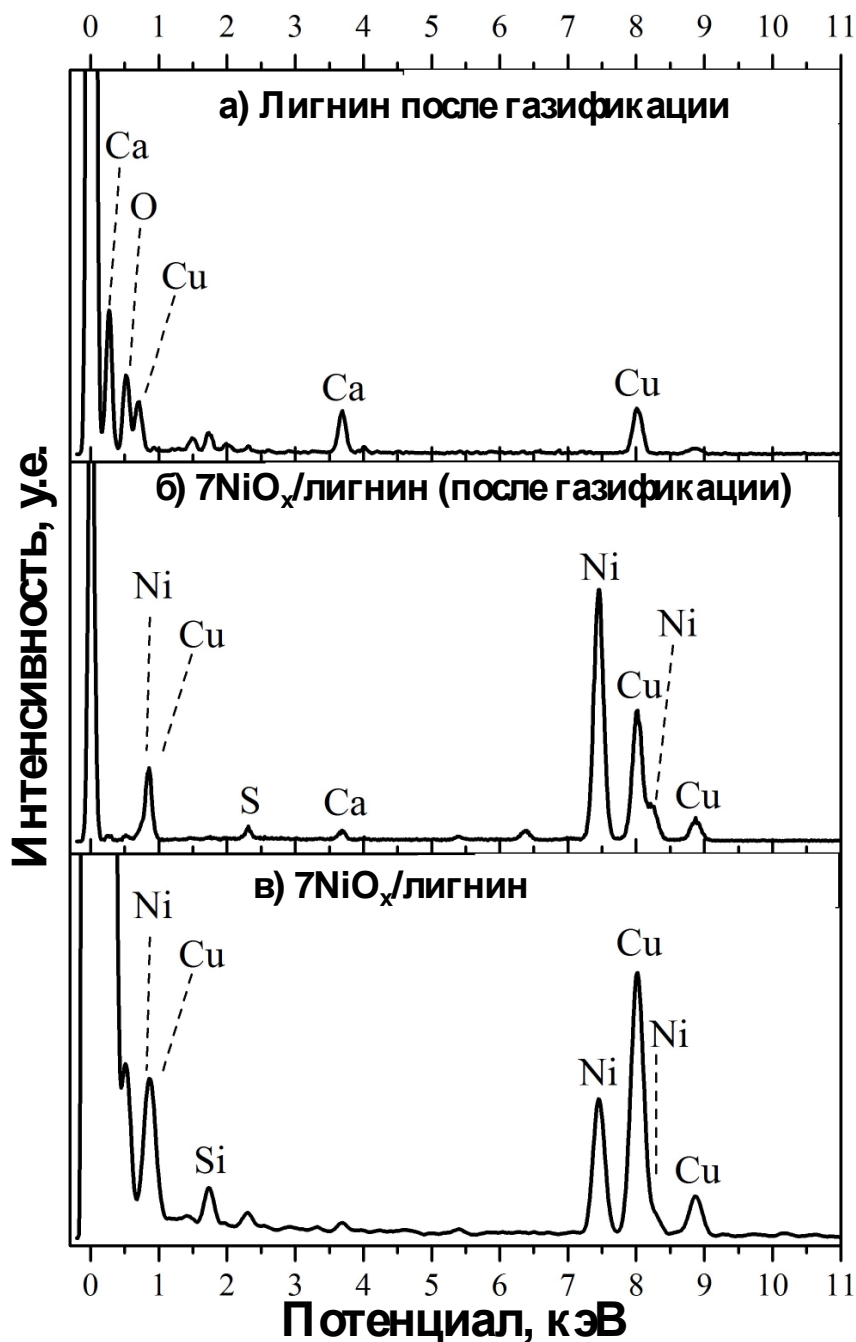


Рисунок 3.12. Элементный анализ образцов, полученный при исследовании просвечивающим электронным микроскопом: (а) - лигнина после газификации; (б) - 7NiO_x/лигнин после газификации; (в) - 7NiO_x/лигнин после прокаливания при 300°C в течение часа (медь на спектре присутствует в виду проведения анализа образца на поверхности медной сетки).

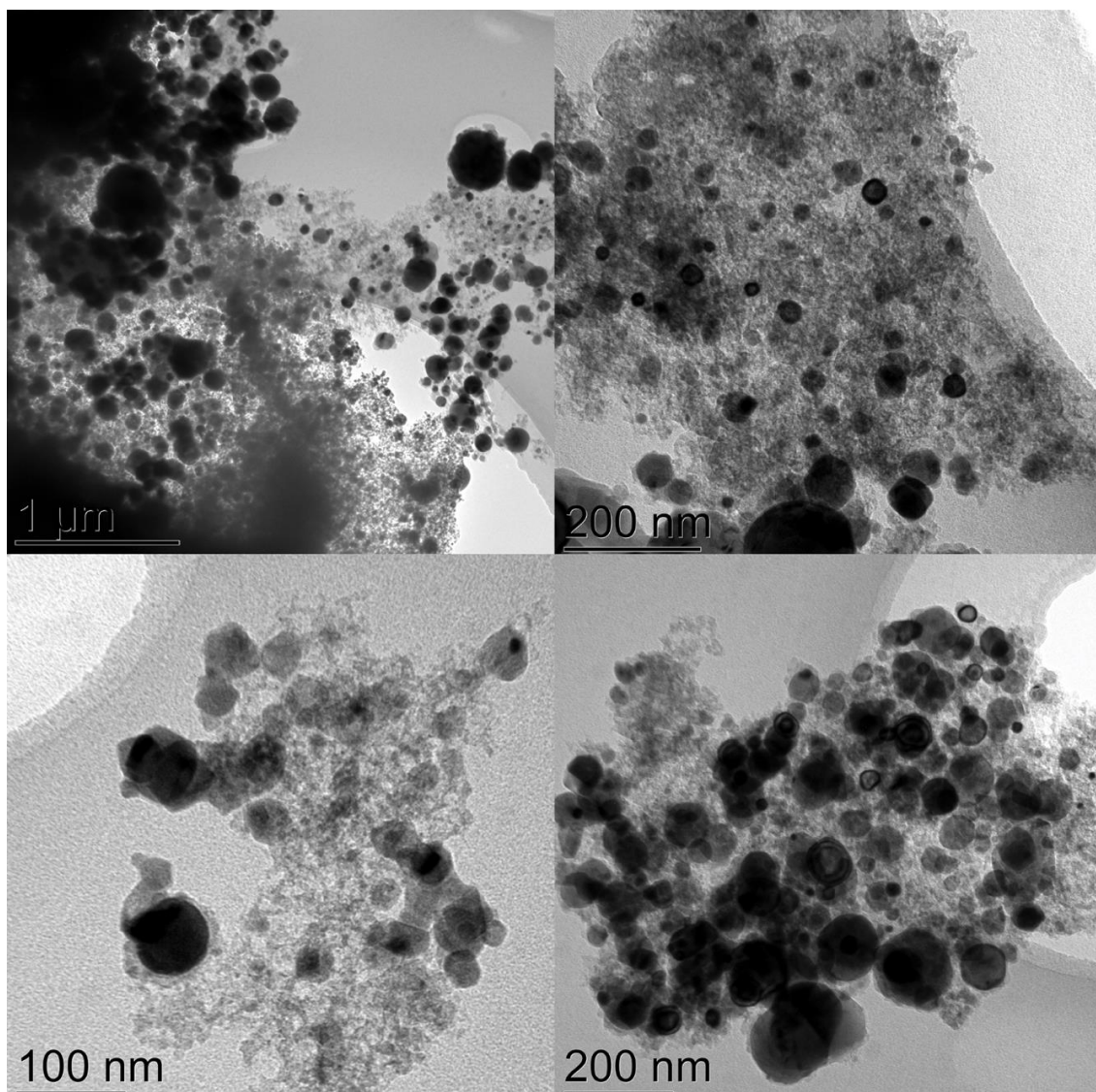


Рисунок 3.13. Микрофотографии просвечивающего электронного микроскопа образца гидролизованного лигнина с содержанием никеля 7 масс. % ($7\text{NiO}_x/\text{лигнин}$) после газификации.

Каталитические исследования проводили в проточном кварцевом реакторе при атмосферном давлении в атмосфере углекислого газа. Эффективность катализатора оценивалась по конверсии углекислого газа при различных температурах. На **Ошибка! Источник ссылки не найден.** представлена зависимость конверсии углекислого газа в ходе процесса газификации углекислого газа от температуры для образцов исходного лигнина, а также с нанесенными на поверхность гидролизованного лигнина соединений железа, кобальта и никеля, с массовым содержанием металла 7%. Использование металлов на поверхности

гидролизного лигнина в качестве катализатора позволяет сместить кривую конверсии в более низкотемпературную область, причем конверсия углекислого газа для образцов с катализатором почти в два раза превышает конверсию CO_2 для образца без катализатора при температурах 500-800 °С.

При температурах 350-500 °С наблюдалась заметная конверсия углекислого газа не в монооксид углерода, а в метан. Это объясняется тем, что при данных температурах реализуется реакция водяного сдвига ($\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$). В ходе данной реакции образуется водород, который взаимодействует с углеродом из углеродного материала с образованием метана. Однако при увеличении температуры выше 650-700 °С доля метана в продуктах существенно снижается и стремится к нулю ввиду того, что константа реакции водяного сдвига падает с ростом температуры. Кроме того, возможно в реакцию вступает водород лигнина, который присутствует в исходном лигнине в количестве около 5%, однако и этот водород и водород, образующийся из воды скорее всего заканчиваются в силу их не большого количества.

Полученные системы проявляли высокую каталитическую активность в процессе конверсии углекислого газа. Использование Fe- и Co-содержащих катализаторов позволяют реализовать близкие значения конверсий углекислого газа. Конверсия при использовании катализатора на основе соединений металлов увеличилась более чем на 40% относительно лигнина без катализатора (800 °С) (рис. 3.14).

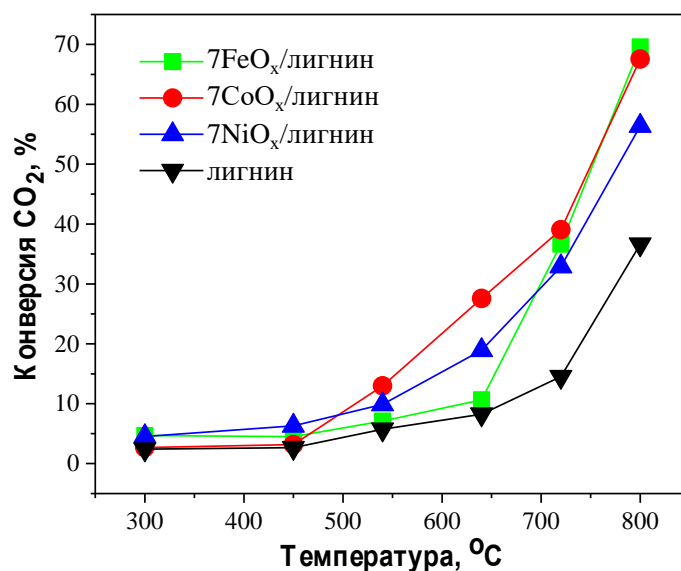


Рисунок 3.13. Зависимость конверсии углекислого газа от температуры в процессе углекислотной конверсии для образцов исходного лигнина, лигнина с нанесенными соединениями железа, кобальта и никеля.

Зависимости конверсии углекислого газа при температуре 800 °C для Fe-, Co- и Ni- содержащих катализаторов с разной массовой долей нанесенного металла представлены на Рисунок 3.. Наиболее высокой активностью в процессе углекислотной конверсии гидролизного лигнина обладает катализатор на основе железа, с концентрацией железа 5 и 7 масс. %.

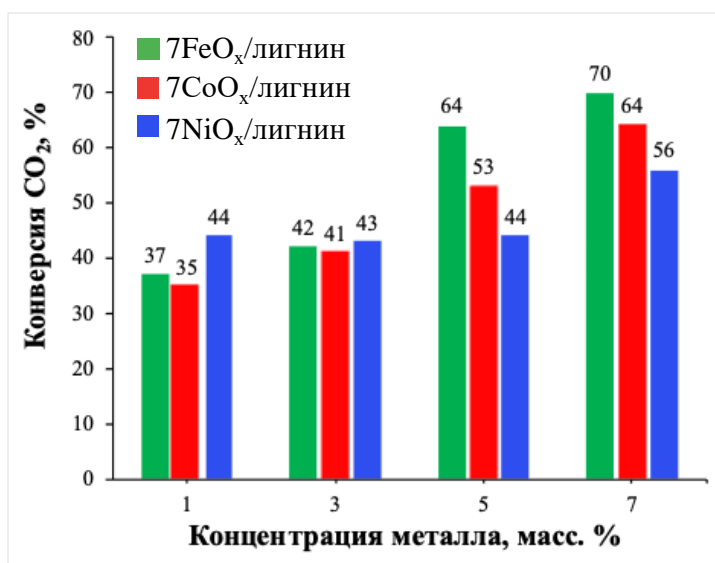


Рисунок 3.15. Зависимость конверсии углекислого газа от массовой доли нанесенного металла на гидролизный лигнин при температуре 800 °C.

3.2. Влияние способа нанесения соединений Fe на поверхность гидролизного лигнина на активность в процессе его конверсии в присутствии CO₂

Несмотря на то, что использование металлоксидных катализаторов позволяет проводить процесс в более мягких условиях, необходимо разработать способы приготовления катализаторов в условиях осаждения металла на поверхность углеродного материала, из-за специфических свойств поверхности, таких как пористость, смачиваемость и др. Кроме этого, значительное влияние на эффективность катализатора оказывает выбор прекурсора активного компонента и растворителя. Ввиду этого, данный этап работы направлен на выявление корреляции между способом осаждения железа на гидролизный лигнин, получаемыми структурными свойствами и каталитической активностью материалов.

Для этого были синтезированы каталитические системы методами пропитки различными солями железа ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) с использованием различных растворителей (вода по влагоемкости и двукратной избыточной пропитке, изопропанол, ацетон, этанол), с концентрацией железа 5 масс. %.

Для численной оценки однородности распределения соединений железа по поверхности гидролизного лигнина использовали метод РСМА, интегрированный в растровый электронный микроскоп. Однородность оценивали по среднему квадратичному отклонению среднего значения содержания железа на выбранных участках поверхности гидролизного лигнина. Дополнительным критерием оценивания однородности нанесения были сами значения среднего содержания железа. Если массовая доля железа на поверхности близка к среднему расчетному содержанию, которое закладывали при синтезе образца, можно ожидать однородность распределения железа не только на поверхности, но и в толще материала. Еще одним методом оценивания однородности нанесения соединений железа являлся визуальный метод по результатам картирования РСМА исследуемых образцов.

Влагодность гидролизного лигнина была определена по следующим растворителям: дистиллированная вода, изопропанол, этанол, ацетон, результаты исследования представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3. Результаты измерения влагоемкости гидролизного лигнина различными растворителями.

Растворитель	Дист. вода	Изопропанол	Этанол	Ацетон
Влагоемкость, мл/г; (г/г)	3,9; (3,9)	5,5; (4,3)	5,3 (4,1)	6,1 (4,8)

Микрофотографии всех образцов и подробный состав, определенный методом РСМА, можно найти в Приложении А. Обобщенные результаты исследований СЭМ-РСМА представлены в

Таблица 3.

Стандартные отклонения значений массовой доли железа в образцах увеличивались следующим образом: FN-ацетон < FN-2H₂O < FN-iPrOH < FN-1H₂O < FN-этанол << FS-II << FS-III. Очевидно, что использование разных растворителей влияет на однородность нанесения соединений железа. Можно заметить, что образцы, приготовленные пропиткой раствором нитрата железа, имеют тенденцию демонстрировать более равномерное распределение железа по поверхности, чем образцы, приготовленные из растворов сульфата железа. Образцы, приготовленные с использованием сульфатов, демонстрируют наименьшую равномерность распределения железа, что видно из гораздо более высокого среднего содержания железа на поверхности и высокого значения стандартного отклонения. Более того, СЭМ-изображения образцов полученных из сульфата железа (II) и (III) демонстрируют относительно большие участки отложений железа (Приложение А, рисунки А-11 и А-13).

Таблица 3.4. Средние значения и стандартные отклонения содержания железа на поверхности пропитанных материалов, полученные методом РСМА.

Название образца	Растворитель, используемый в синтезе	Соль-прекурсор	Средняя массовая доля по данным РСМА, %	СКО, %
FN-1H ₂ O	Вода, по влагоемкости	Fe(NO ₃) ₃	7,8	2,1
FN-2H ₂ O	Вода, двукратный избыток относительно влагоемкости	Fe(NO ₃) ₃	5,8	1,5
FN-iPrOH	Изопропанол	Fe(NO ₃) ₃	5,5	2,0
FN-acetone	Ацетон	Fe(NO ₃) ₃	6,1	1,3
FN-ethanol	Этанол	Fe(NO ₃) ₃	6,6	2,7
FS-II	Вода, по влагоемкости	FeSO ₄	9,9	13,7
FS-III	Вода, по влагоемкости	Fe ₂ (SO ₄) ₃	9,7	9,9

Поэтому распределение железа на поверхности напрямую определяется условиями синтеза: растворителем и солью-прекурсором железа. Более равномерное распределение можно получить, выбрав в качестве прекурсора нитрат железа (III), а в качестве растворителя изопропанол, ацетон, этанол или H₂O (двукратное количество по сравнению с емкостью материала). Возможная причина такого поведения может быть связана с тем, что лигнин является гидрофобным полимером, поскольку большая часть мономерного звена состоит из замещенного бензольного кольца и углеводородной боковой цепи. В ряду применяемых растворителей различаются полярности растворителей, а также, предположительно, различается сродство растворителя к поверхности лигнина и способность растворять (сольватировать) соли железа. Это приводит к разной скорости роста частиц оксида железа, поэтому есть два основных варианта:

образуются мелкие частицы, но их количество велико, или на поверхности присутствуют относительно крупные частицы, но их количество значительно меньше. Все промежуточные варианты также возможны.

Для исследования полученных образцов в процессе углекислотной конверсии подготовленные образцы прокаливали при 300 °С в атмосфере CO₂ в течение часа. Приготовленные таким образом образцы исследовали методом ПЭМ (

Рисунок 3.1). Как можно заметить, процедура синтеза влияет на морфологию частиц фазы оксида металла. Несмотря на то, что образцы FN-ацетон, FN-2H₂O и FN-iPrOH демонстрируют наименьшее стандартное отклонение, эти образцы содержат относительно крупные частицы оксидов железа. Только в образце FN-1H₂O наблюдаются относительно небольшие частицы оксида железа. Поскольку частицы оксида железа относительно крупные, можно предположить, что количество таких частиц оксида железа не значительно. Однако, если предположить, что общее количество атомов Fe в образце является постоянным, разновидности более мелких частиц присутствуют на поверхности образцов в большом количестве, но они не могут быть обнаружены с помощью методов СЭМ или ПЭМ, ввиду разрешающей способности данных методов.

Также вызывает интерес в прослеживании трансформации морфологии материала в ходе процесса углекислотной конверсии гидролизного лигнина. Для оценки промежуточного состояния материала был подготовлен образец FN-2H₂O, который прокаливали при температуре 500 °С в течение часа в атмосфере CO₂. Образец после прокаливания демонстрирует на ПЭМ-изображении (рис. 3.16 ж) большее количество мелких закристаллизованных участков; можно предположить, что в ходе прокаливания при выбранной температуре начинается процесс углекислотной конверсии, в ходе которой начинается укрупнение частиц, за счет формирования структуры ядро(Fe)-оболочка (C).

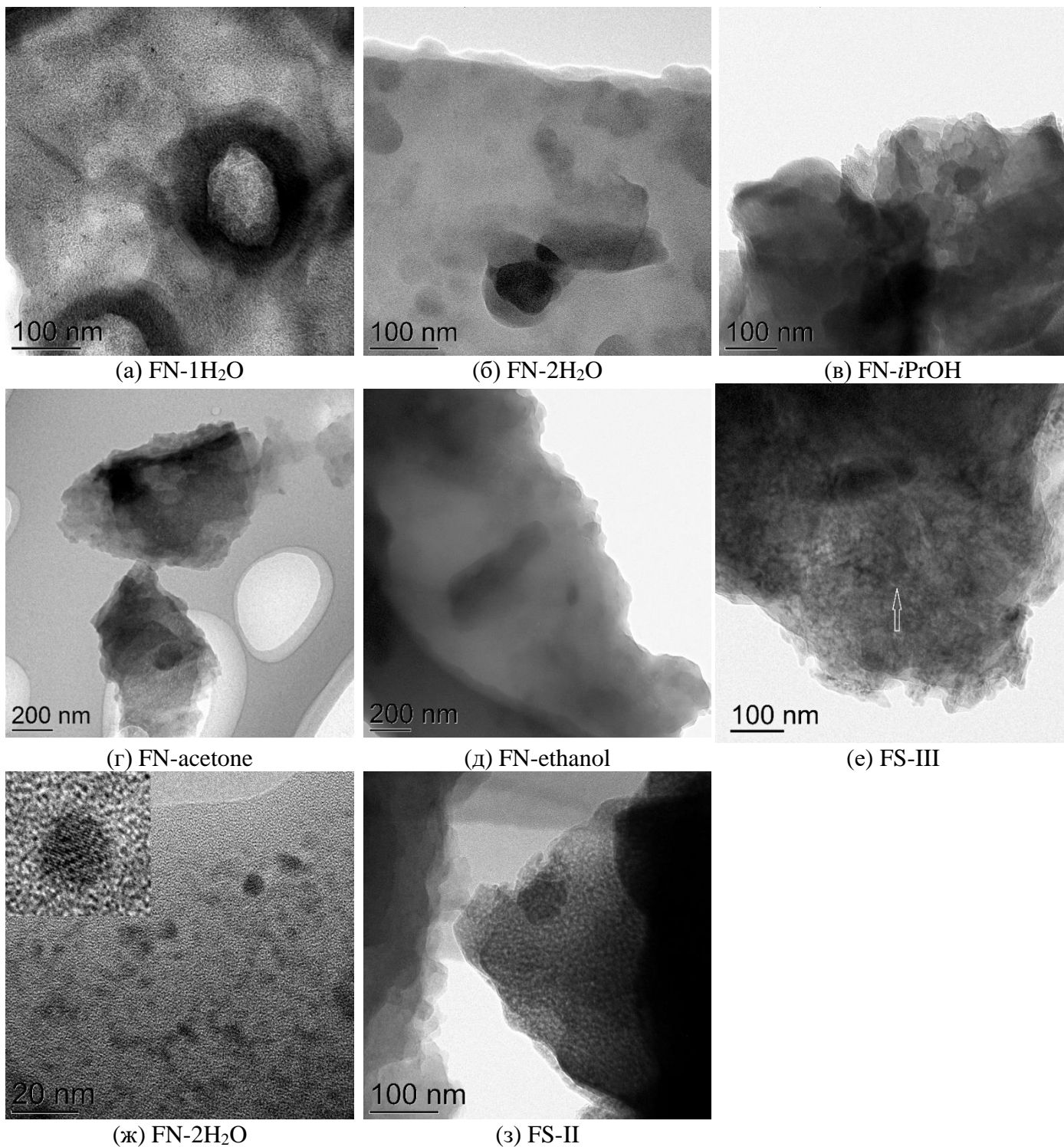


Рисунок 3.16. ПЭМ-изображения приготовленных материалов после прокаливания при 300 °C в атмосфере CO₂ в течение часа и образца FN-2H₂O (ж) после обработки при 500 °C в атмосфере CO₂.

Все полученные образцы после сушки в течение суток были исследованы методом РФА (рис. 3.17). Наблюдаемые рефлексы, по-видимому, являются рефлексами кварцевой фазы по карте ICDD [46-1045]. Источником такой фазы можно предположить природу лигнина или загрязнение образцов при промышленном производстве. Разницу в интенсивности рефлексов кварца можно объяснить, предположительно, разницей в количестве фаз в образцах. За исключением этой фазы, образцы аморфны, но один образец FS-II, по-видимому, содержит кситишанитовую фазу, а никакая другая железосодержащая кристаллическая фаза не может быть определена из-за наложения рентгенограмм кварцевой фазы и возможной железистой фазы. -содержащие фазы; можно предположить образование мелких, вероятно, даже однослойных частиц оксида железа. Образование кситишанитовой фазы можно объяснить окислением сульфата железа (II) при медленной сушке в атмосфере воздуха. Это согласуется с картами элементов образцов (Приложение А, рисунки А-2, А-4, А-6, А-8, А-10, А-12), для которых не видно агломерации Fe на поверхности.

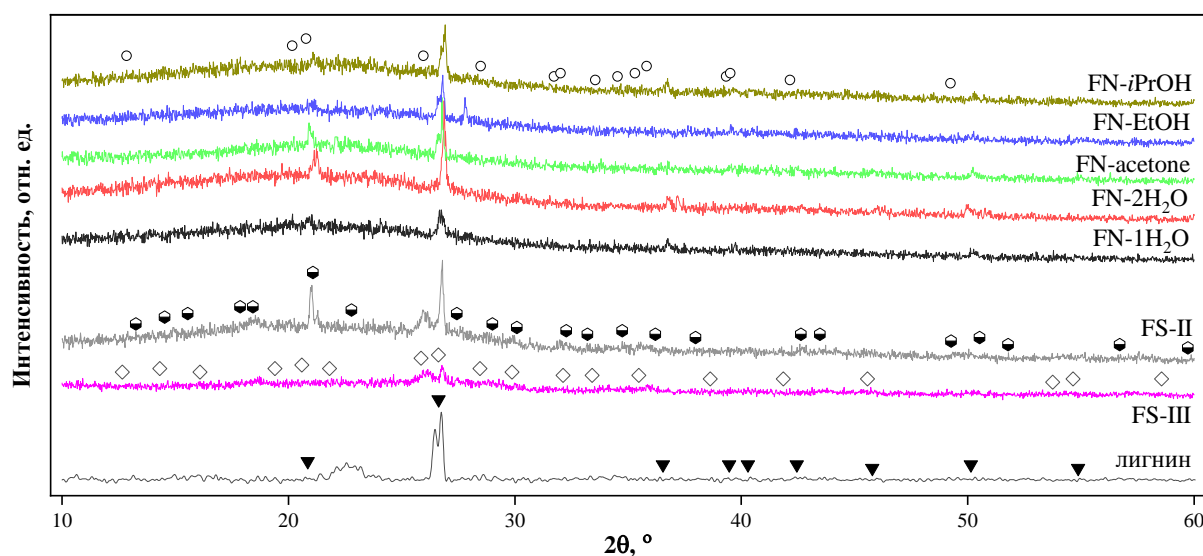


Рисунок 3.2. Дифрактограммы образцов гидролизного лигнина, пропитанного растворами различных солей железа, и исходного лигнина. ICDD кварца [46-1045] (▼), фиброферрит (пентагидрат гидроксида сульфата железа (III)) [38-0481] (◇), кситишанит (гептагидрат гидроксида сульфата железа (III)) [35-0719] (◐), железонитратнонагидрат [01-0124] (○) показаны, чтобы указать места возможных фаз рефлексов.

Зависимости конверсии диоксида углерода при температуре 800 °С для Fe-содержащих катализаторов, полученных в различных условиях синтеза, представлены на **Рисунок 3**. Наиболее высокой каталитической активностью обладает гидролизный лигнин, пропитанный нитратом железа (III) с использованием воды в качестве растворителя; пропитку проводили с двукратным превышением по сравнению с начальной влагоемкостью. Этот образец продемонстрировал конверсию CO₂ 66% при температуре 800 °С. Этот материал позволяет достичь каталитической активности примерно в два раза выше, чем у образца чистого лигнина (который продемонстрировал конверсию CO₂ 39% также при 800 °С).

Все способы пропитки и все прекурсоры показали увеличение конверсии диоксида углерода по сравнению с исходным лигнином. Материалы, полученные пропиткой раствором азотнокислого железа из неводных растворителей и воды (по начальной влажности), показали близкие значения конверсии (около 53–59%). Образцы, приготовленные с использованием сульфатов железа, показали наименьшую каталитическую активность в исследуемом процессе (42–49%), что, возможно, связано с частичной модификацией поверхности сульфатными группами. Обобщая результаты каталитических испытаний, конверсия CO₂ снижается следующим образом: FN-2H₂O > FN-acetone ≈ FN-1H₂O = FN-iPrOH > FN-EtOH > FS-II > FS-III > чистый лигнин. Заметно, что четыре наиболее активных образца – это образцы, имеющие наибольшую равномерность распределения железа по поверхности образцов. Можно предположить, что условия синтеза напрямую определяют распределение железа, которое в дальнейшем определяет каталитическую активность.

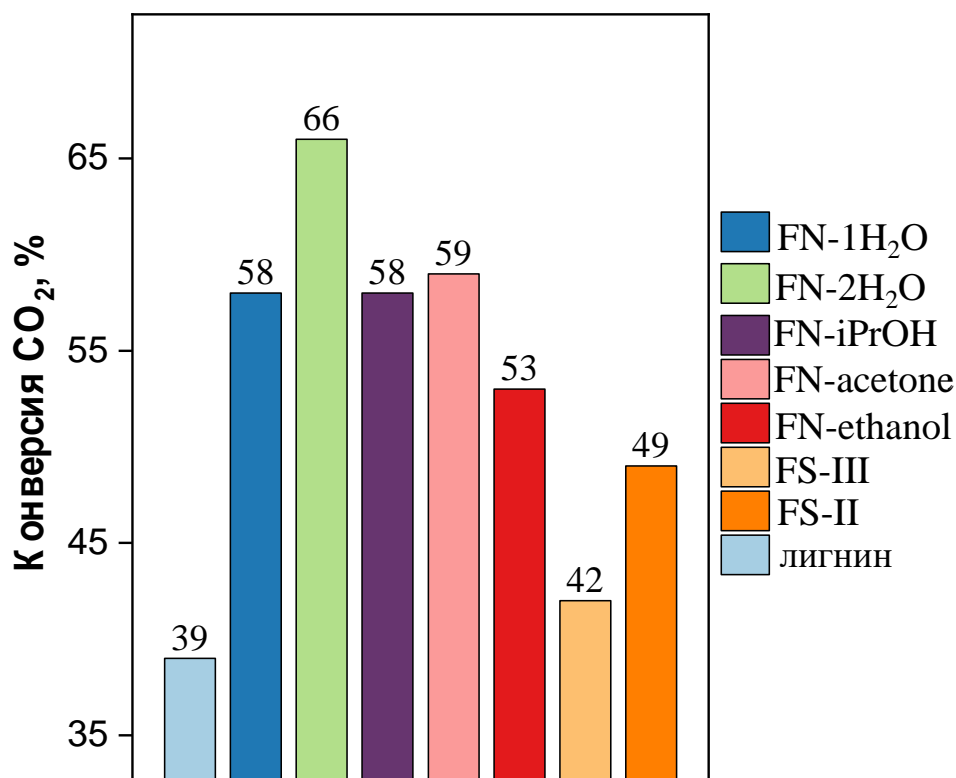


Рисунок 3.18. Результаты каталитических испытаний приготовленных Fe-содержащих материалов и исходного лигнина в реакции конверсии лигнина в присутствии CO₂ при 800 °С.

Таким образом, использование раствора с меньшей концентрацией нитрата железа (III) позволяет получить лучшие образцы по однородности, а в процессе углекислотной конверсии гидролизного лигнина добиться наибольшей конверсии. Возможно, это связано с разным средством применяемого растворителя к поверхности лигнина (преимущественно гидрофобной) и его способностью образовывать сольваты с солями железа. В случае сульфата железа (II) можно видеть, что результирующая фаза, наблюдаемая с помощью РФА, представляет собой фазу железа (III) из-за окисления железа (II) в атмосфере воздуха. Следует отметить, что размер частиц не влияет на каталитическую активность: наиболее активный образец содержит относительно крупные частицы. Тем не менее, можно также предположить, что не все частицы имеют большой размер, но и очень мелкие частицы, не наблюдаемые с помощью ПЭМ, также присутствуют на поверхности.

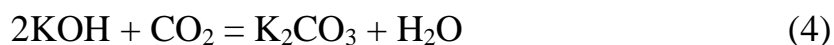
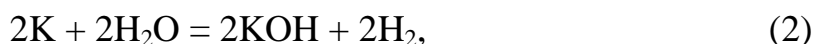
Это наблюдение косвенно согласуется с данными РФА: мы не видим интенсивных рефлексов железосодержащих фаз, которые могли бы быть

обнаружены в мелких частицах кристаллических фаз, представленных в материале. Если в качестве растворителя используется вода, предпочтительнее более низкая концентрация: это наблюдение несколько противоречит здравому смыслу, поскольку более высокая концентрация должна провоцировать образование затравочных кристаллов в больших количествах, но с помощью ПЭМ было показано, что мелкие частицы образовывались в случае более высокой концентрации нитрата железа (III). Вероятно, это можно объяснить спецификой поверхности лигнина в некоторых образцах в условиях внутренней неоднородности материалов, приготовленных из биологического сырья. В случае использования сульфатов железа (II) и (III) отрицательный эффект относительно нитрата железа (III) можно объяснить влиянием двойного отрицательно заряженного аниона на отложение железа или силой взаимодействия катиона с анионом; чем больше заряжены ионы, тем больше кулоновское взаимодействие. Второе объяснение согласуется как с результатами РСМА, так и с результатами каталитической реакции: образцы, содержащие Fe^{3+} , имеют как меньшую активность, так и более высокое стандартное отклонение в составе поверхности, что может быть результатом того, что сульфат железа (III) склонен к образованию компактных частиц по сравнению с образцами, содержащими сульфат железа (II).

3.3. Исследование влияния добавок калия на каталитическую активность соединений железа в реакции углекислотной конверсии гидролизного лигнина

Соединения щелочных и щелочноземельных металлов являются одними из наиболее активных каталитических систем углекислотной газификации гидролизного лигнина, из которых более эффективны в данном процессе соединения калия. Активность калийсодержащих катализаторов также зависит от способа получения, выявлено [145], что прямое осаждение обеспечивает наиболее высокую конверсию лигнина при пиролизе и газификации. Однако, до сих пор нет четкой корреляции между составом, структурой и каталитическими свойствами, ввиду этого калийсодержащие катализаторы требуют изучения.

Несмотря на попытки выяснить механизм каталитической газификации углеродсодержащих отходов, твердо доказанный механизм так и не был предложен. Щелочно-металлический катализ широко обсуждается в литературе: схему каталитического действия карбоната калия в реакции паровой газификации древесного угля предварительно предлагается регулировать следующими схемами (уравнения 1–4) [146, 147]. Но такой механизм подвергается критике со стороны других авторов из-за термодинамической нестабильности атомарной формы калия при температурах ниже 827 °С [148].



Полиметаллические катализаторы перспективны, так как обеспечивают управляемую модификацию свойств катализаторов и возможные синергетические эффекты различных центров. Например, было показано, что частицы железа в железо-натриевом катализаторе могут подавлять рост кристаллитов Na_2CO_3 и его испарение при высоких температурах, а присутствие натрия способствует

восстановлению гематитовой формы до α -Fe [149]. Тем не менее дальнейшее широкое углубленное исследование такого синергизма катализаторов переходных металлов и щелочных металлов еще предстоит провести.

Представлял интерес использования щелочных металлов в качестве промоторов в процессе углекислотной конверсии углеродных материалов, так как для достижения оптимальной эффективности катализаторам большинства процессов необходимо содержать определенное количество соединений щелочных металлов [150], к тому же, они сами по себе обладают каталитической активностью в подобного рода процессах [145].

В качестве щелочного металла был выбран калий, как один из самых доступных, так и обладающий высокой каталитической активностью в процессе газификации угля [151, 152].

Для исследования влияния содержания соединений калия на процесс углекислотной конверсии гидролизного лигнина была подготовлена серия образцов методом совместной пропитки по влагоемкости с содержанием калия 0,5; 1; 3 масс. % и содержанием второго металла (Fe, Co или Ni) 5 масс. %. Также для сравнения были приготовлены металлоксидные катализаторы, содержащие только калий 0,5; 1 и 3 масс. %.

Все образцы лигнина с нанесенной активной фазой были исследованы методом СЭМ-РСМА (Рисунок 3.19 – 3.22). На рисунке 3.19 показано распределение калия на поверхности лигнина для образцов, с нанесенными соединениями калия. Образец 0,5К содержит наименьшее количество локальных агломератов калия, образец 1К демонстрирует большее количество таких агломератов, а образец 3К содержит много отдельных участков со значительно большей концентрацией калия. Также можно заметить, что все образцы демонстрируют относительно крупные частицы кремнезема размером примерно до 8 нм. На рисунках 3.20 и 3.21 показано равномерное распределение калия и переходного металла (Fe, Co и Ni) для образцов с 0,5 и 1 масс. % калия. В то же время в случае образца с 3 масс. % К картирование демонстрирует неравномерное распределение калия для каждого образца (Рисунок 3.22).

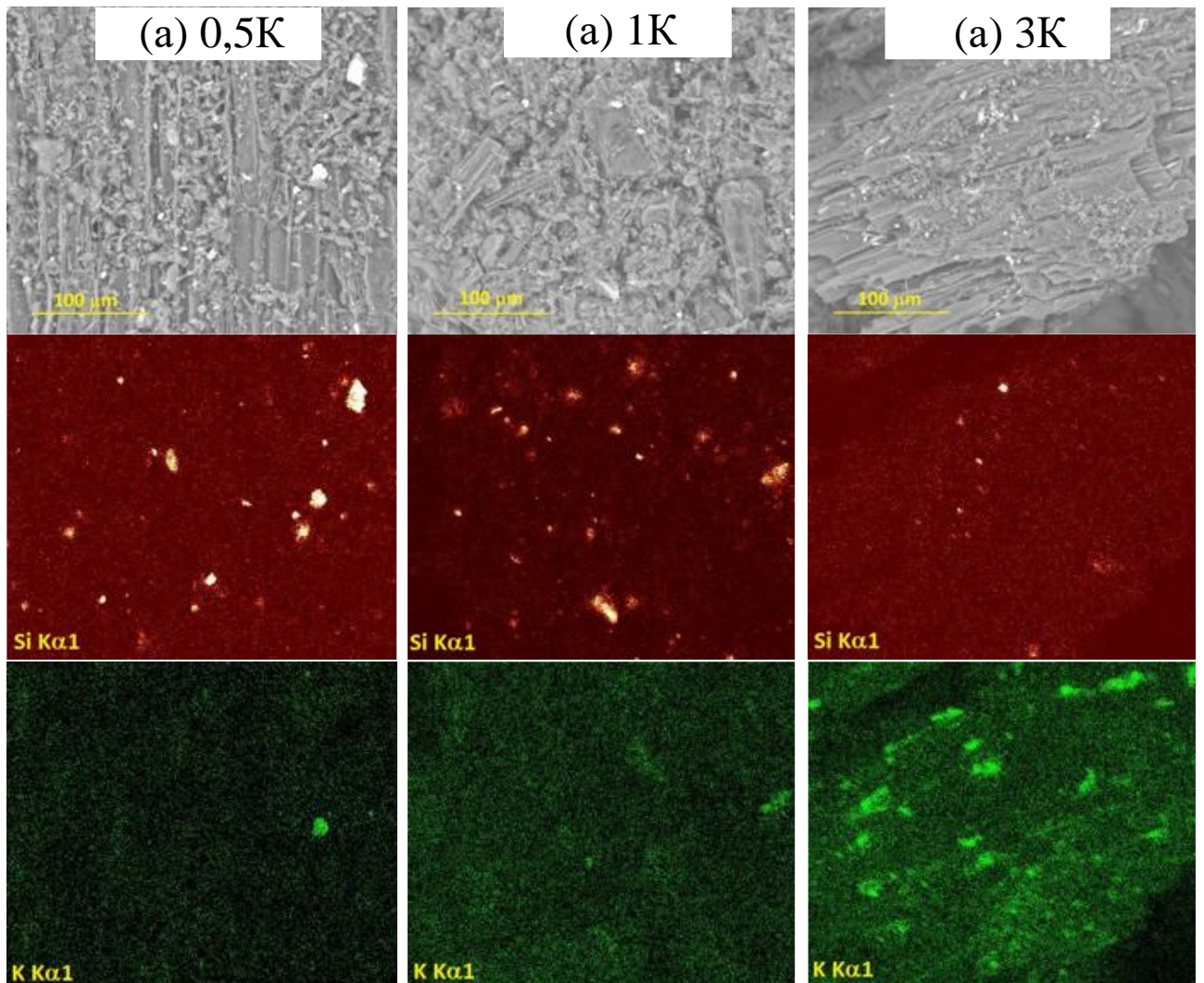


Рисунок 3.19. СЭМ-изображения образцов, содержащих (а) 0,5, (б) 1 и (в) 3 мас. % К нанесенных на поверхность лигнина, и карты распределения элементов, красный – кремний, зеленый – калий.

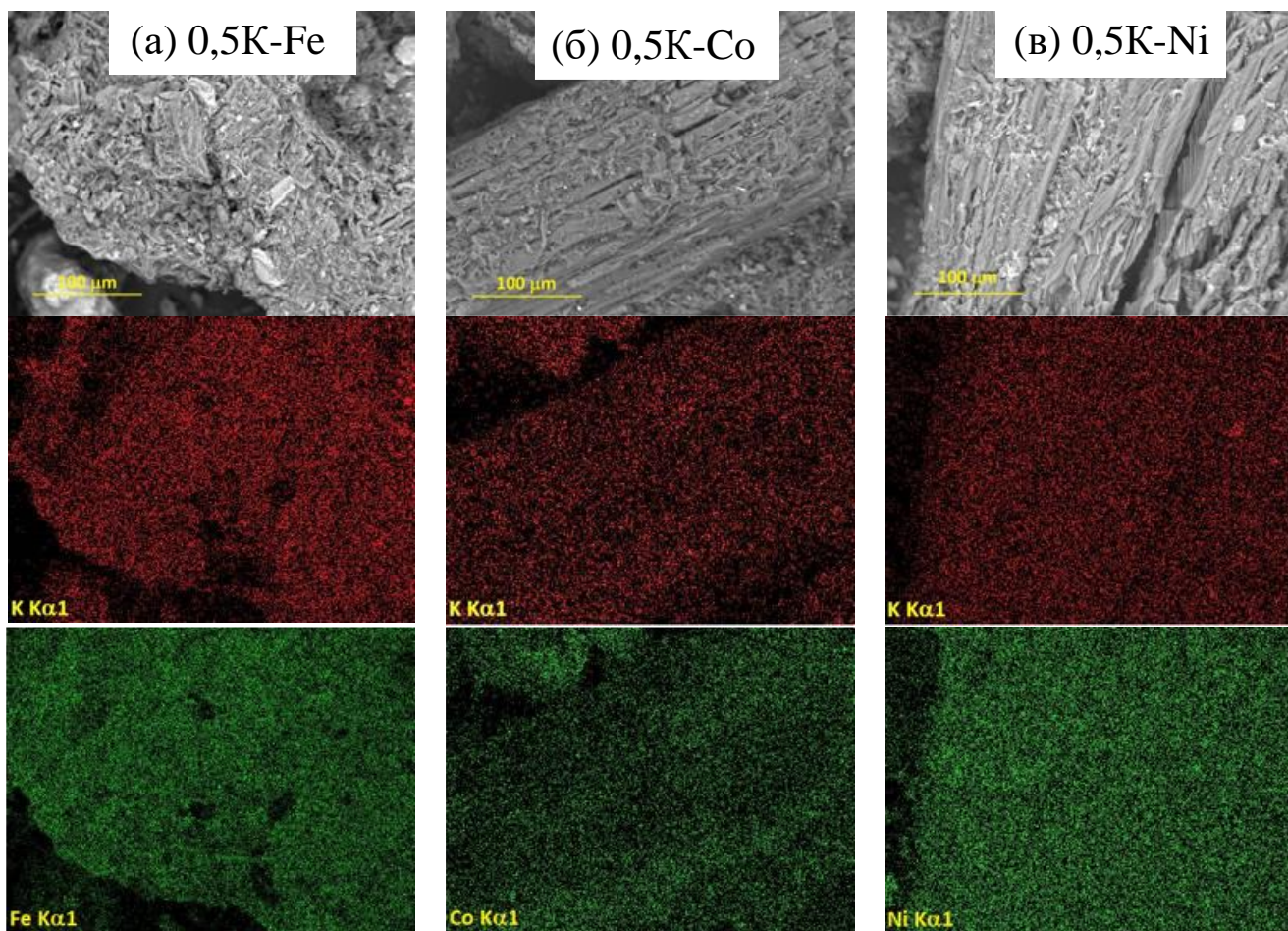


Рисунок 3.20. СЭМ-изображения образцов, содержащих 0,5 масс. % К и Fe (а), Со (б), Ni (в) по 5 масс. % и карты распределения элементов.

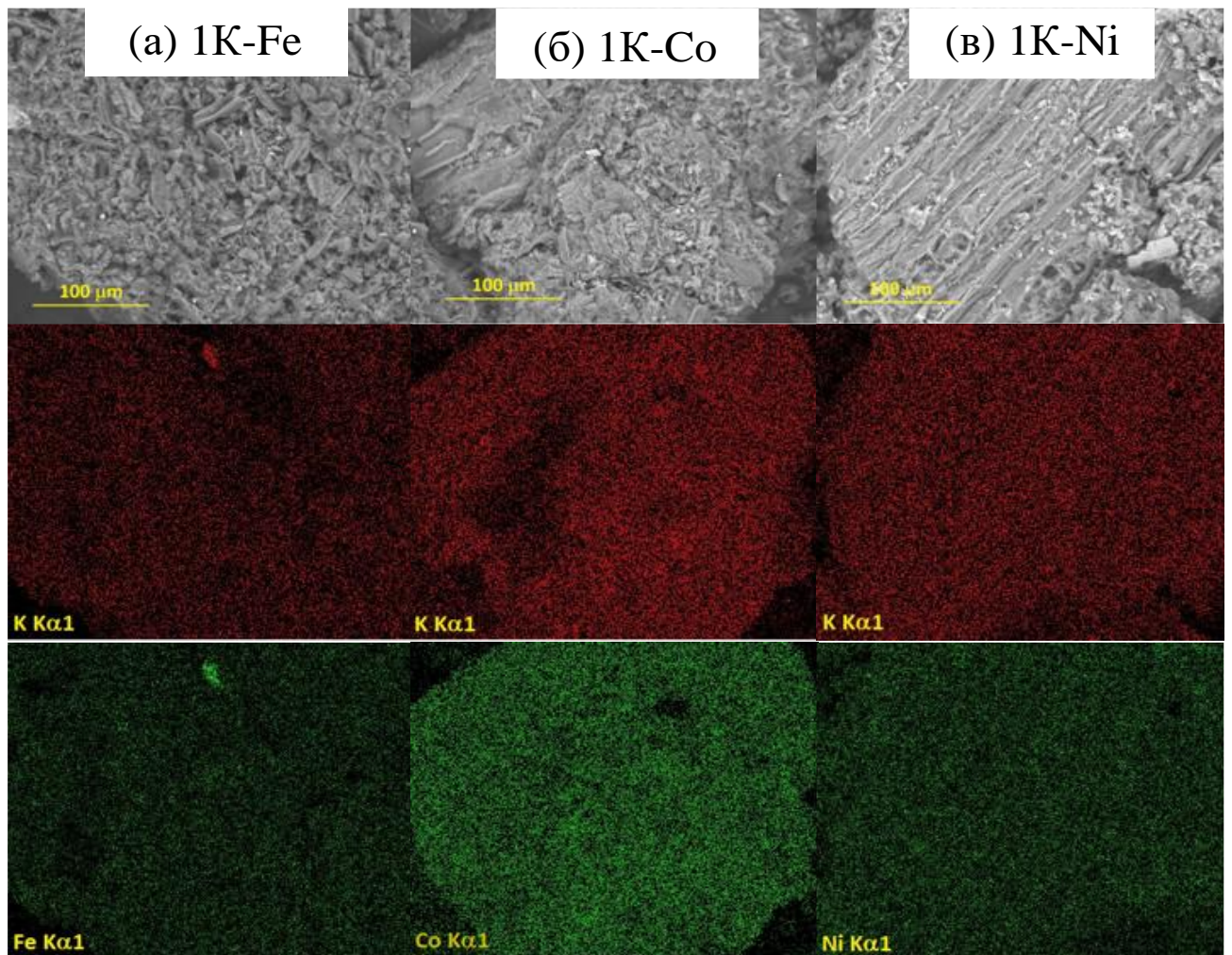


Рисунок 3.21. СЭМ-изображения образцов, содержащих 1 масс. % К и 5 масс. % (а) Fe, (б) Со или (в) Ni, а также карты распределения элементов.

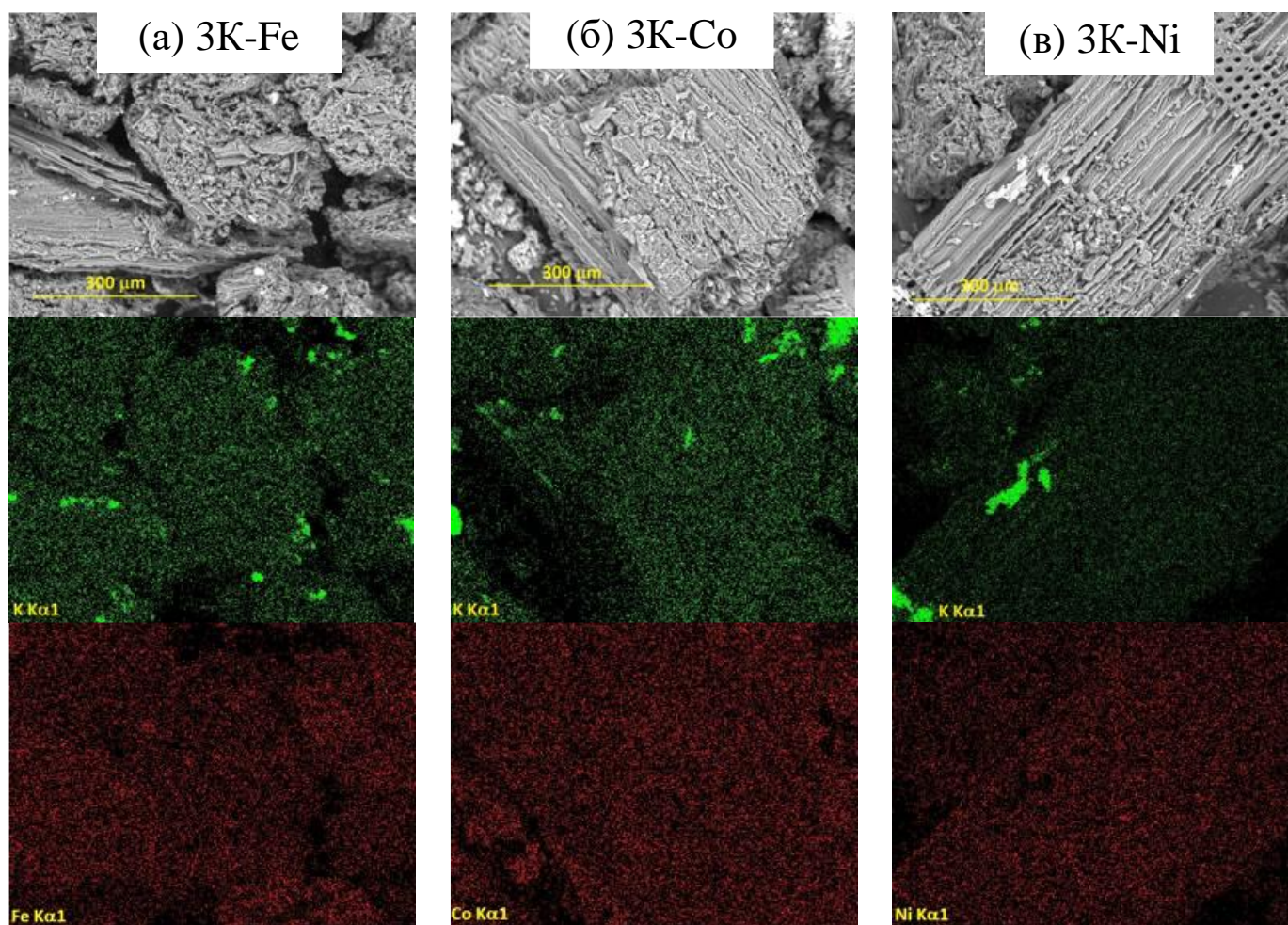


Рисунок 3.22. СЭМ-изображения образцов, содержащих 3 масс. % К и 5 масс. % (а) Fe, (б) Co или (в) Ni, а также карты распределения элементов.

Исследование каталитических систем методом ПЭМ показало, что образцы, перед каталитическими испытаниями (после прокаливания в атмосфере CO_2 при $300\text{ }^\circ\text{C}$) содержат частицы с различным средним размером, причем различимые в ПЭМ частицы были обнаружены в образце 3К-Ni, тогда как образцы 3К-Fe и 3К-Co не показали таких различимых частиц, поэтому можно предположить, что размеры частиц неразличимо малы (Рисунок 3.23). После каталитических испытаний размер частиц образца 3К-Co практически не изменился, тогда как, в случае образца 3К- Ni появились более крупные частицы металла.

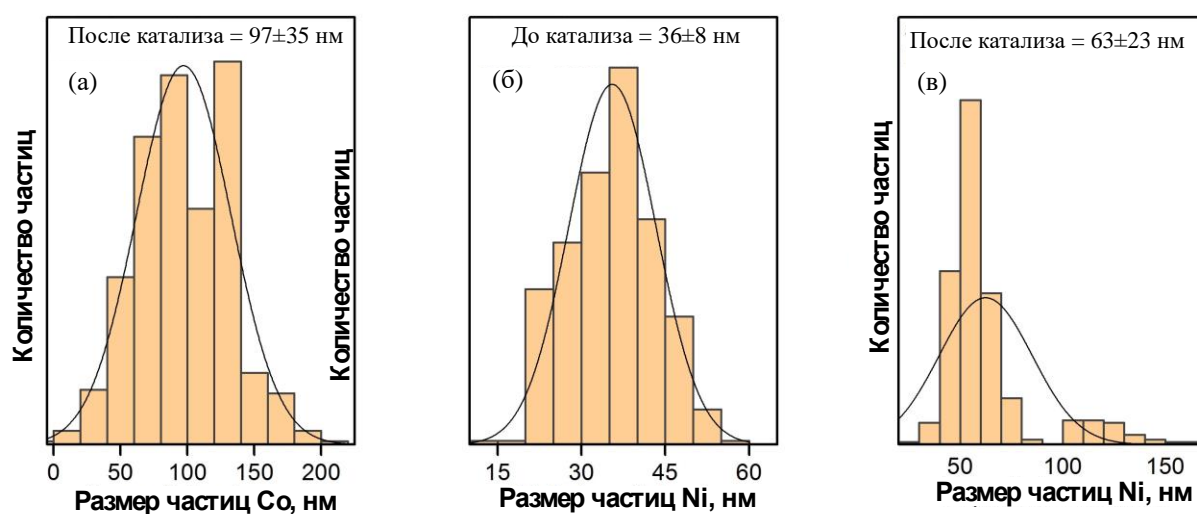


Рисунок 3.23. Распределение частиц по размерам для образцов: (а) - 3К-Co, (б) - 3К- Ni до каталитических испытаний и (в) - 3К- Ni после.

Образование более крупных частиц никеля на образце после прокаливания в CO_2 при $300\text{ }^\circ\text{C}$ можно предположительно объяснить худшим средством этого металла к поверхности углеродного материала. Аналогичная ситуация имела место при исследовании образцов лигнина, содержащих только соединения никеля (Раздел 3.1). Образцы с содержанием никеля после каталитических испытаний также демонстрируют наблюдаемые частицы. Предварительная гипотеза о механизме процесса относится к образованию наночастиц карбидов на углеродных материалах: диффузия углерода через частицы карбида металла обусловлена градиентом концентрации углерода в образце. Это способствует реакции на

поверхности карбида между углеродом и молекулой CO_2 , приводящей к образованию двух молекул CO [144, 153, 154].

Образцы содержащие 5 масс. % Fe, Co или Ni и 3 масс. % K были исследованы методом ПЭМ (рисунок 3.24)

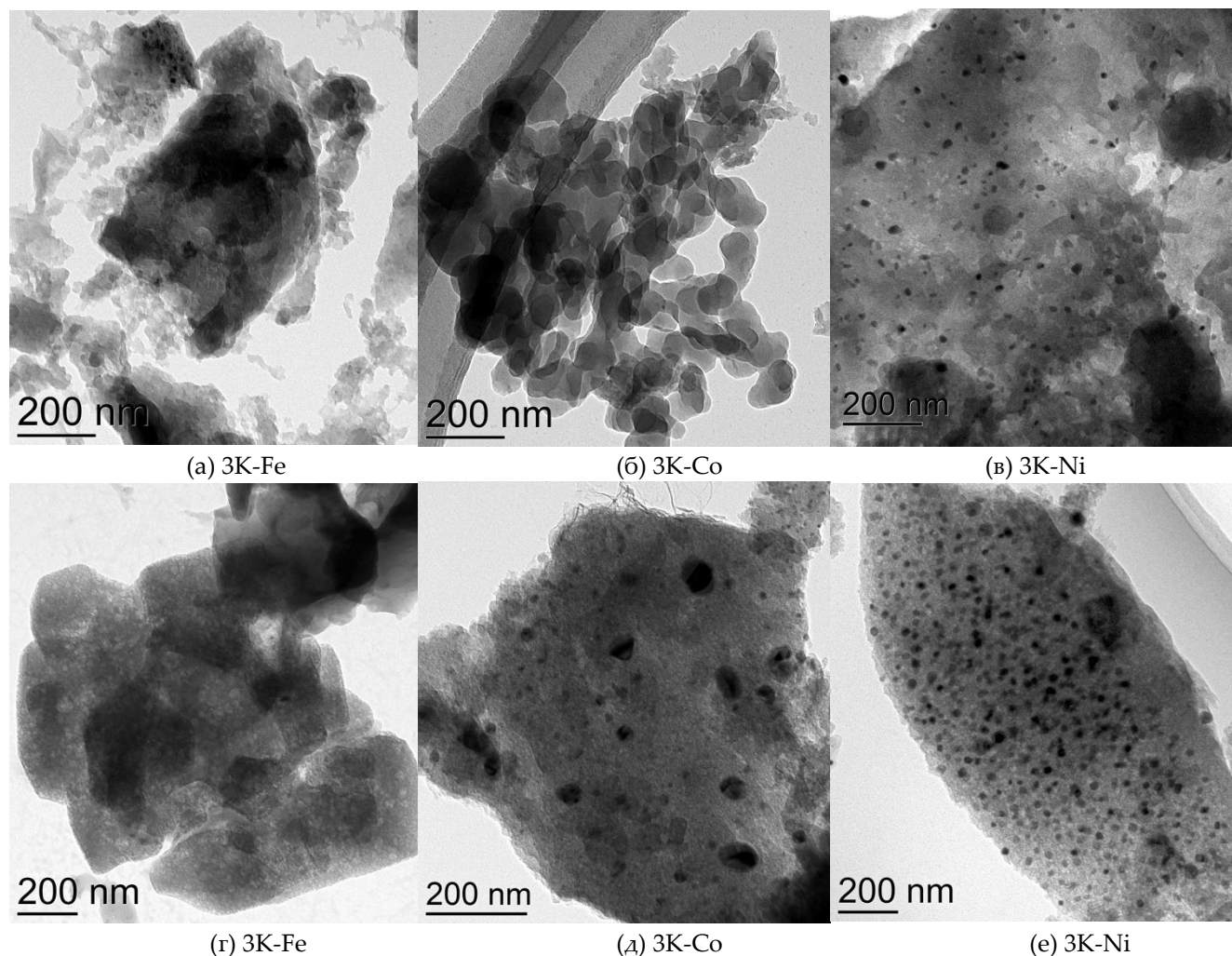


Рисунок 3.24. ПЭМ-изображения образцов (а–в), нагретых до $300\text{ }^\circ\text{C}$ в токе CO_2 ; (г–е) после каталитической газификации с помощью CO_2 содержащих соединения 5 масс. % Fe, Co, Ni соответственно и 3 масс. % калия.

Рентгенодифракционная характеристика образцов была выполнена до проведения углекислотной газификации. Образцы после прокаливания в токе CO_2 при $300\text{ }^\circ\text{C}$ (Рисунок 3.) демонстрируют только рефлексы фазы нитрита калия и фазы кремнезема вместе с ореолом при $20\text{--}25^\circ$, соответствующим аморфному кремнезему на рентгенограммах. Наличие рефлексов от фазы KNO_2 и отсутствие

рефлексов от KNO_3 свидетельствует о том, что нитрат-анион, являющийся сильным окислителем, восстанавливался компонентами лигнина при предварительном прокаливании. Можно заметить, что интенсивность рефлексов KNO_2 снижается в следующем порядке: $3\text{K-Ni} > 3\text{K-Fe} \gg 3\text{K-Co}$. Образец 3K-Co имеет настолько слабые рефлексы фазы KNO_2 , что их невозможно четко обозначить. В случае образца 3K-Co электронограмма (**Рисунок 3.**) показывает присутствие фазы CoO , не наблюдаемой с помощью РФА.

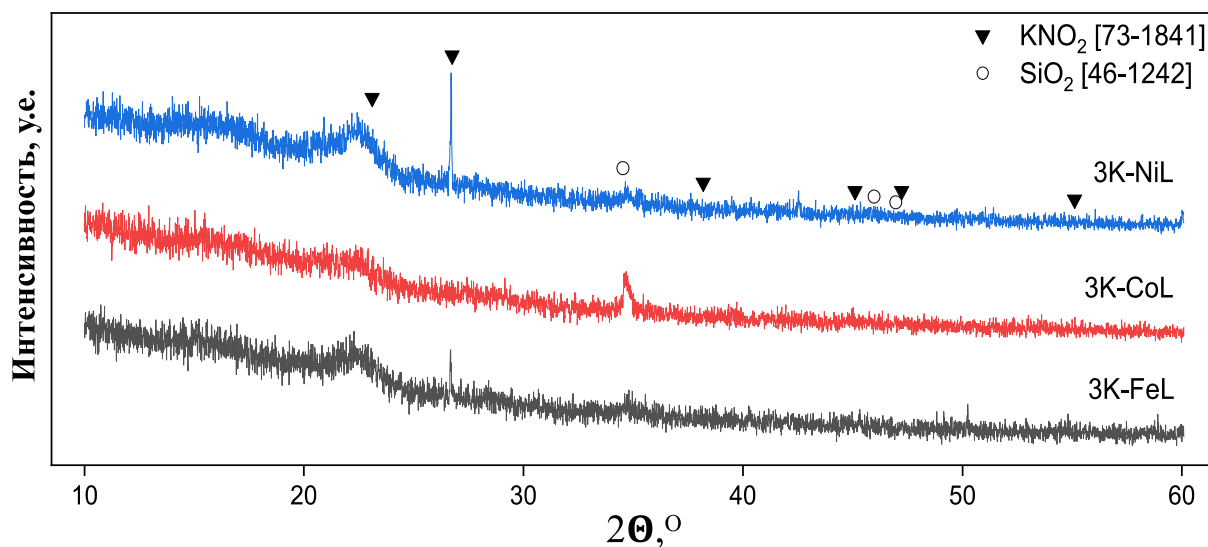


Рисунок 3.25. Рентгенограммы образцов после прокаливания при $300\text{ }^\circ\text{C}$ в токе CO_2 .

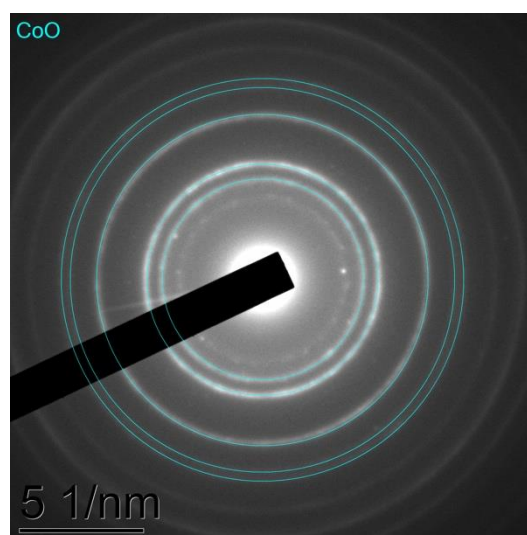


Рисунок 3.26. Электронограммы, полученные при ПЭМ-исследовании образца 3K-Co после прокаливания при $300\text{ }^\circ\text{C}$ в токе CO_2 .

Образцы после каталитической газификации также исследовали методом РФА (Рисунок 3.). Легко видеть, что образцы 3К-Со и 3К-Ni демонстрируют относительно простой фазовый состав: видны только рефлексы металлического Со или Ni вместе с кристобалитом, а также аморфный ореол от аморфного кремнезема. В то же время фазовый состав образца 3К-Fe значительно сложнее: кремнезем присутствует в виде кристобалита, альфа-кварца и фазы аморфного кремнезема. Частицы железа состоят из фазы магнетита (Fe_3O_4) и Fe_2O_3 , а также в образце присутствует парагонит-2М1 (алюмосиликат натрия $NaAl_2(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$). Предварительно его образование можно объяснить тем, что биосырье имеет сложный состав и в пробе присутствуют все необходимые прекурсоры. Поскольку фазы кристобалита стабильны при температурах выше $1470\text{ }^\circ\text{C}$ согласно фазовой диаграмме для SiO_2 [154], можно предположить, что в процессе газификации локальная температура может быть достаточно высокой для образования этой фазы. Кроме того, наличие металлических кобальта и никеля в образцах после каталитической газификации в CO_2 (3К-Со и 3К-Ni) было подтверждено электронно-дифракционным анализом при исследовании с помощью ПЭМ (Рисунок 3.).

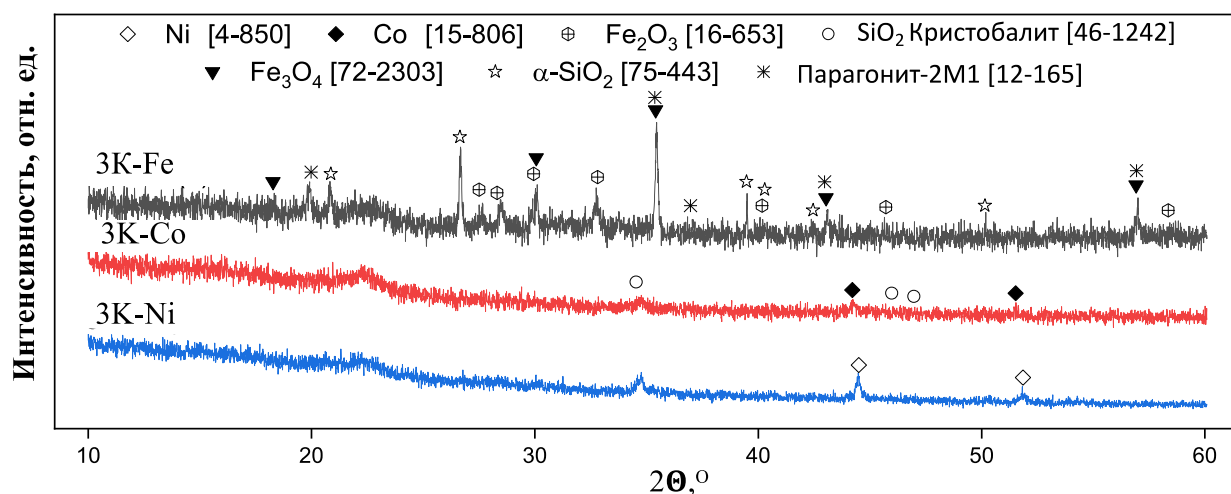


Рисунок 3.27. Рентгенограммы образцов после каталитических испытаний в газификации с использованием CO_2 . Номера карт ICDD указаны в квадратных скобках.

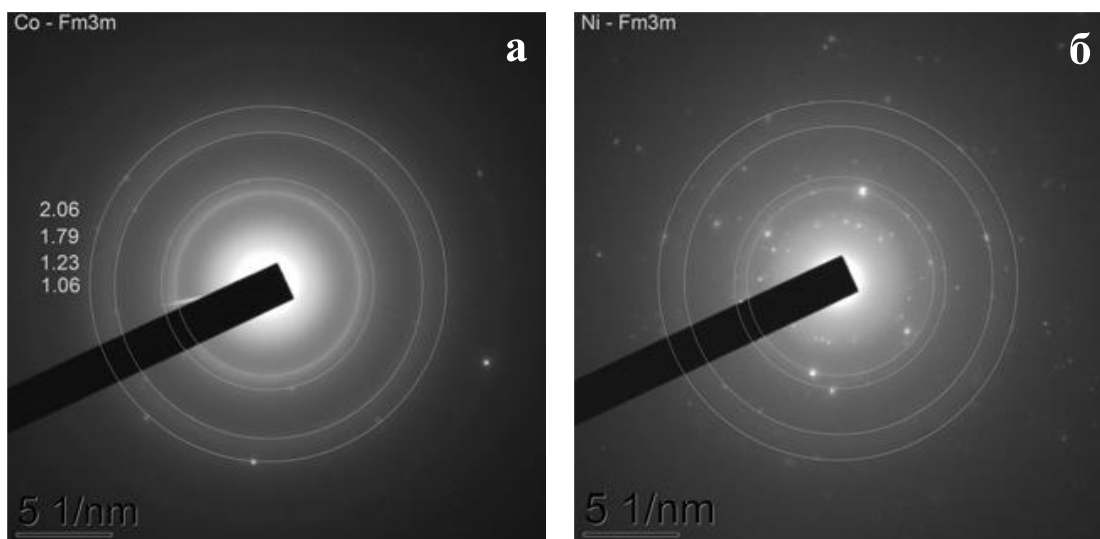


Рисунок 3.28. Электронограммы, полученные при исследовании с помощью ПЭМ образцов а – 3К-Со и б - 3К-Ni после каталитических испытаний при газификации в CO₂.

Все полученные материалы были исследованы в углекислотной газификации гидролизного лигнина (Рисунок 3. и Рисунок 3.). Каталитические испытания проводились при атмосферном давлении в проточном кварцевом реакторе и в диапазоне температур 25-800 °С и потоком CO₂ 30 мл/мин. Чистый лигнин использовали в качестве эталонного образца при каталитической углекислотной газификации.

Нетрудно заметить, что практически все образцы демонстрируют более высокие активности, чем исходный гидролизный лигнин без дополнительных солей. Исключение составляют только образцы 0,5К и 1К, демонстрирующие близкие каталитические активности к исходному лигнину. В случае фиксированной загрузки калием меньшую каталитическую активность проявляли образцы содержащие Ni, более активными были образцы содержащие Fe, и наиболее активными были образцы содержащие Co. Примечательно, что образцы с добавлением только переходного металла демонстрировали увеличение конверсии CO₂ на 10 и 14% для Fe и Co соответственно. В то же время при загрузке вместе с нитратом калия эти металлы проявляли синергизм и прирост конверсии CO₂ составлял 30 и 29 % для Fe и Co соответственно.

Несмотря на то, что при загрузке калия 0,5 и 1 масс. % активность образцов с соединениями кобальта выше, чем конверсия образцов с содержанием железа, в случае с 3 масс. % присутствия калия в образцах конверсия CO_2 демонстрирует обратный порядок. Тем не менее разница невелика и может быть интерпретирована как величина, соотносящаяся с ошибкой в рассматриваемом эксперименте. Железосодержащие образцы, демонстрирующие самый низкий уровень конверсии, в сочетании с 3 масс. % К демонстрирует значительное увеличение своей активности в рассматриваемом процессе. Это может быть связано с большим содержанием калия в независимости от второго компонента, но действительно контрольные испытания с сериями, приготовленными только с калием в качестве активного компонента, не подтвердили эту гипотезу, и здесь можно сделать вывод о явном синергизме.

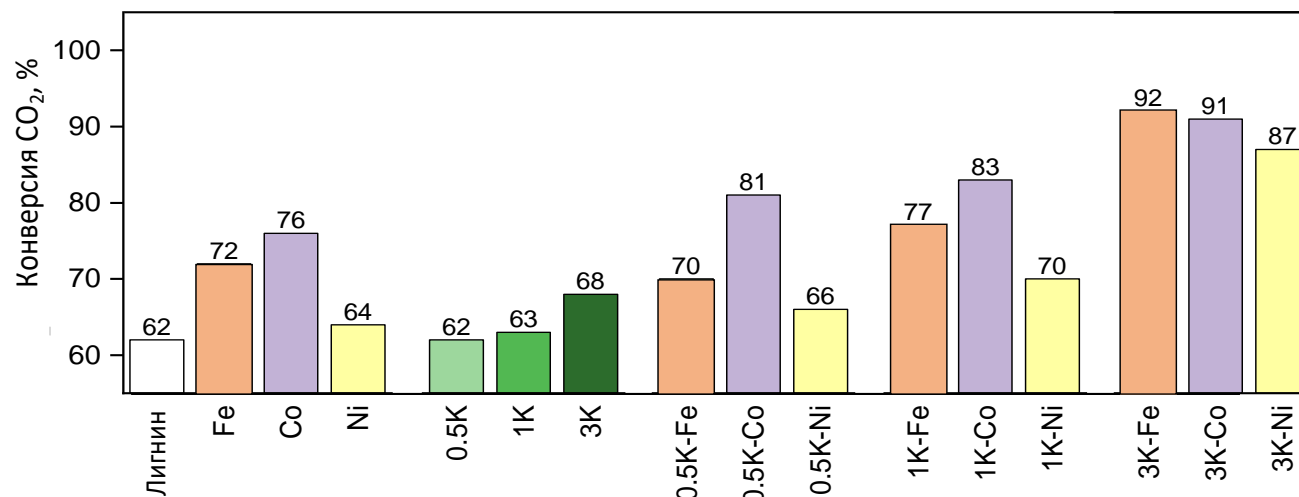


Рисунок 3.29. Конверсии CO₂ при температуре 800 °C для образцов с введенным на поверхность лигнина железом, кобальтом, никелем и калием.

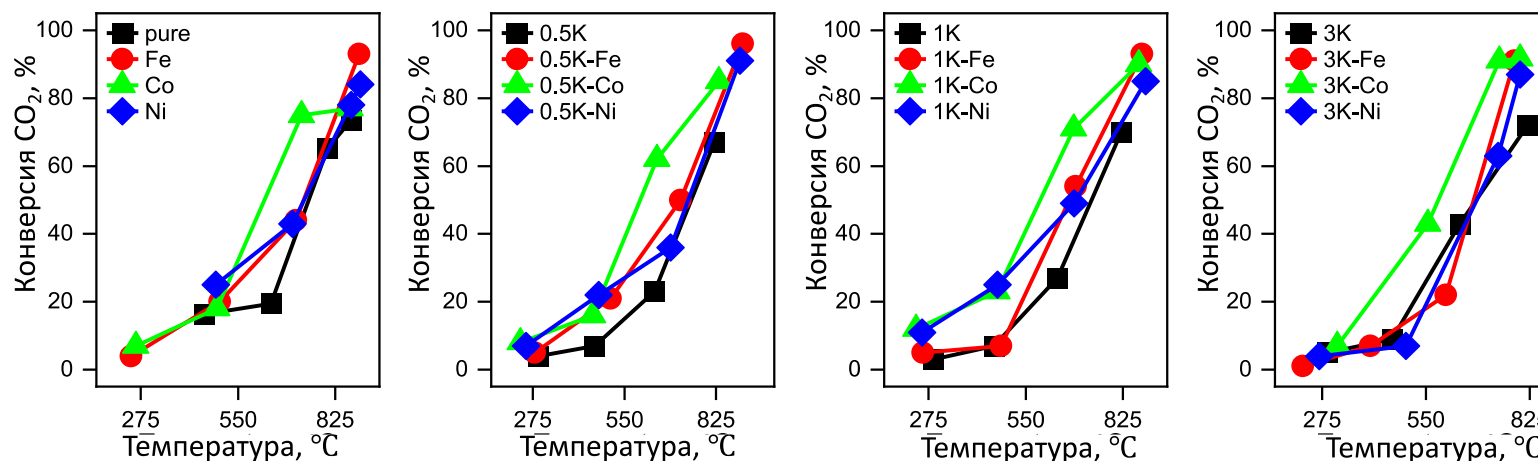


Рисунок 3.30. Зависимость конверсии CO₂ от температуры при газификации материалов на основе гидролизного лигнина.

Мы в своей работе сосредоточились на каталитической конверсии углеродного материала при температурах свыше 450 °С и в меньшей степени рассматриваем процесс пиролиза и смолообразования. После протекания процесса по данным газовой хроматографии были оценены моментальные конверсии CO₂ в монооксид углерода (Рисунок 3.).

Однако, больший интерес вызывает выход по углероду из углекислого газа и из гидролизного лигнина и влияние нанесенных катализаторов на этот процесс. Для оценки этих параметров были проинтегрированы потоки CO₂ на входе в реактор и потоки CO₂ и CO на выходе по времени для всех рассматриваемых экспериментов. Также по массе загруженного материала и массовой доле углерода в лигнине из данных элементного анализа были получено количество углерода в образцах. После очевидных преобразований было получено количество вещества в ммоль для реагентов и продуктов рассматриваемого процесса. Полученные данные представлены в таблице 3.5.

По полученным данным были определены выходы в монооксид углерода в реакции углекислотной конверсии по CO₂ и по углероду из гидролизного лигнина для проведенного нами взаимодействия в диапазоне температур 500-800 °С. Можно заметить, что интегральные конверсии в монооксид углероды наибольшие для образцов с содержанием кобальта. Также принимая во внимание каталитические кривые (рис. 3.31) и конверсии при температуре 800 °С (рис. 3.32) можно сказать, что конверсия при 800 °С не является абсолютным индикатором активности катализатора в выбранном процессе, принимая во внимание тот факт, что мы работаем с реальным материалом, который содержит большое количество неэквивалентных атомов углерода, которые вступают в реакцию в разное время, в зависимости от своего положения и активности. То есть, к 800 °С, по данным интегральных конверсий можно заметить, что большая часть углерода в случае образцов с кобальтом уже вступила в реакцию, а в случае образцов с содержанием железа и кобальта, большая часть углерода, оставшегося к началу процесса газификации (более 500 °С) не успела прореагировать, учитывая тот факт, что

оценка углерода в гидролизном лигнине происходит с учетом того углерода, который материал теряет при пиролизе.

Таблица 3.5. Результаты определения абсолютных количеств веществ, вошедших и вышедших из реактора в ходе эксперимента по углекислотной конверсии гидролизного лигнина и материалов на его основе.

Образец	n(CO) на выходе, ммоль	n(CO₂) вошедший, ммоль	n(C) в образце, ммоль
Исходный лигнин	24,2	40,2	31,6
Co	42,3	40,2	30,1
Fe	30,3	40,2	30,1
Ni	31,7	40,2	30,1
0.5K	24,2	40,2	31,5
0.5K-Co	45,9	40,2	29,9
0.5K-Fe	33,1	40,2	29,9
0.5K-Ni	30,1	40,2	29,9
1K	26,6	40,2	29,9
1K-Co	47,1	40,2	29,7
1K-Fe	35,1	40,2	29,7
1K-Ni	36,7	40,2	29,7
3K	34,7	40,2	30,7
3K-Co	52,0	40,2	29,4
3K-Fe	32,5	40,2	29,4
3K-Ni	33,3	40,2	29,4

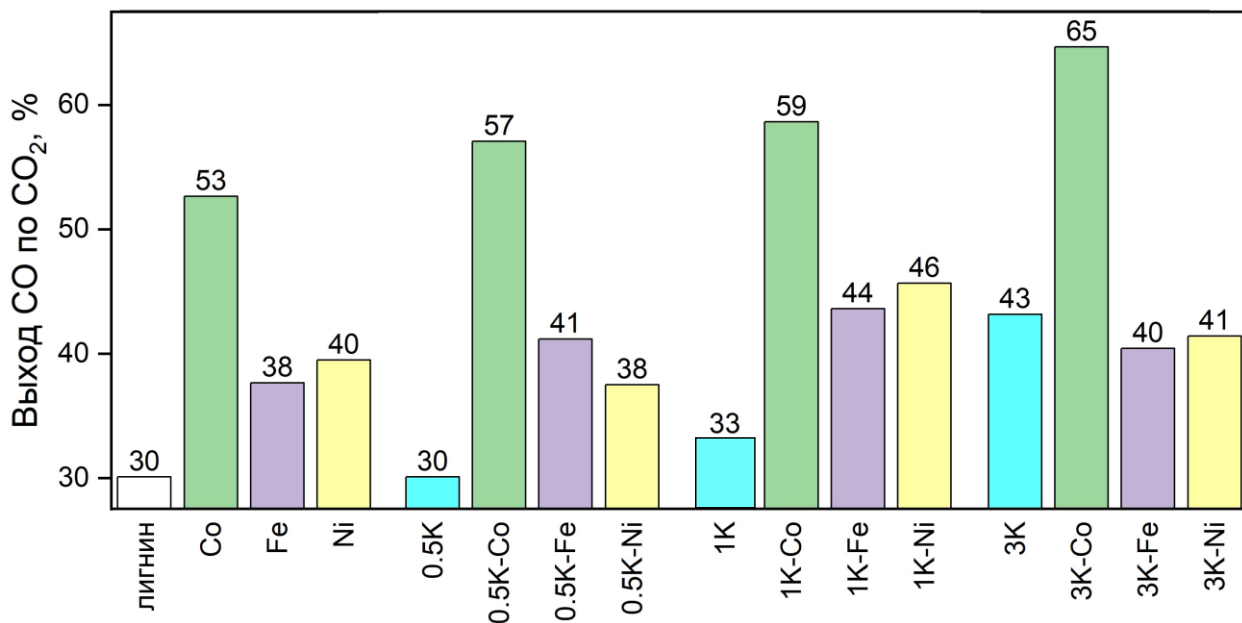


Рисунок 3.31. Выход монооксида углерода по CO_2 в рассматриваемом процессе для исходного гидролизного лигнина и материалов, синтезированных на его основе.

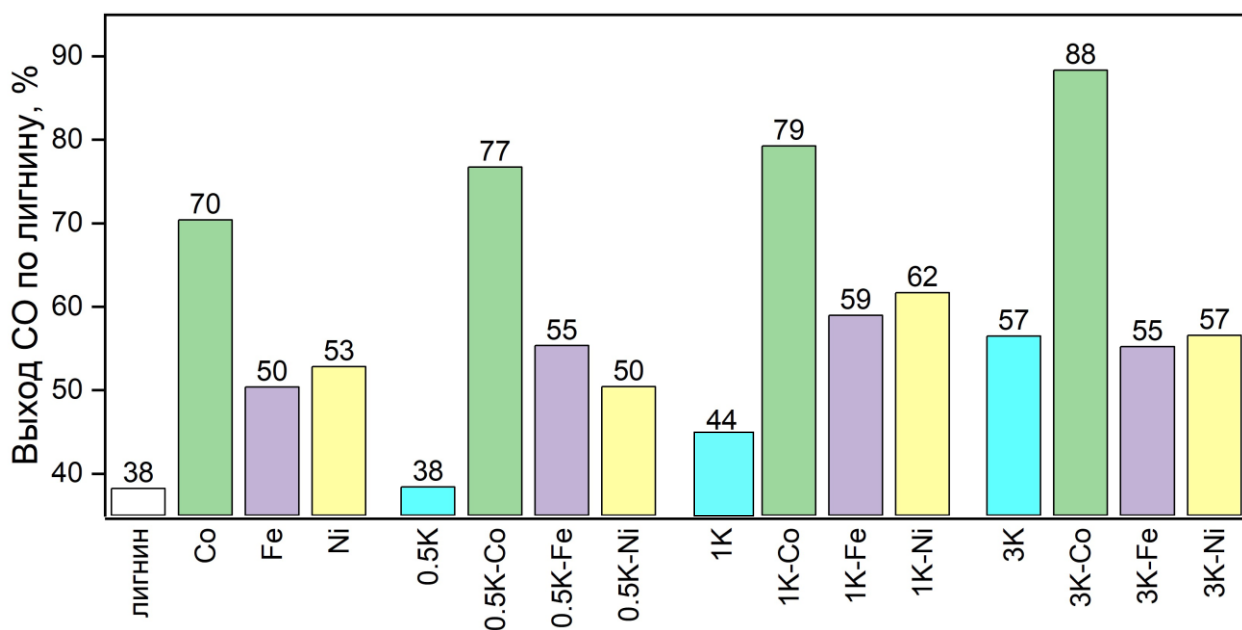


Рисунок 3.32. Выход монооксида углерода по CO_2 в рассматриваемом процессе для исходного гидролизного лигнина и материалов, синтезированных на его основе.

Таким образом, образцы 3K-Fe и 3K-Ni содержат большее количество активных атомов углерода, которые к $800\text{ }^\circ\text{C}$ только начинают вступать в реакцию, а в образце 3K-Co, эти атомы углерода уже вступили в реакцию с образованием

СО. Более полная конверсия, по-видимому, привела к укрупнению металлсодержащих частиц в образце с кобальтом, по сравнению с образцом с содержанием никеля, которые были извлечены из реакторов при одинаковом времени и условиях процесса.

Заключение по разделу

Исследование каталитических материалов на основе гидролизного лигнина для реакции газификации с CO_2 показало значительное увеличение конверсии CO_2 при нанесении переходного металла на поверхность вместе с калием, причем чем больше калия, тем выше конверсия. Снимки СЭМ (как фотографии, так и картирование по элементам) не дают информации о существенном различии между образцами: появление на поверхности «островков» с высокой концентрацией калия предсказуемо с точки зрения высокой его общей концентрации. Изображения ПЭМ дали следующий порядок образцов по размеру их частиц: $3\text{K-CoL} \gg 3\text{K-NiL} > 3\text{K-FeL}$ (для остатков после каталитических испытаний). Но образец с никелем обладает наименьшей каталитической активностью, а образец с кобальтом – наибольшей. Этот факт не может быть твердо объяснен размером частиц, поскольку общая зависимость предполагает обратный порядок: чем меньше частицы, тем выше должна наблюдаться конверсия. Предположительно, высокая активность образца с Со приводит к высокой конверсии углерода при более низких температурах. Поскольку эксперимент проводили при линейной развертке по температуре, возможно, количество углерода в реакторе при высоких температурах в случае материала, содержащего соединения кобальта, значительно меньше, чем в менее активных образцах, содержащих Ni и Fe. Возможное объяснение такого каталитического поведения можно предложить по данным РФА и электронографии образцов после каталитических испытаний: происходит образование металлических Со и Ni, которым предположительно можно приписать высокую каталитическую активность; металлического железа в таком случае не было обнаружено, вероятно, из-за трудной восстанавливаемости оксидов железа и из-за

его нестабильности в воздушной атмосфере и, кроме того, из-за аномального рассеяния рентгеновских лучей при использовании медного источника.

Мы предположили, что большая часть углерода в образце на основе кобальта прореагировала при температурах ниже 800 °С, тогда как оба менее активных образца (3К-Fe и 3К-Ni) демонстрируют более высокую мгновенную конверсию: это указывает на то, что количество химически активного углерода по-прежнему высокое. ПЭМ-изображения могут служить косвенным подтверждением этой гипотезы: крупные частицы в случае образца, содержащего соединения Со, могут быть результатом значительного распада углеродной матрицы. Итак, был выявлен оптимальный состав: 3 масс. % К и 5 масс. % Со является оптимальным каталитическим материалом для газификации гидролизного лигнина с помощью CO_2 .

4. Материальный баланс

В оценки сходимости материального баланса, в работе были проведены дополнительные эксперименты углекислотной газификации для образцов: исходный лигнин, ЗК-Fe/лигнин, ЗК-Co/лигнин, ЗК-Ni/лигнин.

Сходимость материального баланса оценивалась как отношение количества углерода, попадающего в реактор (углерод из лигнина и углерод из CO_2 , проходящий через реактор за время проведения процесса), к количеству углерода, получаемого в результате процесса (газовые продукты, жидкие продукты, твёрдый остаток).

Количество углерода из исходного гидролизного лигнина было определено из массовой доли углерода, получаемого в ходе CHNS-элементного анализа и массы загрузки гидролизного лигнина. Количество углекислого газа, попадающее в реактор в ходе процесса было определено по данным регуляторов расхода газа и времени проведения эксперимента. Формула для оценки количества углерода, поступающих в реактор представлена ниже:

$$n_c(\text{до реакции}) = n_c(\text{образец}) + n_c(\text{CO}_2) = \frac{m(\text{образец}) * \omega_c}{M_c} + \frac{\gamma_{\text{CO}_2} * t}{V_{m\text{CO}_2}}$$

где $n_c(\text{образец})$ – количество углерода в навеске материала, помещенного в реактор, моль; $n_c(\text{CO}_2)$ – количество углекислого газа, поступающее в реактор, моль; $m(\text{образец})$ – масса гидролизного лигнина, используемая для приготовления образца, помещаемого в реактор, г; ω_c – массовая доля углерода в исходном гидролизном лигнине; M_c – молярная масса углерода, г/моль; γ_{CO_2} – объемная скорость потока CO_2 в реактор, мл/мин; t – время проведения эксперимента, мин; $V_{m\text{CO}_2}$ – мольный объем CO_2 в термобарических условиях работы регулятора расхода газа.

Количество углерода в веществах-продуктах определяли из газовых продуктов, жидких продуктов и твёрдого остатка. Количество углерода в основных газовых продуктах (метан и CO) определяли по данным газовой хроматографии, интегрируя поток соответствующих веществ на выходе из реактора. Количество углерода в жидких продуктах определяли по массе жидких продуктов и данным,

полученным в ходе CHNS анализа жидких продуктов. Формула для оценки количества углерода в продуктах представлена ниже:

$$n_c(\text{в продуктах}) = n_c(\text{тв.}) + n_c(\text{ж.}) + n_c(\text{г.}) = \\ = \frac{m(\text{тв. ост.}) * \omega_c(\text{тв. ост.})}{M_c} + \frac{m(\text{ж.}) * \omega_c(\text{ж.})}{M_c} + \frac{V_{CO}}{V_{mCO}} + \frac{V_{CH_4}}{V_{mCH_4}} + \frac{V_{CO_2}}{V_{mCO_2}}$$

где $m(\text{тв. ост.})$ и $m(\text{ж.})$ - массы твердых и жидких продуктов соответственно, г.; $\omega_c(\text{тв. ост.})$ и $\omega_c(\text{ж.})$ – массовые доли углерода в твердых и жидких остатках соответственно; M_c – молярная масса углерода, г/моль; V_{m_i} – мольный объем соответствующего газового компонента при комнатной температуре.

Длительность экспериментов составляла от 140 до 160 минут, анализ газовых продуктов методом ГХ производили раз в 15 минут. Для корректной оценки потока газовых продуктов из реактора между анализами ГХ проводилась интерполяция Гауссовой функцией, параметры которой подбирались с помощью МНК. Полученная функция подвергалась интегрированию во временных пределах проведения эксперимента. Качество интерполяции оценивали по близости параметра R^2 к единице. Общий вид Гауссовой функции представлен ниже:

$$f(x) = ae^{-\frac{(x-b)^2}{2c^2}}$$

Для аппроксимации зависимости CO_2 от времени была использована функция следующего вида:

$$f(x) = 100 - ae^{-\frac{(x-b)^2}{2c^2}}$$

Подбор параметров Гауссовой функции и численное интегрирование проводили в программном пакете Wolfram Mathematica v13.3. В таблицах 4.1 -4.3 приведены параметры Гауссовых функций для зависимостей потока соответствующего газового компонента от времени в ходе рассматриваемых экспериментов. Потоки основных газовых компонентов (CO , CH_4 , CO_2) на выходе из реактора экспериментально полученные точки (эксп.) и результат аппроксимации Гауссовыми функциями (аппр.) для исходного лигнина, 3К-Fe/лигнин, 3К-Co/лигнин, 3К-Ni/лигнин.

Таблица 4.1. Параметры Гауссовых функций для зависимости потока СО от времени.

Материал	a	b	c	R²	Интегральный поток СО, мл	n(CO), ммоль
Исходный лигнин	146,35	94,28	20,40	0,9872	7484,65	306,74
ЗК- Fe/лигнин	190,67	93,86	18,18	0,9872	8690,74	356,17
ЗК- Со/лигнин	214,24	84,68	13,36	0,9485	7177,34	294,15
ЗК- Ni/лигнин	203,07	73,83	16,26	0,9959	8276,93	339,21

Таблица 4.2. Параметры Гауссовых функций для зависимости потока СН₄ от времени.

Материал	a	b	c	R²	Интегральный поток СН₄, мл	n(CH₄), ммоль
Исходный лигнин	9,19	42,99	8,42	0,9937	194,25	7,96
ЗК- Fe/лигнин	2,18	56,26	8,97	0,9887	49,0827	2,01
ЗК- Со/лигнин	25,95	45,04	4,43	0,9943	288,27	11,81
ЗК- Ni/лигнин	1,84	28,77	11,81	0,9943	54,35	2,23

Таблица 4.3. Параметры Гауссовых функций для зависимости потока CO₂ от времени.

Материал	a	b	c	R²	Интегральный поток CO₂, мл	n(CO₂), ммоль
Исходный лигнин	54,51	89,61	36,84	0,9437	13233,87	542,37
ЗК- Fe/лигнин	74,48	88,85	31,74	0,897	9883,8	405,07
ЗК- Со/лигнин	81,78	79,93	24,34	0,933	9110,56	373,38
ЗК- Ni/лигнин	85,17	70,34	22,96	0,933	9112,37	373,46

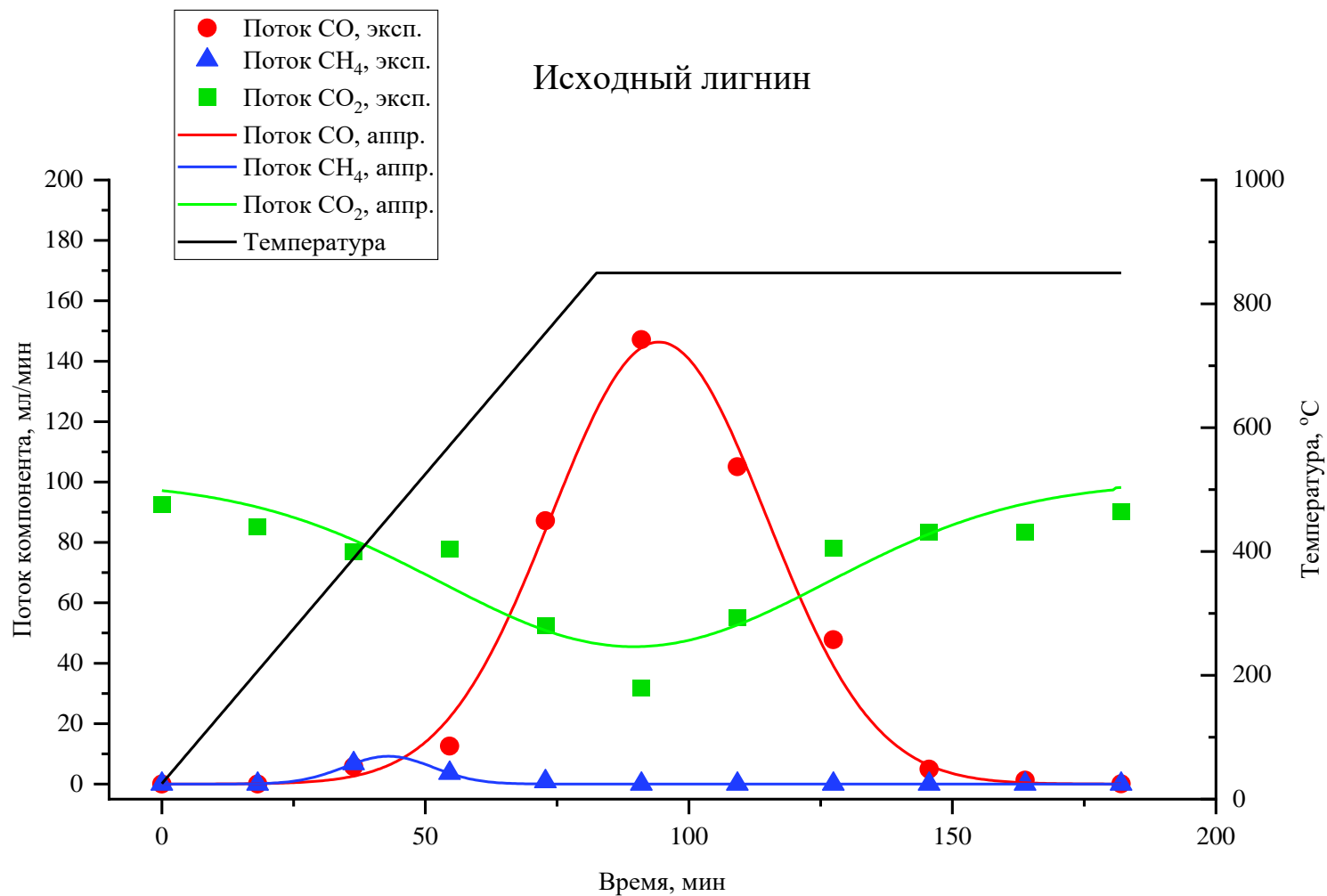


Рисунок 4.1. Потoki основных газовых компонентов (CO, CH₄, CO₂) на выходе из реактора экспериментально полученные точки (эксп.) и результат аппроксимации Гауссовыми функциями (аппр.) для исходного лигнина.

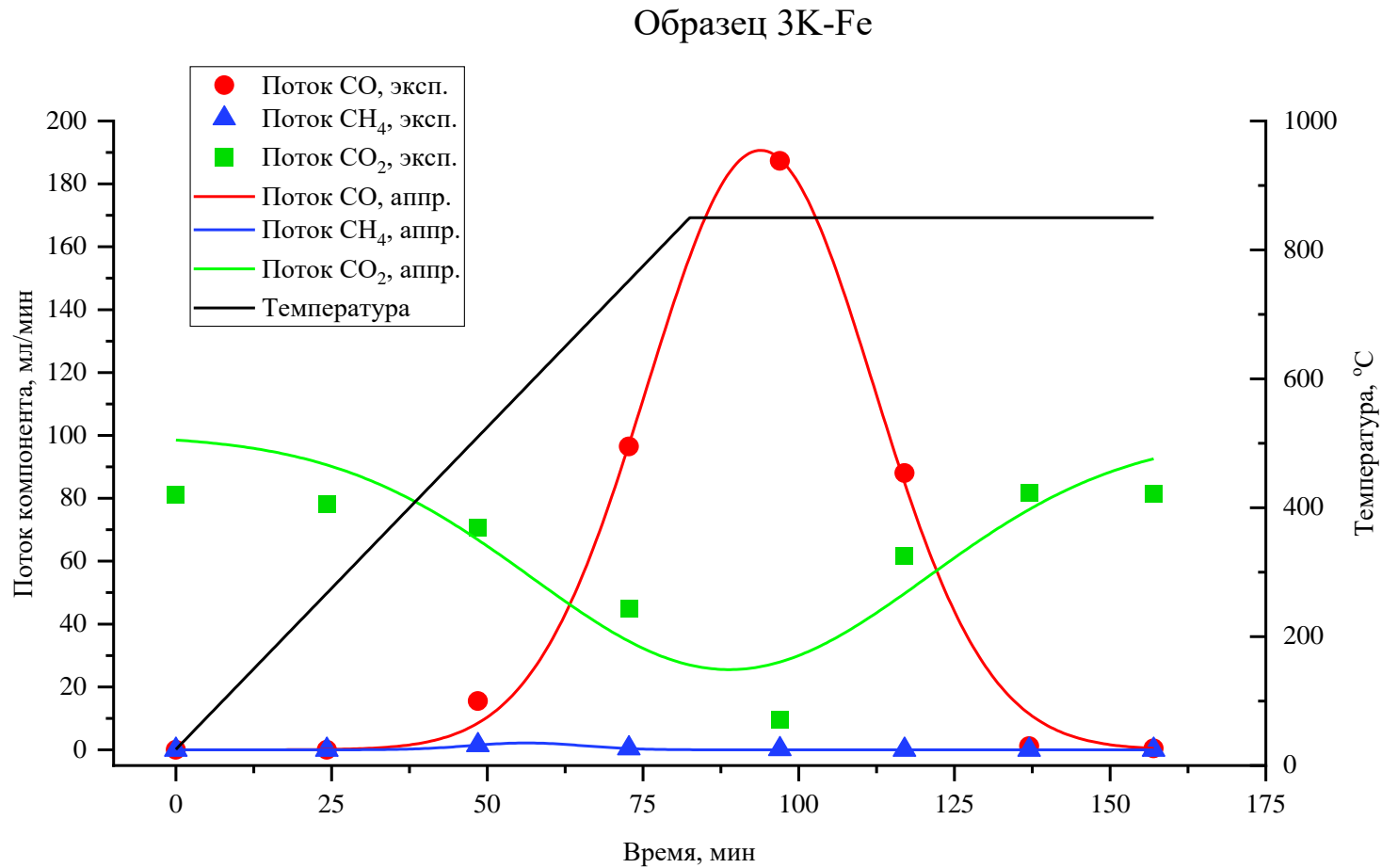


Рисунок 4.2. Потoki основных газовых компонентов (CO, CH₄, CO₂) на выходе из реактора экспериментально полученные точки (эсп.) и результат аппроксимации Гауссовыми функциями (аппр.) для образца 3К-Fe.

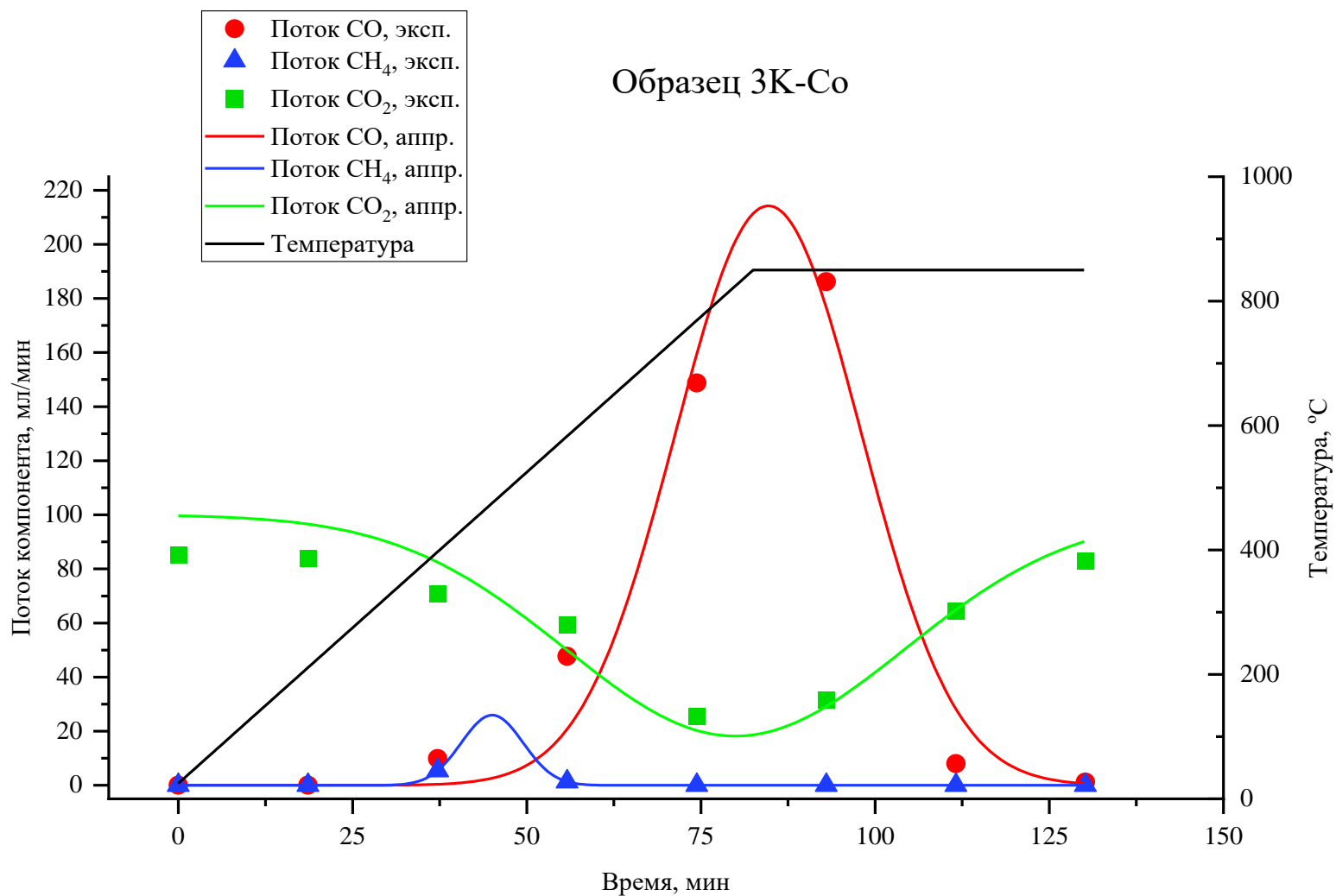


Рисунок 4.3. Поток основных газовых компонентов (CO, CH₄, CO₂) на выходе из реактора экспериментально полученные точки (эксп.) и результат аппроксимации Гауссовыми функциями (аппр.) для образца 3К-Со.

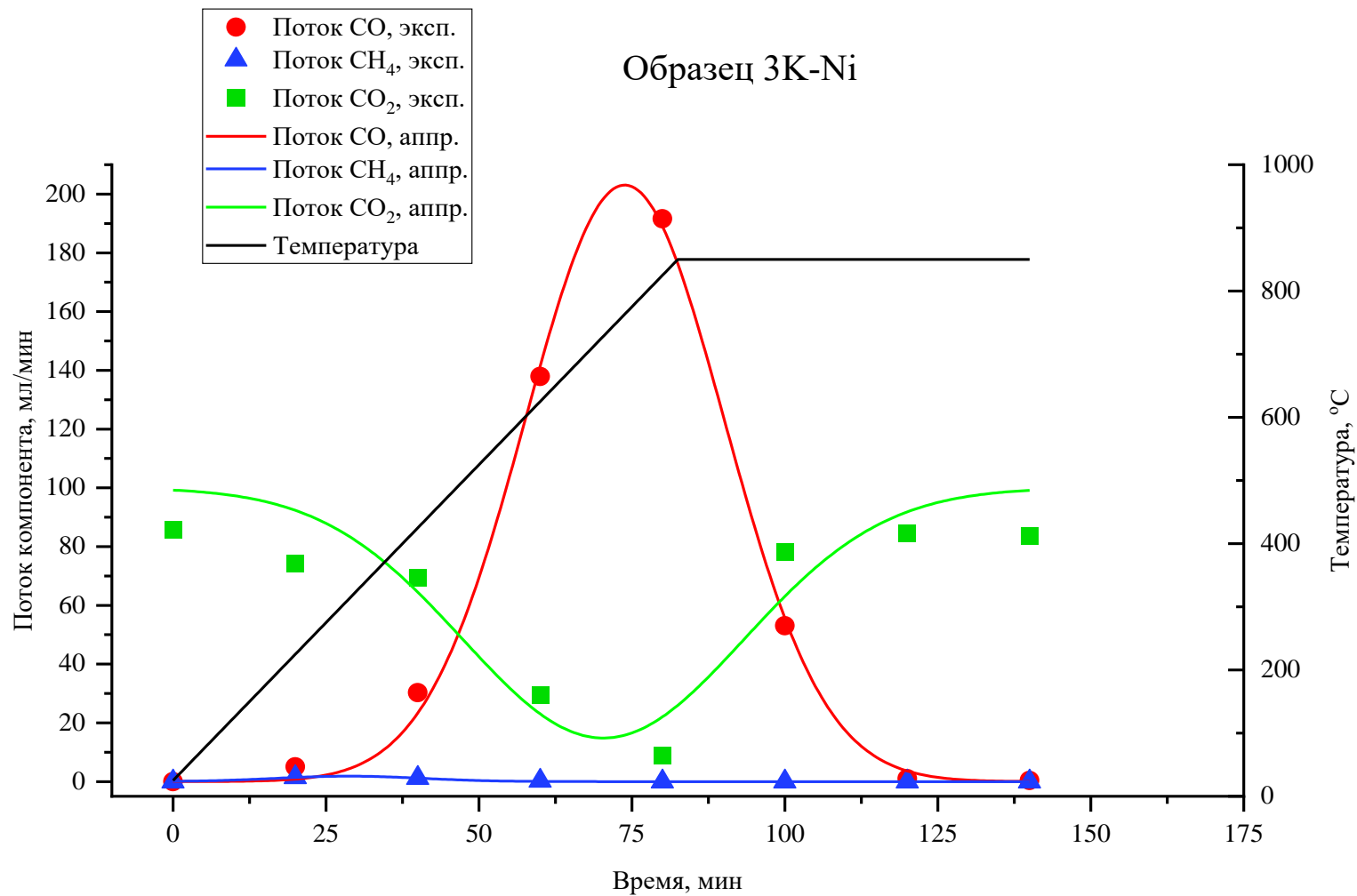


Рисунок 4.4. Поток основных газовых компонентов (CO, CH₄, CO₂) на выходе из реактора экспериментально полученные точки (эксп.) и результат аппроксимации Гауссовыми функциями (аппр.) для образца 3К-Ni.

Массовые доли углерода в жидких и твёрдых остатках определяли с помощью CHNS анализа соответствующих остатков. Результаты CHNS анализа остатков представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4. Результаты CHNS анализов твёрдых и жидких остатков углекислотной конверсии.

Материал	$\omega_C, \%$	$\omega_H, \%$	$\omega_N, \%$	$\omega_S, \%$	m_i, г
Исходный лигнин, тв. ост.	2,33	0,02	0,06	0,36	0,6742
Исходный лигнин, ж. ост.	61,52	6,73	0,57	0,40	0,818
3К-Fe, тв. ост.	0,47	0,01	0,12	0,43	1,264
3К-Fe, ж. ост.	48,12	5,34	7,39	0,82	0,967
3К-Co, тв. ост.	0,46	0,04	0,15	0,25	1,361
3К-Co, ж. ост.	51,26	5,78	8,17	0,75	1,166
3К-Ni, тв. ост.	0,30	0,04	0,15	0,30	1,461
3К-Ni, ж. ост.	41,8	5,22	9,98	0,90	0,982

Количество углерода, попадающее в реактор и количество углерода в продуктах процесса были просуммированы, как указано выше. Отношение количеств углерода, попавших в реактор и обнаруженные в продуктах представлены в таблице 4.5.

Таблица 4.5. Материальный баланс по углероду для рассматриваемых материалов в ходе углекислотной конверсии.

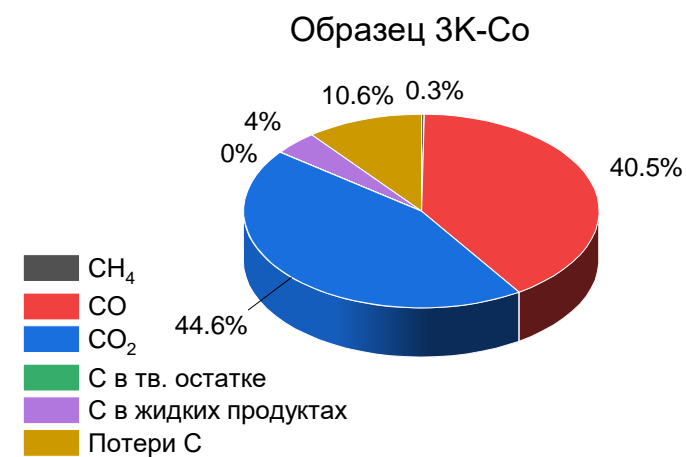
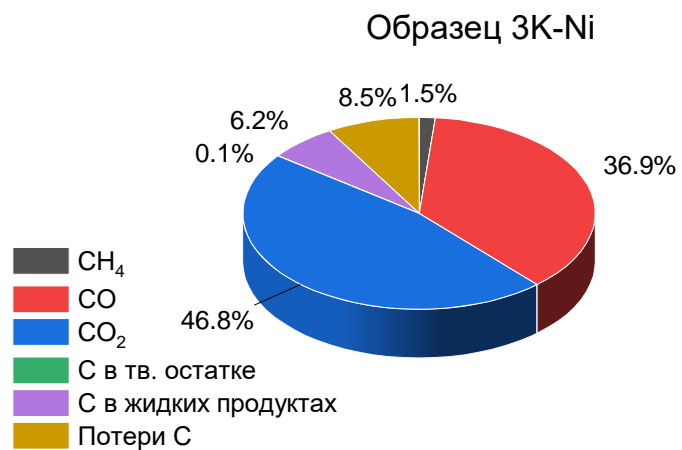
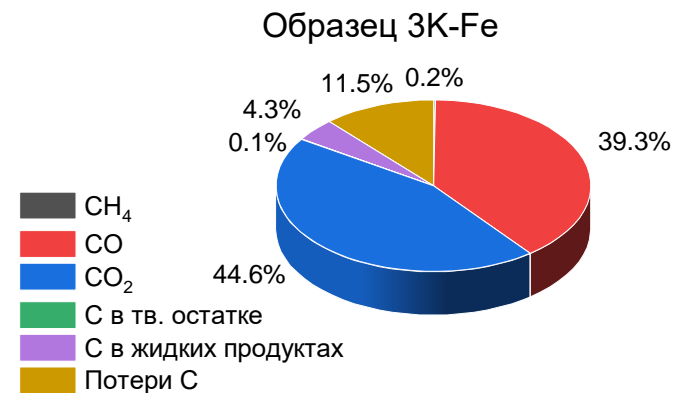
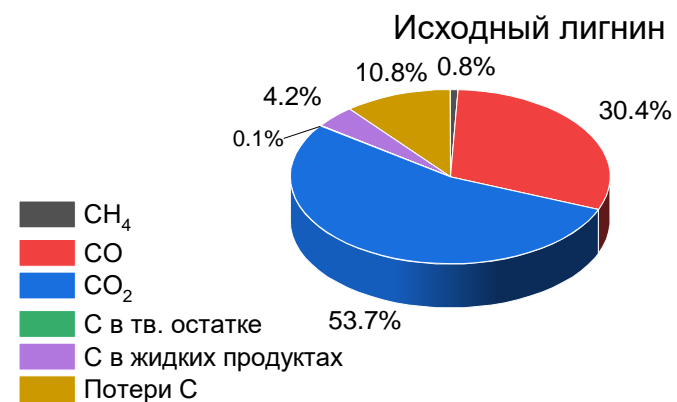
Материал	пс в материале, ммоль	пс в CO₂, поступающем в реактор, ммоль	∑пс вход., ммоль	пс в тв. остатке, ммоль	пс в ж. остатке, ммоль	пс в газовых продуктах, ммоль	∑пс в продуктах, ммоль	∑пс, в продуктах /∑пс вход.*100%, %
Исходный лигнин	263,9	745,9	1009,8	1,3	41,9	857,08	900,3	89,2
ЗК-Fe	263,9	643,4	907,3	0,5	38,8	763,26	802,5	88,5
ЗК-Co	263,9	533,6	797,5	0,5	49,8	679,35	729,6	91,5
ЗК-Ni	263,9	573,8	837,7	0,3	34,2	714,90	748,9	89,4

Существенные потери углеродсодержащих продуктов обусловлены сложностью процесса, синхронным протеканием пиролиза, взаимодействием с газифицирующим агентом и др. Наличие низкомолекулярных органических продуктов, которые не подвергались анализу газовой хроматографией, сорбцией продуктов на внутренних стенках капилляров установки – основные источники потерь углерода в ходе рассматриваемого процесса.

Отличие выхода по углероду в монооксид для данного опыта по сравнению с представленными в данной работе ранее обусловлено более низким отношением объемного потока одного из реагентов (CO_2) относительно опыта с использованием реактора – трубки. В случае прямого реактора с внутренним диаметром 8 мм и объемным потоком диоксида углерода 30 мл/мин поток CO_2 через единицу внутренней площади сечения реактора составляет 0,597 мл/мм². В случае использования реактора с расширением для большей загрузки с внутренним диаметром 20 мм и объемным потоком 100 мл/мин поток на единицу площади внутреннего сечения реактора составляет 0,318 мл/мм². Уменьшение концентрации CO_2 в ходе процесса объясняет меньший выход по монооксида углерода по углероду лигнина, относительно опытов с прямым реактором.

Различие в количестве углерода в детектируемых газовых продуктах объясняется различной длительностью экспериментов. В случае исходного лигнина процесс происходил дольше, а так как в сумме количеств веществ газовых продуктов есть существенный вклад непрореагировавшего CO_2 , n_C в газовых продуктах исходного лигнина существенно превышает аналогичный параметр для лигнина с использованием любого из катализаторов. Состав продуктов представлен на круговых диаграммах (рисунок 4.5).

Рисунок 4.5. Соотношения основных продуктов и непрореагировавшего CO₂ для рассматриваемых образцов в процессе углекислотной конверсии гидролизного лигнина.



Заключение

лигнина в монооксид углерода. Было показано, что наибольшей каталитической активностью в данной реакции обладают соединения железа. Соединения никеля с массовым содержанием металла 5% масс. и 7% масс (по отношению к количеству исходного лигнина) проявляют меньшую каталитическую активность в данном процессе. Однако при более низком содержании переходного металла (1 и 3 масс. %) каталитическая активность катализаторов, полученных на основе всех трех элементов триады железа достаточно близка. Оптимальное содержание металла по данным эксперимента составило 7 % по массе.

Было исследовано влияние различных методов нанесения на поверхность лигнина, выступающего в качестве реагента, соединений железа на каталитическую активность в углекислотной конверсии лигнина. Показано, что наибольшая конверсия CO_2 наблюдается при использовании метода нанесения прекурсора железа пропиткой водным раствором соли железа с избытком воды относительно влагоемкости гидролизного лигнина. Физико-химическими методами было показано, что данный способ обеспечивает также наилучшую равномерность в распределении соединения железа на поверхности гидролизного лигнина.

Исследовано влияние добавки калия в качестве промотора к катализаторам 5% FeO_x /лигнин, 5% CoO_x /лигнин и 5% NiO_x /лигнин. Было показано, что добавление 3 % масс. калия (в виде KNO_3) позволяет существенно увеличить конверсию углекислого газа в рассматриваемом процессе.

Исследовано влияние характера использованных образцов (чистый лигнин, 3%К-7%Fe/лигнин, 3%К-7%Co/лигнин, 3%К-7%Ni/лигнин) на материальный баланс по углероду в процессе углекислотной газификации лигнина. Потери углерода в ходе реакции составили в среднем 10,4 %, при этом наименьшие потери наблюдались при использовании образца 3%К-7%Ni/лигнин.

Результаты и выводы

1. Физико-химическими методами (РФА, СЭМ, ПЭМ) и с помощью каталитического эксперимента, ориентированного на углекислотную конверсию лигнина, исследованы системы MeO_x /лигнин, где Me - металл из триады железа — Fe, Co, Ni. Показано, что наибольшей каталитической активностью обладают образцы лигнина с добавленным к нему оксидом железа с содержанием металла 7 масс. %. При этом наименее активный образец, содержащий оксид никеля, после проведения реакции газификации демонстрирует образование частиц оксида никеля (II) и металлического никеля. Кобальтсодержащий образец CoO_x /лигнин также показывает образование фазы металлического кобальта по данным РФА. Есть основания предполагать, что высокая активность железосодержащего катализатора может быть обусловлена как природой самого металла, так и его высокой дисперсностью.
2. Показано, что оптимальным методом нанесения катализатора на поверхность гидролизного лигнина является пропитка лигнина водным раствором нитрата металла с двукратным избытком количества воды по сравнению с влагоемкостью исходного лигнина. При этом отмечена следующая закономерность: наиболее активные образцы MeO_x /лигнин демонстрируют наибольшую равномерность в распределении железа на поверхности лигнина по данным РСМА.
3. Установлено, что добавление 3 масс. % калия (в виде KNO_3) к нанесенным на лигнин оксидов металлов триады железа позволяет увеличить скорость конверсии углекислого газа в рассматриваемом процессе более чем на 50 % относительно соответствующего монометаллического образца MeO_x /лигнин при 800 °С.
4. Показано, что выходы монооксида углерода по углерод-содержащим реагентам для образцов MeO_x /лигнин с промотирующей добавкой калия уменьшаются в следующем ряду: CoO_x /лигнин \gg FeO_y /лигнин \approx NiO_z /лигнин.

Список литературы

1. Huang X., Zhang F., Wang Y. Catalytic Coal Gasification // Sustainable Catalytic Processes. Elsevier, 2015. P. 179–199.
2. B. Shah, M. Shah, V. Shah, M. Prajapati. An Anatomized study on the progress and prospects of CO₂ utilization technology. // Case Studies in Chemical and Environmental Engineering, 2023. P.100381.
3. M. B. Ansari, S.-E. Park. Carbon dioxide utilization as a soft oxidant and promoter in catalysis // Energy Environ. Sci. – 2012. – V. 5. – P.9419–9437.
4. Jr. S.E. Lebo. Lignin / Lebo Jr. S.E., Gargulak J.D., McNally T.J. // Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. American Cancer Society. - 2001.
5. P. S. S. Prasad. Fischer–Tropsch synthesis by carbon dioxide hydrogenation on Fe-based catalysts / P. S. S. Prasad, J. W. Bae, K.-W. Jun, K.-W. Lee. // Catal. Surv. Asia -2008. -V. 12. -P. 170–183.
6. M. E. Dry. The Fischer–Tropsch process: 1950–2000 / M.E. Dry. // Catalysis Today.-2002.-V.71.-P.227– 241.
7. I. Omae Aspects of carbon dioxide utilization / I. Omae // Catal Today. Elsevier, 2006. Vol. 115, № 1–4. P. 33–52.
8. N. Yoneda. Recent advances in processes and catalysts for the production of acetic acid / N. Yoneda, S. Kusano, M. Yasui, P. Pujado. // Appl Catal A Gen. Elsevier. 2001. - V. 221, № 1–2. - P. 253–265.
9. V.S. Sikarwar. Progress in biofuel production from gasification / V.S. Sikarwar, Z. Ming, P. S. Fennell, N. Shah, E.J. Anthony // Prog Energy Combust Sci. - 2017. - V. 61. - P. 189–248.
10. E.G. Baker. Mechanisms of catalytic biomass gasification / Baker E.G., Mudge L.K // J Anal Appl Pyrolysis. Elsevier. - 1984. - V. 6, № 3. - P. 285–297.
11. R. Rinaldi. Paving the Way for Lignin Valorisation: Recent Advances in Bioengineering, Biorefining and Catalysis / R. Rinaldi, R. Jastrzebski Rinaldi R. et al. // Angewandte Chemie - International Edition. - 2016. - V. 55, № 29. - P. 8164–8215.

12. C. Li Catalytic Transformation of Lignin for the Production of Chemicals and Fuels / C. Li, X. Zhao, A. Wang, G.W. Huber // Chem Rev. - 2015. - V. 115, № 21. - P. 11559–11624.
13. S.P.S. Chundawat. Deconstruction of lignocellulosic biomass to fuels and chemicals / S.P.S. Chundawat, G.T. Beckham, M.E. Himmel, B.E. Dale// Annu Rev Chem Biomol Eng. 2011. Vol. 2. P. 121–145.
14. C. Chio. Lignin utilization: A review of lignin depolymerization from various aspects / C. Chio, M. Sain, W. Qin. // Renewable and Sustainable Energy Reviews. Pergamon. - 2019. - V. 107. - P. 232–249.
15. R. Sánchez. Exploitation of hemicellulose, cellulose and lignin from *Hesperaloe funifera* / R. Sánchez, A. Rodriguez, J.C. Garcia, A. Rosal, L. Jimenez // Bioresour Technol. - 2011. - V. 102, № 2. - P. 1308–1315.
16. D. Damayanti. Product distribution of chemical product using catalytic depolymerization of lignin / Damayanti D., Wulandari Y.R., Wu H.S. // Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis. - 2020. - V. 15, № 2. - P. 432–453.
17. P.J. Deuss. From models to lignin: transition metal catalysis for selective bond cleavage reactions / P.J. Deuss, K. Barta // Coord. Chem. Rev. – 2016. – V. 306. – P. 510-532.
18. C. Zhang. Sell a dummy: Adjacent functional group modification strategy for the catalytic cleavage of lignin β -O-4 linkage. / C. Zhang, F. Wang. // Chin. J. Catal. – 2017. – V. 38. – P. 1102-1107.
19. Q.Q. Mei. Selectively transform lignin into value-added chemicals / Q.Q. Mei, X. Shen, H. Liu, B. Han. // Chin. Chem. Lett. – 2019. – V. 30. – P. 15-24.
20. H. Chen. Mechanism insight into photocatalytic conversion of lignin for valuable chemicals and fuels production: a state-of-the-art review / H. Chen, K. Wan, K. Zheng, Z. Zhang, Y. Zhang, D. Long. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2021.– V. 147. – P.111217.
21. M. Shahbaz, A critical review on the influence of process parameters in catalytic co-gasification: Current performance and challenges for a future prospectus / M.

- Shahbaz, T. Al-Ansari, M. Inayat, S. A. Sulaiman, P. Parthasarathy, G. McKay// Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2020. - V. 134. - P. 110382.
22. M. P. Pandey, C. S. Kim. Lignin Depolymerization and Conversion: A Review of Thermochemical Methods / M. P. Pandey, C. S. Kim // Chem. Eng. Technol. – 2011. – V. 34. – P. 29-41.
23. G. W. Huber; S. Iborra, A. Corma. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering / G. W. Huber; S. Iborra, A. Corma. // Chem. Rev. 2006. -V.106. – P. 4044-4098.
24. IPCC Working group i report, climate change 2021: the physical science basis: <https://www.ipcc.ch/2021/08/09/ar6-wg1-20210809-pr/>
25. A. J. Soria. Wood solubilization and depolymerization using supercritical methanol. Part 1: Process optimization and analysis of methanol insoluble components (bio-char) /A. J. Soria, A.G. McDonald, S.R. Shook // Holzforschung. 2008. – V. 62. – P. 402-408.
26. Ch. Schacht. From plant materials to ethanol by means of supercritical fluid technology / Ch. Schacht, C. Zetzl, G. Brunner // J. Supercrit. Fluids. – 2008. – V.46. – P. 299-321.
27. H. Wang. Ionic liquid processing of cellulose. H. Wang, G. Gurau, R. D. Rogers. // Chem. Soc. Rev. 2012. – V. 41. – P. 1519-1537.
28. R. Rinaldi. Depolymerization of cellulose using solid catalysts in ionic liquids. R. Rinaldi, R. Palkovits, F. Schüth. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2008. – V.47. – P. 8047-8050.
29. E. Blanco. Relevant aspects of the conversion of guaiacol as a model compound for bio-oil over supported molybdenum oxycarbide catalysts / E. Blanco, D.A. Aguirre-Abarca, J.N. Diaz de Leon, N. Escalona. // New Journal of Chemistry. - 2020. - V. 44, № 28. - P. 12027–12035.
30. D.P. Ye. Gasification of a South Australian low-rank coal with carbon dioxide and steam: Kinetics and reactivity studies / Ye D.P., Agnew J.B., Zhang D.K. // Fuel. Elsevier. - 1998. - V. 77, № 11. - P. 1209–1219.

31. I. Brodin. Oxidative stabilisation of kraft lignin for carbon fibre production / Brodin I., M. Ernstsson, G. Gellerstedt, E. Sjöholm // *Holzforschung*. - 2012. - V. 66, № 2. - P. 141–147.
32. T.G. Devi. Calcium catalysis in air gasification of cellulosic chars / T.G. Devi, M.P. Kannan // *Fuel*. Elsevier. - 1998. - V. 77, № 15. - P. 1825–1830.
33. S.G. Chen. Mechanism of alkali and alkaline earth catalyzed gasification of graphite by CO₂ and H₂O studied by electron microscopy / S.G. Chen, R.T. Yang // *J Catal*. Academic Press. - 1992. - V. 138, № 1. - P. 12–23.
34. L. Vecchione, M. Moneti, E. Bocci, A. D. Carlo, and P. Foscolo, “Steam Gasification of Pine Wood in a Fluidized Bed Reactor: Model Development and Validation at Different Operative Conditions” // 21st European Biomass Conference and Exhibition. 2013. - P. 841–848.
35. Y. C. Wang. Influence of biochar on soil air permeability and greenhouse gas emissions in vegetated soil: a review / Y. C. Wang, J. Y. Gu, J.J. Ni // *Biogeotechnics*. – 2023.
36. A. Di Carlo. Process simulation of a hybrid SOFC/mGT and enriched air/steam fluidized bed gasifier power plant / A. Di Carlo, D. Borello, and E. Bocci // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2013. - V. 38, №. 14. – P. 5857–5874.
37. J. Gil. Biomass Gasification in Fluidized Bed at Pilot Scale with Steam–Oxygen Mixtures. Product Distribution for Very Different Operating Conditions / J. Gil, M. P. Aznar, M. A. Caballero, E. Francés, and J. Corella // *Energy Fuels*. – 1997. - V. 11, №6. – P. 1109-1118.
38. Breault R.W. Gasification processes old and new: A basic review of the major technologies // *Energies (Basel)*. - 2010. - V. 3, № 2. - P. 216–240.
39. A. Pattiya. Fast pyrolysis of cassava rhizome in the presence of catalysts / Pattiya A., Titiloye J.O., Bridgwater A. V. // *J Anal Appl Pyrolysis*. - 2008. - V. 81, № 1. - P. 72–79.
40. K. Atsonios. Alternative thermochemical routes for aviation biofuels via alcohols synthesis: Process modeling, techno-economic assessment and comparison/ K.

- Atsonios, M.-A. Kougioumtzis, D. Panopoulos, E. Kakaras // *Appl Energy*. Elsevier. -2015. - V. - 138. - P. 346–366.
41. A. Akbarian. Challenges and opportunities of lignocellulosic biomass gasification in the path of circular bioeconomy / A. Akbarian, A. Andooz, E. Kowsari // *Bioresour Technol*. Elsevier Ltd. - 2022. - V. 362. - P. 127774.
42. C. Higman. Gasification / Higman C. // *Combustion Engineering Issues for Solid Fuel Systems*. // Elsevier. - 2008. P. 423–468.
43. X. Huang. Catalytic Coal Gasification/ X. Huang. // *Sustainable Catalytic Processes*. Elsevier. - 2015. – P. 179–199.
44. S. Friedman. Coal Liquefaction / Friedman S. et al. // *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*. American Cancer Society. - 1974.
45. S. Rapagna. Steam-gasification of biomass in a fluidised-bed of olivine particles / S. Rapagna, N. Jand, A. Kiennemann, and P. U. Foscolo // *Biomass and Bioenergy*. – 2000. - V. 19, № 3. – P. 187–197.
46. G. J. Corella. Biomass gasification in atmospheric and bubbling fluidized bed: effect of the type of gasifying agent on the product distribution / G. J. Corella, M. P. Aznar, and M. A. Caballero // *Biomass and Bioenergy*. 1999. - V. 17, № 5. - P. 389–403.
47. V.S. Sikarwar. Progress in biofuel production from gasification / V.S. Sikarwar, M. Zhao, P.S. Fenell // *Prog Energy Combust Sci*. Pergamon. - 2017. - V. 61. - P. 189–248.
48. A. Padurean. Pre-combustion carbon dioxide capture by gas-liquid absorption for Integrated Gasification Combined Cycle power plants / Padurean A., Cormos C.C., Agachi P.S. // *International Journal of Greenhouse Gas Control*. Elsevier. - 2012. - V. 7. - P. 1–11.
49. A.M. Parvez. Utilization of CO₂ in thermochemical conversion of biomass for enhanced product properties: a review / A.M. Parvez, M.T. Afzal, T.G. Victor Hebb, M. Schmid // *J. CO₂ Util.* – 2020. V. 40. – P. 101217.

50. A. Goepfert. Air as the renewable carbon source of the future: an overview of CO₂ capture from the atmosphere. / Goepfert A, Czaun M, Surya Prakash GK, Olah GA. // *Energy Environ. Sci.* – 2012. V. 5. – P. 7833–53.
51. BP Statistical Review of World Energy 2020: <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2020-full-report.pdf>
52. IPCC. Climate Change 2014: Synthesis report: <https://www.ipcc.ch/report/ar5/syr/>
53. N. Sadhwani. Biomass gasification using carbon dioxide: effect of temperature, CO₂/C ratio, and the study of reactions influencing the process / N. Sadhwani, S. Adhikari, M.R. Eden // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2016. V. 55, №10. P.2883–2891.
54. P. Lahijani. Conversion of the greenhouse gas CO₂ to the fuel gas CO via the Boudouard reaction: a review / P. Lahijani, Z.A. Zainal, M. Mohammadi, A.R. Mohamed // *Renew. Sustain. Energy Rev.* – 2015. – V. 41. P. 615–632.
55. X. Chen, Expanding the Boundary of Biorefinery: Organonitrogen Chemicals from Biomass /X. Chen, S. Song, H. Li, G. Gozaydin, N. Yan // *Acc. Chem. Res.* – 2021. – V.54. – P. 1711–1722.
56. A.P. Soares Dias. Catalyzed pyrolysis of SRC poplar biomass. Alkaline carbonates and zeolites catalysts / A.P. Soares Dias, F. Rego, F. Fonseca, M. Casquilho, F. Rosa, A. Rodrigues // *Energy.* - 2019. - V. 183. - P. 1114–1122.
57. J.C. Serrano-Ruiz. Catalytic routes for the conversion of biomass into liquid hydrocarbon transportation fuels / Serrano-Ruiz J.C., Dumesic J.A. // *Energy Environ Sci.* - 2011. - V. 4, № 1. - P. 83–99.
58. K. Umeki. A model of biomass char gasification describing the change in catalytic activity of ash / K. Umeki, A. Mooilanen, A. Gomez-Barea, J // *Chemical Engineering Journal.* Elsevier B.V., 2012. Vol. 207–208. P. 616–624
59. Z. Zhang. Preparation, modification and development of Ni-based catalysts for catalytic reforming of tar produced from biomass gasification / Z. Zhang, L. Liu, B. Shen, C. Wu // *Renew. Sustain. Energy Rev.* -2018. – V. 94. – P. 1086–1109.

60. L. Meng. Catalytic effect of alkali carbonates on CO₂ gasification of Pingshuo coal / L. Meng, M. Wang, H. Yang, H. Ying, L. Chang. // Mining Science and Technology (China). Elsevier. - 2011. - V. 21, № 4. - P. 587–590.
61. Y. Li. Effect of catalysts on the reactivity and structure evolution of char in petroleum coke steam gasification / Y. Li, Y. Haiping, J. Hu, X. Wang // Fuel. Elsevier. - 2014. - V. 117. - P. 1174–1180.
62. R.B. Carpio. Assessing the effect of K₂CO₃ and aqueous phase recycling on hydrothermal liquefaction of corn stover/ R.B. Carpio, G.A.M. Guerrero, M.C. Detras // Bioresour Technol Rep. - 2022. - V. 18. - P. 14–21.
63. J. Akhtar. Liquefaction of empty palm fruit bunch (EPFB) in alkaline hot compressed water. J. Akhtar, Kuang S.K., Amin N.A.S. // Renew Energy. Elsevier Ltd. - 2010. - V. 35, № 6. - P. 1220–1227.
64. M.K. Jindal. Catalytic Hydrothermal Liquefaction of Waste Furniture Sawdust to Bio-oil / M.K. Jindal, M.K. Jha. // Indian Chemical Engineer. - 2016. - V. 58, № 2. - P. 157–171.
65. S. Karagöz. Low-temperature catalytic hydrothermal treatment of wood biomass: Analysis of liquid products / S. Karagöz, T. Bhaskar, A. Muto // Chemical Engineering Journal. - 2005. - V. 108, № 1–2. - P. 127–137.
66. D.K. Zhang. Variation of sodium forms and char reactivity during gasification of a south Australian low-rank coal // Proceedings of the Combustion Institute. Elsevier. - 2000. - V. 28, № 2. - P. 2337–2344.
67. P. Kuchonthara. Catalytic effects of potassium on lignin steam gasification with γ -Al₂O₃ as a bed material / Kuchonthara P., Vitidsant T., Tsutsumi A. // Korean Journal of Chemical Engineering. - 2008. - V. 25, № 4. - P. 656–662.
68. S.S. Toor, Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies / Toor S.S., Rosendahl L., Rudolf A. // Energy. Elsevier Ltd - 2011. - V. 36, № 5. - P. 2328–2342.
69. T. Minowa. Cellulose decomposition in hot-compressed water with alkali or nickel catalyst / T. Minowa, F. Zhen, T. Ogi. // Journal of Supercritical Fluids. 1998. Vol. 13, № 1–3. P. 253–259.

70. P. Lahijani. CO₂ gasification reactivity of biomass char: catalytic influence of alkali, alkaline earth and transition metal salts. P. Lahijani, Z.A. Zainal, A.R. Mohamed, M. Mohammadi // *Bioresour. Technol.* – 2013. – V. 144. – P. 288–295.
71. J. Krumb . The effects of calcium and potassium on CO₂ gasification of birch wood in a fluidized bed / J. Krumb, A. Gomez-Barea, N. Demartini, R. Henrik et al. // *Fuel*. Elsevier Ltd. - 2017. - V. 196. - P. 398–407.
72. A. Bach-Oller. Effect of potassium impregnation on the emission of tar and soot from biomass gasification / Bach-Oller A., Fursujo E., Umeki K. // *Energy Procedia*. Elsevier B.V. - 2019. - V. 158. - P. 619–624.
73. N. Gao. Biomass CO₂ gasification with CaO looping for syngas production in a fixed-bed reactor. N. Gao, M. Śliz, C. Quan, A. Bieniek, A. Magdziarz / *Renewable Energy*. 2021. – V. 167. – P. 652e661.
74. T. Minowa. Hydrogen production from biomass by catalytic gasification in hot compressed water. T. Minowa, S. Inoue. // *Renew Energy*. - 1999. - V. 16, № 1–4. -P. 1114–1117.
75. F. Kapteijn. CO₂ gasification of activated carbon catalyzed by earth alkaline elements / F. Kapteijn, H. Porre, J.A. Moulijn // *AIChE Journal*. - 1986. - V. 32, № 4. - P. 691–695.
76. A. Karimi. Effectiveness and mobility of catalysts for gasification of bitumen coke / A. Karimi, M.R. Gray // *Fuel*. Elsevier. - 2011. - V. 90, № 1. - P. 120–125.
77. Yu J. et al. A review of the effects of alkali and alkaline earth metal species on biomass gasification // *Fuel Processing Technology*. Elsevier B.V. - 2021. - V. 214. - P. 106723.
78. K. Mitsuoka, S. Hayashi, H. Amano, K. Kayahara, E. Sasaoaka, M.A. Uddin, *Fuel Process. Technol.* 92 (2011) 26–31.
79. P. He, Y. Xiao, Y. Tang, J. Zhang, H. Song, *Energy Fuels* 29 (2015) 7497–7507.
80. Krumb J. et al. Modeling of the catalytic effects of potassium and calcium on spruce wood gasification in CO₂ // *Fuel Processing Technology*. Elsevier B.V. - 2016. - V. - 148. - P. 50–59.

81. Zhang Y. et al. Potassium catalytic hydrogen production in sorption enhanced gasification of biomass with steam // *Int J Hydrogen Energy*. Elsevier Ltd. - 2014. - V. 39, № 9. - P. 4234–4243.
82. Froment K. et al. Thermodynamic equilibrium calculations of the volatilization and condensation of inorganics during wood gasification // *Fuel*. - 2013. - V. 107. - P. 269–281.
83. T. Hengel. Catalysis of lignite char gasification by exchangeable calcium and magnesium / Hengel T. late T.D., Walker P.L. // *Fuel*. Elsevier. 1984. - V. 63, № 9. - P. 1214–1220.
84. E. Furimsky. Iron-Catalyzed Gasification of Char in CO₂ / E. Furimsky, P. Sears, T. Suzuki // *Energy and Fuels*. - 1988. - V. 2, № 5. - P. 634–639.
85. J.L. Figueiredo. Gasification of active carbons of different texture impregnated with nickel, cobalt and iron / Figueiredo J.L., Rivera-Utrilla J., Ferro-Garcia M.A. // *Carbon N Y*. Pergamon. - 1987. - V. 25, № 5. - P. 703–708.
86. Irfan M. et al. Production of hydrogen enriched syngas from municipal solid waste gasification with waste marble powder as a catalyst // *Int J Hydrogen Energy*. Elsevier Ltd. - 2019. - V. 44, № 16. - P. 8051–8061.
87. Gokon N. et al. Photocatalytic effect of ZnO on carbon gasification with CO₂ for high temperature solar thermochemistry // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. North-Holland. - 2003. - V. 80, № 3. - P. 335–341.
88. S. Goto. Repeated use of molten carbonate catalysts for gasification of carbonaceous materials by carbon dioxide / S. Goto, T. Ido, H. Itoh. // *Chem Eng Commun*. - 2003. - V. 190, № 5–8. - P. 962–975.
89. Hu M. et al. Syngas production by catalytic in-situ steam co-gasification of wet sewage sludge and pine sawdust // *Energy Convers Manag*. Pergamon. - 2016. - V. 111. - P. 409–416.
90. W.L. Holstein. Uncatalyzed and platinum-catalyzed gasification of carbon by water and carbon dioxide / Holstein W.L., Boudart M. // *J Catal*. Academic Press. - 1982. - V. 75, № 2. - P. 337–353.

91. H. Wang. XANES and EXAFS studies on metal nanoparticle growth and bimetallic interaction of Ni-based catalysts for CO₂ reforming of CH₄. / H. Wang, J.T. Miller, M. Shakouri, C. Xi, T. Wu, H. Zhao et al. // *Catal Today*. - 2013. – V. 207. – P. 3–12.
92. Richardson Y. et al. Improving the kinetics of the CO₂ gasification of char through the catalyst/biomass integration concept // *Fuel*. Elsevier Ltd, 2015. Vol. 154. P. 217–221.
93. C. Manera. CO₂ gasification of elephant grass: Effect of Ni/mayenite catalyst on dry reforming of tar. C. Manera, D. Perondi, T. Barcellos, M. Godinho // *Biomass Bioenergy*. – 2020. – V. 143. – P. 105829.
94. O. Tursunov. Characterization of tar generated from the mixture of municipal solid waste and coal pyrolysis at 800 °C / O. Tursunov, B. Suleimenova, B. Kuspangaliyeva, V.J. Inglezakis, E.J. Anthony, Y. Sarbassov // *Energy Reports*. – 2020. – V. 6. – P. 147–152.
95. P. Prasertcharoensuk, S.J. Bull, A. Arpornwichanop, A.N. Phan, *Ind. Eng. Chem. Res.* 60 (2021) 12362–12376.
96. A. Łamacz. Steam reforming of model gasification tars compounds on nickel based ceria-zirconia catalysts / A. Łamacz, A. Krztoń, G. Djéga-Mariadassou. // *Catal Today*. - 2011. - V. 176, № 1. - P. 347–351.
97. K. Hanamura. Hydrogen-rich gasification of biomass using porous catalyst / Hanamura K., Kameya Y. // *Greenhouse Gas Control Technologies*. - 2005. - V. 81, № 3. - P. 2579–2582.
98. N.A. Kurbatova. Application of catalysts to coal gasification with carbon dioxide / Kurbatova N.A., El'Man A.R., Bukharkina T. V. // *Kinetics and Catalysis*. - 2011. - V. 52, № 5. - P. 739–748.
99. Murakami K. et al. Influence of difference in chemical compositions of rice straw on hydrogen formation in nickel-catalyzed steam gasification // *Fuel Processing Technology*. Elsevier B.V. - 2012. - V. 95. - P. 78–83.
100. Bhattacharjee N., Biswas A.B. Catalytic pyrolysis of rice husk with SnCl₂, Al₂O₃.4SiO₂.H₂O, and MoS₂ for improving the chemical composition of pyrolysis

- oil and gas // Journal of the Indian Chemical Society. Elsevier B.V. - 2022. - V. 99, № 10. - P. 100728.
101. W.F. DeGroot. Kinetics of gasification of Douglas Fir and Cottonwood chars by carbon dioxide / DeGroot W.F., Shafizadeh F. // Fuel. - 1984. - V. 63, № 2. - P. 210–216.
 102. Mastuli M.S. et al. Catalytic gasification of oil palm frond biomass in supercritical water using MgO supported Ni, Cu and Zn oxides as catalysts for hydrogen production // Int J Hydrogen Energy. Elsevier Ltd. - 2017. - V. 42, № 16. - P. 11215–11228.
 103. Cao Z. et al. A Convergent Approach for a Deep Converting Lignin-First Biorefinery Rendering High-Energy-Density Drop-in Fuels // Joule. Elsevier Inc. - 2018. - V. 2, № 6. - P. 1118–1133.
 104. Guo W. et al. Thermodynamics and kinetics analysis from liquid chemical looping gasification of lignin with bismuth-based oxygen carrier // Fuel Processing Technology. Elsevier B.V. - 2021. - V. 219. - P. 106888.
 105. F.L. Chan. Kinetic study of catalytic steam gasification of biomass by using reactive flash volatilisation / Chan F.L., Umeki K., Tanksale A. // ChemCatChem. - 2015. - V. 7, № 8. - P. 1329–1337.
 106. Monterroso R. et al. Effects of an environmentally-friendly, inexpensive composite iron-sodium catalyst on coal gasification // Fuel. Elsevier. - 2014. - V. 116. - P. 341–349.
 107. X. Guo. Preparation of hydrogen-rich gas from waste polyurethane foam by steam gasification and catalytic reforming in a two-stage fixed bed reactor / Guo X., Li N., Zhang T. // J Mater Cycles Waste Manag. - 2021. - V. 23, № 5. - P. 1955–1963.
 108. H. Yu., Catalytic reforming of volatiles from pyrolysis of biomass components over a novel Ni/magnesium slag catalyst / H. Yu, J. Liu, H. Yang. // J Anal Appl Pyrolysis. Elsevier B.V. - 2021. - V. 159. - P. 105316.
 109. Benito M. et al. Ni–Co bimetallic catalyst for hydrogen production in sewage treatment plants: Biogas reforming and tars removal // Int J Hydrogen Energy. - 2015. - V. 40, № 42. - P. 14456–14468.

110. Huang Z. et al. Thermodynamic analysis and kinetic investigations on biomass char chemical looping gasification using Fe-Ni bimetallic oxygen carrier // *Energy*. Elsevier Ltd. - 2017. - V. 141. - P. 1836–1844.
111. Zhang S. et al. High quality H₂-rich syngas production from pyrolysis-gasification of biomass and plastic wastes by Ni-Fe@Nanofibers/Porous carbon catalyst // *Int J Hydrogen Energy*. Elsevier Ltd. - 2019. - V. 44, № 48. - P. 26193–26203.
112. Xie Y. et al. In-situ catalytic conversion of tar from biomass gasification over carbon nanofibers- supported Fe-Ni bimetallic catalysts // *Fuel Processing Technology*. Elsevier. - 2018. - V. 182. - P. 77–87.
113. Soomro A. et al. Promoting effect of ZrO₂/CeO₂ addition on Fe/CaO catalyst for hydrogen gas production in the gasification process // *Biomass Bioenergy*. - 2020. V. 142.
114. Zhou S. et al. Rare Earth (Gd, Pr and La) Promoted Three-Dimensional Ordered Macro/Mesoporous Ni/CeZr Catalysts for Low-Temperature Catalytic Steam Reforming of Toluene as Tar Model // *Catal Letters*. Springer US. 2022. - V. 152, № 12. - P. 3772–3784.
115. Ruiz M. et al. Fe-doped olivine and char for in-bed elimination of gasification tars in an air-blown fluidised bed reactor coupled with oxidative hot gas filtration // *Carbon Resources Conversion*. Elsevier B.V. - 2022. - V. 5, № 4. - P. 271–288.
116. Hu Q. et al. Chemical looping gasification of biomass with Fe₂O₃/CaO as the oxygen carrier for hydrogen-enriched syngas production // *Chemical Engineering Journal*. Elsevier. - 2020. - V. 379. - P. 122346.
117. Irfan M. et al. Hydrogen-rich syngas from wet municipal solid waste gasification using Ni/Waste marble powder catalyst promoted by transition metals // *Waste Management*. Elsevier Ltd. - 2021. - V. 132. - P. 96–104.
118. Siriwardane R. V. et al. Interaction of iron-copper mixed metal oxide oxygen carriers with simulated synthesis gas derived from steam gasification of coal // *Appl Energy*. Elsevier Ltd. - 2013. - V. 107. - P. 111–123.

119. Wu J. et al. Chemical looping gasification of lignin with bimetallic oxygen carriers // *International Journal of Greenhouse Gas Control*. Elsevier. - 2020. - V. 93, № February 2019. - P. 102897.
120. Yan N. et al. Selective degradation of wood lignin over noble-metal catalysts in a two-step process // *ChemSusChem*. - 2008. - V. 1, № 7. - P. 626–629.
121. B. Muriungi. Comparison of bimetallic Fe-Cu and Fe-Ca oxygen carriers for biomass gasification / Muriungi B., Wang L., Shahbazi A. // *Energies (Basel)*. - 2020. - V. 13, № 8.
122. Pan Y. et al. Chemical looping gasification of cotton stalk with bimetallic Cu/Ni/olivine as oxygen carrier // *Int J Energy Res*. - 2020. - V. 44, № 9. - P. 7268–7282.
123. Upton B.M., Kasko A.M. Strategies for the conversion of lignin to high-value polymeric materials: Review and perspective // *Chemical Reviews*. American Chemical Society. - 2016. - V. 116, № 4. - P. 2275–2306.
124. Deng W. et al. Catalytic conversion of lignocellulosic biomass into chemicals and fuels // *Green Energy and Environment*. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences. - 2022.
125. P.C. Rodrigues Pinto. Insights into oxidative conversion of lignin to high-added-value phenolic aldehydes / Rodrigues Pinto P.C., Borges Da Silva E.A., Rodrigues A.E. // *Ind Eng Chem Res*. - 2011. - V. 50, № 2. P. 741–748.
126. F.C. Luz et al. Techno-economic analysis of municipal solid waste gasification for electricity generation in Brazil // *Energy Convers Manag*. Elsevier Ltd. - 2015. - V. 103. - P. 321–337.
127. F.G. Calvo-Flores. Lignin as renewable raw material / Calvo-Flores F.G., Dobado J.A. // *ChemSusChem*. - 2010. - V. 3, № 11. - P. 1227–1235.
128. Dash S. et al. Catalytic pyrolysis of alkaline lignin: A systematic kinetic study // *Bioresour Technol Rep*. Elsevier Ltd. - 2022. - V. 18. - P. 101064.
129. R. Isha. Pyrolysis-gasification of agriculture biomass wastes for hydrogen production / Isha R., Williams P.T. // *Journal of the Energy Institute*. - 2011. - V. 84, № 2. - P. 80–87.

130. Farzaneh A. et al. A Kinetic Study of CO₂ and Steam Gasification of Char from Lignin Produced in the SEW Process // *Bioresources*. - 2014. - V. 9, № 2. - P. 3052–3063.
131. Yamaguchi A. et al. Gasification of organosolv-lignin over charcoal supported noble metal salt catalysts in supercritical water // *Top Catal.* - 2012. - V. 55, № 11–13. - P. 889–896.
132. Cao C. et al. Hydrogen Production from Supercritical Water Gasification of Lignin and Cellulose with Coprecipitated CuO-ZnO and Fe₂O₃-Cr₂O₃ // *Ind Eng Chem Res.* - 2021. - V. 60, № 19. - P. 7033–7042.
133. Rosas J.M. et al. Preparation of different carbon materials by thermochemical conversion of lignin // *Front Mater.* - 2014. - V. 1. - P. 1–17.
134. J. Warren. Dolomite: Occurrence, evolution and economically important associations / Warren J. // *Earth Science Reviews*. - 2000. - V. 52, № 1–3. - P. 1–81.
135. Wang C. et al. Experimental investigation on biomass gasification mechanism in supercritical water for poly-generation of hydrogen-rich gas and biochar // *Fuel*. Elsevier Ltd. - 2022. - V. 319. - P. 123809.
136. Veraa M.J., Bell A.T. Effect of alkali metal catalysts on gasification of coal char // *Fuel*. - 1978. - V. 57, № 4. - P. 194–200.
137. Kawamoto H. Lignin pyrolysis reactions // *Journal of Wood Science*. Springer Japan. - 2017. - V. 63, № 2. - P. 117–132.
138. Li H. et al. Molecular dynamics investigation on the lignin gasification in supercritical water // *Fuel Processing Technology*. Elsevier. - 2019. - V. 192. - P. 203–209.
139. Saber J.M. et al. A mechanism for sodium oxide catalyzed CO₂ gasification of carbon // *J Catal.* - 1988. - V. 109, № 2. - P. 329–346.
140. Rivera-Utrilla J. et al. Reactivity of Spanish coal chars in dry air. Effect of the addition of potassium carbonate and acetate // *Fuel*. - 1987. - V. 66, № 2. - P. 237–241.

141. Shafizadeh F. et al. Role of Inorganic Additives in the Smoldering Combustion of Cotton Cellulose // *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*. - 1982. - V. 21, № 1. - P. 97–101.
142. Kopyscinski J. et al. K_2CO_3 catalyzed CO_2 gasification of ash-free coal. Interactions of the catalyst with carbon in N_2 and CO_2 atmosphere // *Fuel*. Elsevier Ltd. - 2014. - V. 117. - P. 1181–1189.
143. Troshina O.A. et al. Reactions of chlorofullerene $C_{60}Cl_6$ with N-substituted piperazines // *Tetrahedron*. Pergamon. - 2006. - V. 62, № 43. - P. 10147–10151.
144. L.S. Lobo. Kinetics and Mechanism of Catalytic Carbon Gasification / Lobo, L.S.; Carabineiro, S.A.C. // *Fuel*. - 2016. – V. 183. – P. 457–469.
145. M. V. Tsodikov et. Al. Fe-containing nanoparticles used as effective catalysts of lignin reforming to syngas and hydrogen assisted by microwave irradiation // *J Nanopart Res*. - 2018. – V.20. - P. 86.
146. Li Y. et al. Effect of catalysts on the reactivity and structure evolution of char in petroleum coke steam gasification // *Fuel*. Elsevier. - 2014. - V. 117. - P. 1174–1180.
147. Y. Chen. Steam gasification of char derived from penicillin mycelial dreg and lignocellulosic biomass: Influence of P, K and Ca on char reactivity / Chen, Y.; Lin, W.; Wu, H.; Jensen, P.A.; Song, W.; Du, L.; Li, S. // *Energy*. – 2021. V. 228. – P. 120605.
148. O.P. Tkachenko. Study of Fe- and Ni-Containing Lignins by Diffuse Reflectance IR Spectroscopy and X-ray Diffraction / Tkachenko O.P., Tarasov A.L., Mishin, I.V., Kustov, L.M. // *Russ. J. Phys. Chem. A*. – 2020. – V. 94. – P. 725–730.
149. Y. Jiang, Multiple synergistic effects exerted by coexisting sodium and iron on catalytic steam gasification of coal char / Jiang, Y. Yan H., Guo Q., Wang F., Wang, J. // *Fuel Process. Technol.* – 2019. – V. 191. – P. 1–10.
150. C.-Z. Li. Some recent advances in the understanding of the pyrolysis and gasification behaviour of Victorian brown coal / C.-Z. Li. // *Fuel*. Elsevier. - 2007. - V. 86, № 12–13. - P. 1664–1683.

151. W.D. Mross. Alkali Doping in Heterogeneous Catalysis / W.D. Mross // *Catalysis Reviews*. - 1983. - V. 25, № 4. - P. 591–637.
152. D.-K. Zhang. Variation of sodium forms and char reactivity during gasification of a South Australian low-rank coal / D.-K. Zhang, A. Poeze // *Proceedings of the Combustion Institute*. Elsevier. - 2000. - V. 28, № 2. - P. 2337–2344.
153. O.V. Arapova. Microwave-Assisted Lignin Conversion to Liquid Products in the Presence of Iron and Nickel / O.V. Arapova, A.V. Chistyakov, T.A. Palankoev, G.N. Bondarenko, M.V. Tsodikov // *Pet. Chem.* – 2020. – V. 60. – P. 1019–1025.
154. A.S. Fedotov. Highly selective carbon dioxide gasification of the biomass fermentation products / Fedotov, A.S.; Antonov, D.O.; Uvarov, V.I.; Korchak, V.N.; Tsodikov, M.V.; Moiseev, I.I. // *Dokl. Chem.* – 2014. – V. 459. – P. 205–208.
155. M. Minakshi. Lithium intercalation into amorphous FePO₄ cathode in aqueous solutions / Minakshi M. // *Electrochim. Acta*. - 2010. – V. 55. – P. 9174–9178.

Приложение А. Влияние способа нанесения соединений Fe на поверхность гидролизного лигнина на активность в процессе его конверсии в присутствии CO₂. Данные СЭМ-РСМА для синтезированных материалов.

Образец FN-1H₂O

Участки, на которых был выполнен РСМА для образца FN-1H₂O представлены на Рисунок А-1. Результаты РСМА в весовых процентах по образцу FN-1H₂O представлены в Таблица А-1. Результаты картирования образца представлены на Рисунок А-2.

Пропитывание водным раствором нитрата железа (III) строго по влагоемкости привело к достаточно хорошему диспергированию металла по поверхности гидролизного лигнина (Рисунок А-2). Среднеквадратичное отклонение по выборке массовой доли железа по участкам составило 2,05.

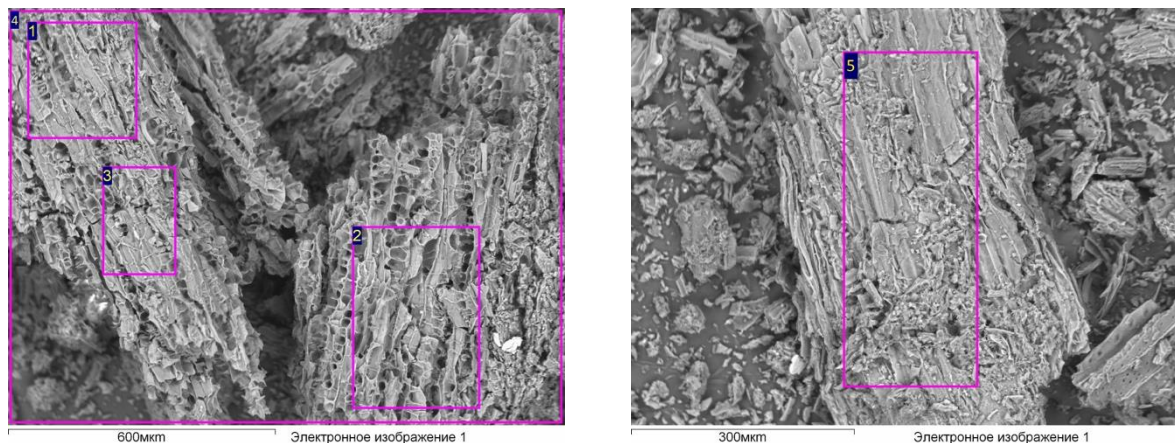


Рисунок А-1. Участки образца FN-1H₂O, на которых был выполнен РСМА анализ.

Таблица А-1. Результаты РСМА образца FN-1H₂O. Таблица А 1.
 Результаты РСМА образца FN-1H₂O.

Спектр	w(C), % масс.	w(O), % масс.	w(Al), % масс.	w(Si), % масс.	w(S), % масс.	w(Ca), % масс.	w(Fe), % масс.
1	57,1	35,0	0,0	0,0	0,4	0,5	7,1
2	58,3	36,3	0,0	0,0	0,3	0,4	4,7
3	58,3	33,0	0,0	0,0	0,4	0,4	7,8
4	55,5	34,3	0,1	0,1	0,3	0,6	9,2
5	56,3	32,2	0,0	0,2	0,5	0,9	10,0
Среднее	57,1	34,1	0,0	0,1	0,4	0,6	7,8
СКО	1,2	1,6	0,0	0,1	0,1	0,2	2,1

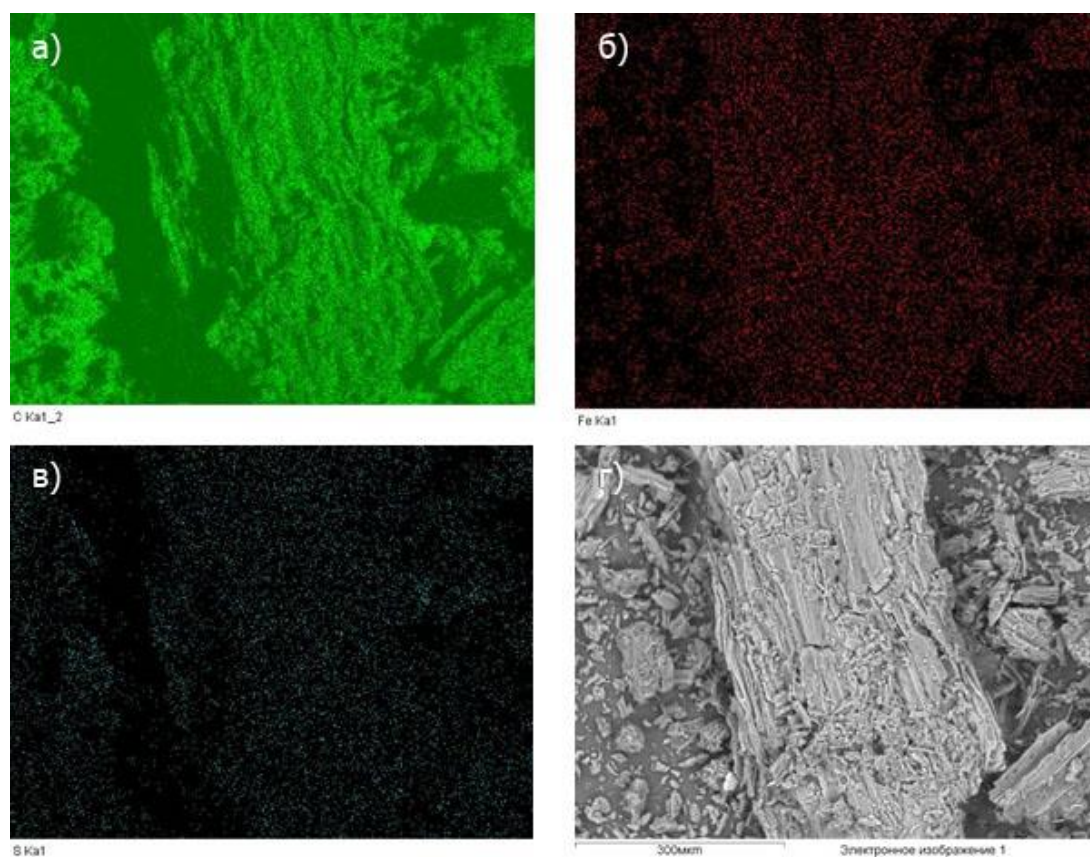


Рисунок А-1. Результаты картирования образца FN-1H₂O. а) углерод Ка; б) железо Ка; в) сера Ка; г) общий вид поверхности образца FN-1H₂O

Образец FN-2H₂O

Участки, на которых был выполнен РСМА для образца FN-2H₂O представлены на Рисунок А-3. Результаты РСМА в весовых процентах по образцу FN-2H₂O представлены в Таблица А-2. Результаты картирования образца представлены на Рисунок А-4.

Пропитывание водным раствором нитрата железа (III) с избытком воды также привело к хорошему диспергированию металла по поверхности гидролизного лигнина (Рисунок А-4). Среднеквадратичное отклонение по выборке массовой доли железа по участкам составило 1,48, что несколько меньше, по сравнению с СКО образца, приготовленного строго по влагоемкости (FN-2H₂O).

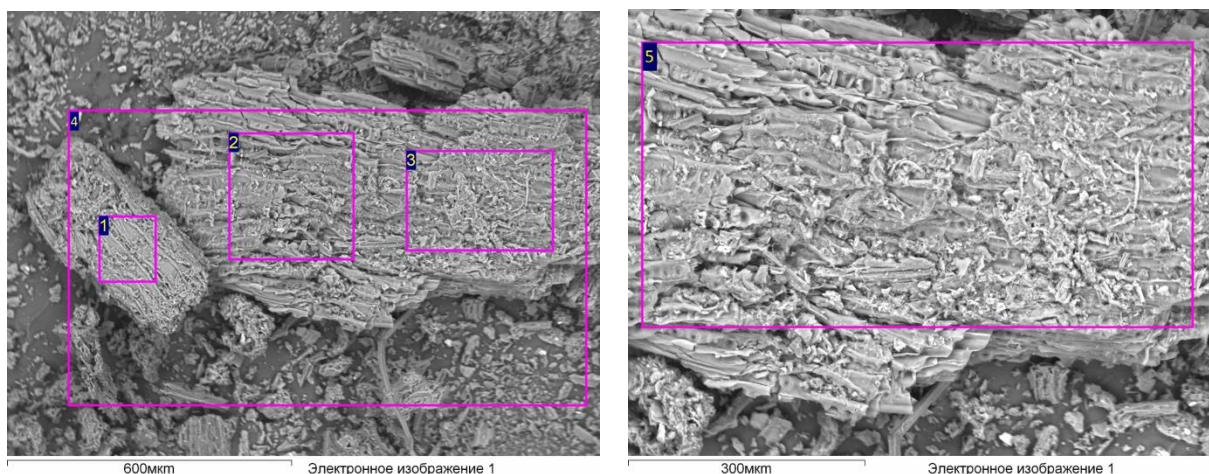


Рисунок А-3. Участки образца FN-2H₂O, на которых был выполнен РСМА анализ.

Таблица А-2. Результаты РСМА образца FN-2H₂O.

Спектр	w(C), % масс.	w(O), % масс.	w(Al), % масс.	w(Si), % масс.	w(S), % масс.	w(Ca), % масс.	w(Fe), % масс.
1	55,4	35,7	0,1	0,2	0,4	0,6	7,8
2	61,8	31,2	0,1	0,3	0,3	0,5	5,8
3	59,7	33,9	0,1	0,2	0,3	0,5	5,3
4	55,2	37,6	0,1	0,1	0,4	0,4	6,2
5	63,4	32,3	0,0	0,1	0,2	0,3	3,7
Среднее	59,1	34,1	0,1	0,2	0,3	0,5	5,8
СКО	3,7	2,6	0,0	0,1	0,1	0,1	1,5

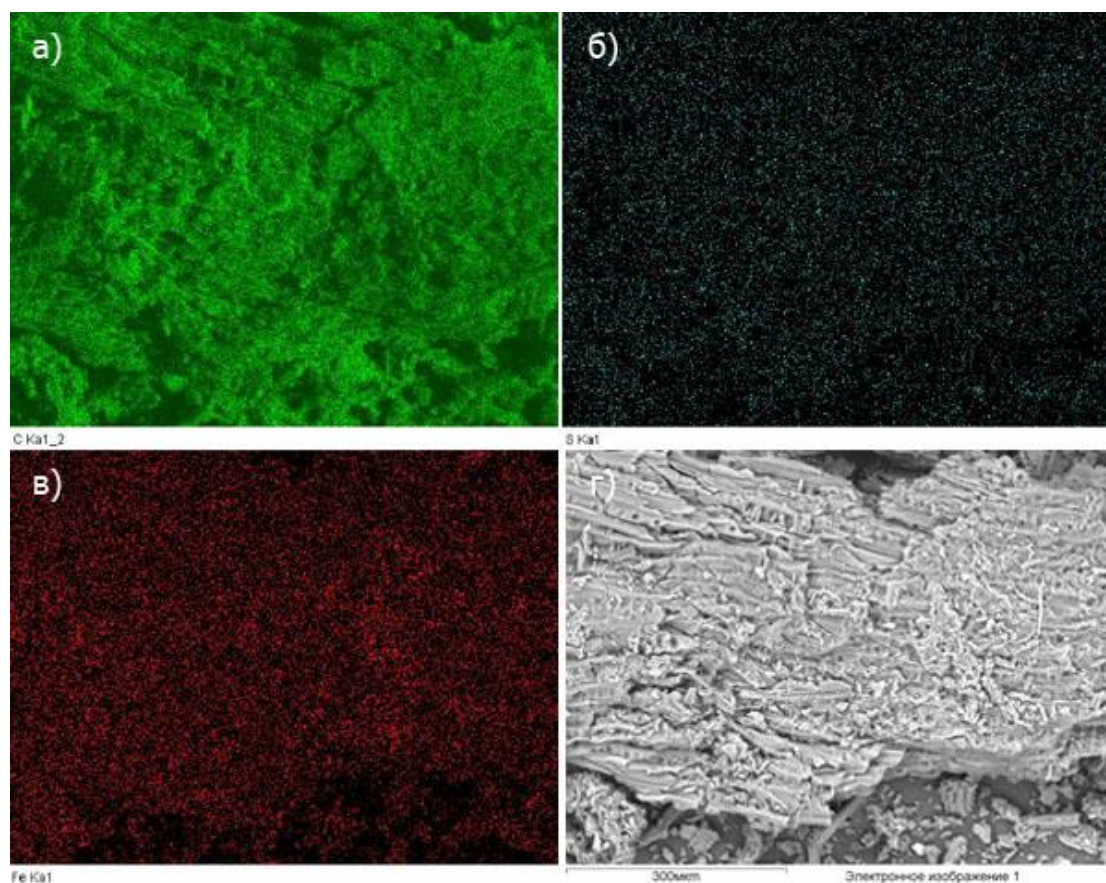


Рисунок А-4. Результаты картирования образца FN-2H₂O. а) углерод Ka; б) сера Ka; в) железо Ka; г) общий вид поверхности образца FN-2H₂O

Образец FN-iPrOH

Участки, на которых был выполнен РСМА для образца FN-iPrOH представлены на Рисунок А-5. Результаты РСМА в весовых процентах по образцу FN-iPrOH представлены в Таблица А-3. Результаты картирования образца FN-iPrOH представлены на Рисунок А-6.

Пропитывание раствором нитрата железа (III) из изопропанола по влагоемкости привело к хорошему диспергированию по поверхности гидролизного лигнина (Рисунок А-6). СКО массовой доли железа по выборке составило 1,95.

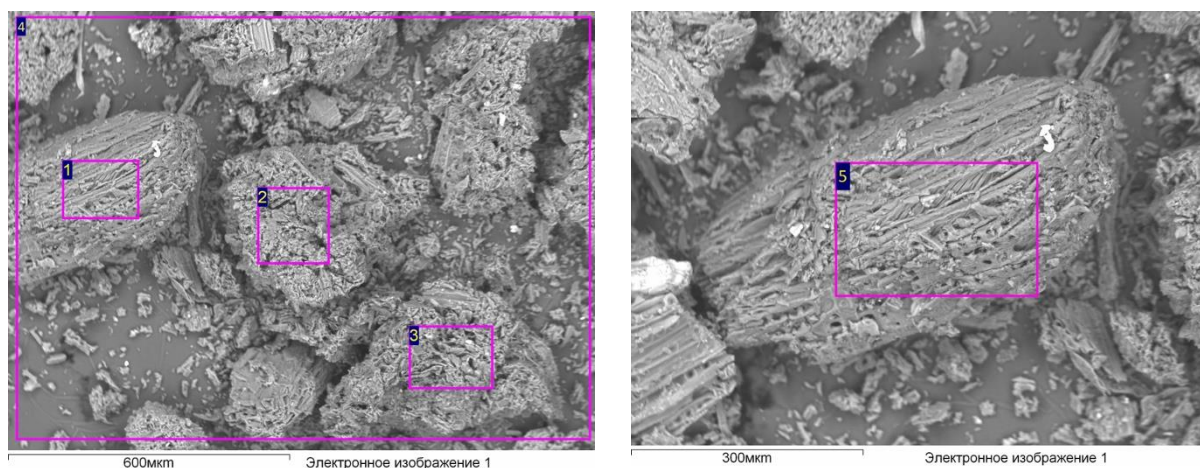


Рисунок А-5. Участки образца FN-iPrOH, на которых был выполнен РСМА анализ.

Таблица А-3. Результаты РСМА образца FN-iPrOH.

Спектр	w(C), % масс.	w(O), % масс.	w(Al), % масс.	w(Si), % масс.	w(S), % масс.	w(Ca), % масс.	w(Fe), % масс.
1	58,6	33,1	0,2	0,1	0,5	0,4	7,0
2	59,8	35,1	0,1	0,4	0,3	0,3	4,1
3	56,7	37,9	0,1	0,9	0,2	0,3	3,9
4	55,2	35,5	0,3	0,2	0,3	0,4	8,1
5	60,3	33,9	0,5	0,2	0,4	0,4	4,3
Среднее	58,1	35,1	0,2	0,4	0,3	0,4	5,5
СКО	2,1	1,8	0,2	0,3	0,1	0,1	2,0

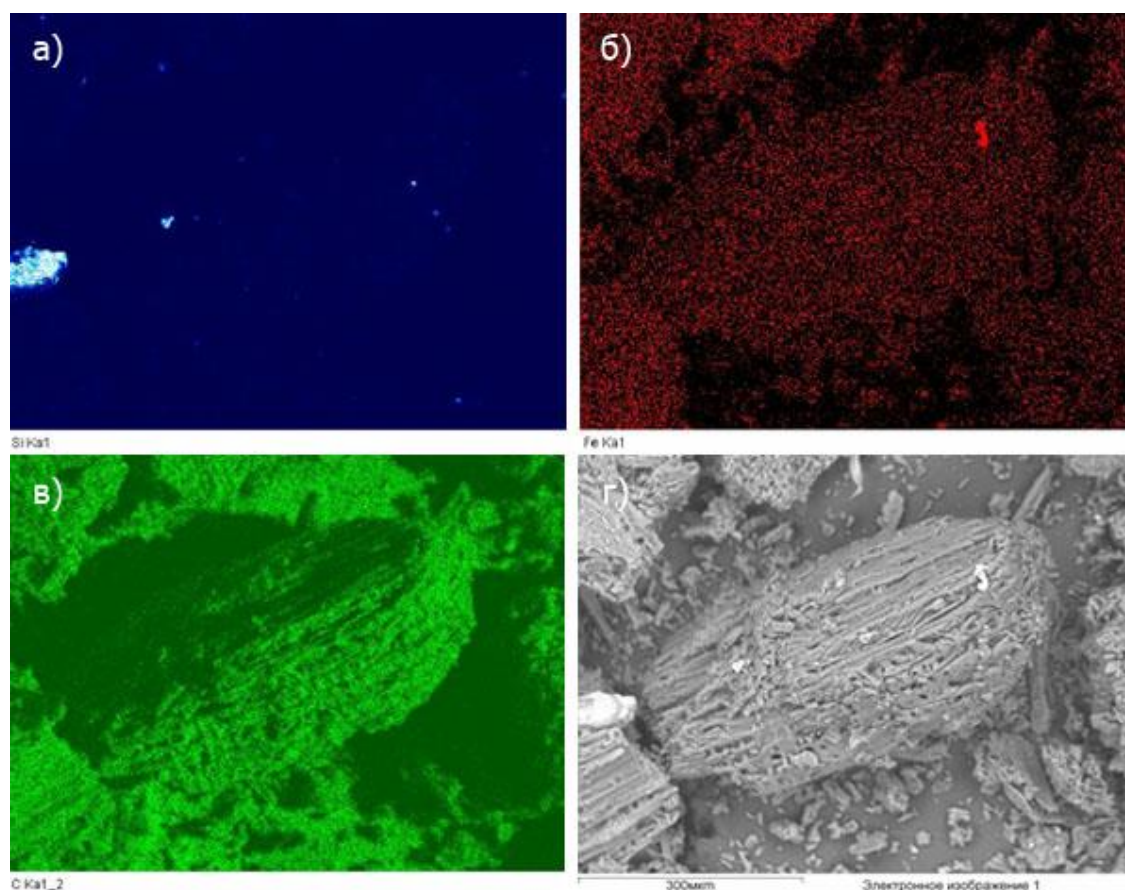


Рисунок А-2. Результаты картирования образца FN-iPrOH. а) кремний Ka; б) железо Ka; в) углерод Ka; г) общий вид поверхности образца FN-iPrOH

Образец FN-acetone

Участки, на которых был выполнен РСМА для образца FN-acetone представлены на Рисунок А-7. Результаты РСМА в весовых процентах по образцу FN-acetone представлены в Таблица А-3. Результаты картирования образца FN-acetone представлены на Рисунок А-6.

Пропитывание раствором нитрата железа (III) из ацетона по влагоемкости привело к хорошему диспергированию по поверхности гидролизного лигнина (Рисунок 3 29). СКО массовой доли железа по выборке составило 1,31.

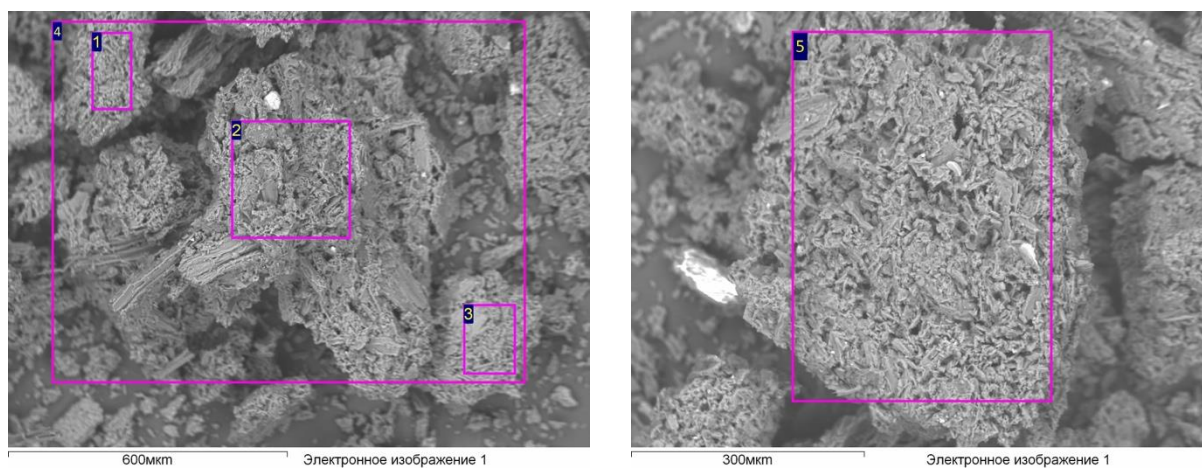


Рисунок А-7. Участки образца FN-acetone, на которых был выполнен РСМА анализ.

Таблица А-4. Результаты РСМА образца FN-acetone.

Спектр	w(C), % масс.	w(O), % масс.	w(Al), % масс.	w(Si), % масс.	w(S), % масс.	w(Ca), % масс.	w(Fe), % масс.
1	57,8	36,4	0,1	0,3	0,3	0,3	4,8
2	55,0	39,2	0,1	0,3	0,3	0,3	4,9
3	55,2	35,9	0,1	0,1	0,4	0,5	7,8
4	56,7	35,6	0,0	0,1	0,3	0,6	6,8
5	57,2	35,3	0,1	0,2	0,3	0,4	6,5
Среднее	56,4	36,5	0,1	0,2	0,3	0,4	6,1
СКО	1,2	1,6	0,0	0,1	0,1	0,1	1,3

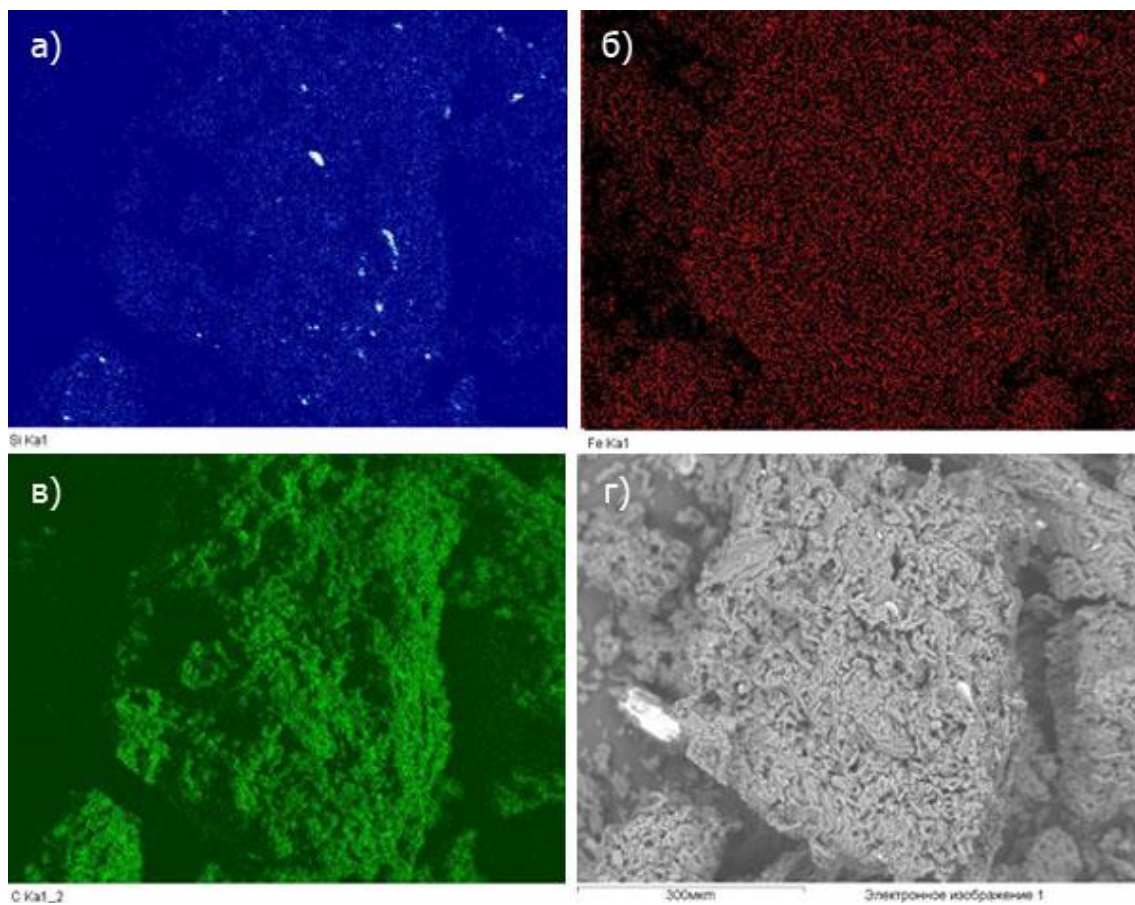


Рисунок А-8 Результаты картирования образца FN-acetone. а) кремний Ka; б) железо Ka; в) углерод Ka; г) общий вид поверхности образца FN-acetone

Образец FN-ethanol

Участки, на которых был выполнен РСМА для образца FN-ethanol представлены на Рисунок А-9. Результаты РСМА в весовых процентах по образцу FN-ethanol представлены в Таблица А-5. Результаты картирования образца FN-ethanol представлены на Рисунок А-9.

Пропитывание раствором нитрата железа (III) из этанола по влагоемкости привело к хорошему диспергированию по поверхности гидролизного лигнина (Рисунок 3 32). СКО массовой доли железа по выборке составило 2,72.

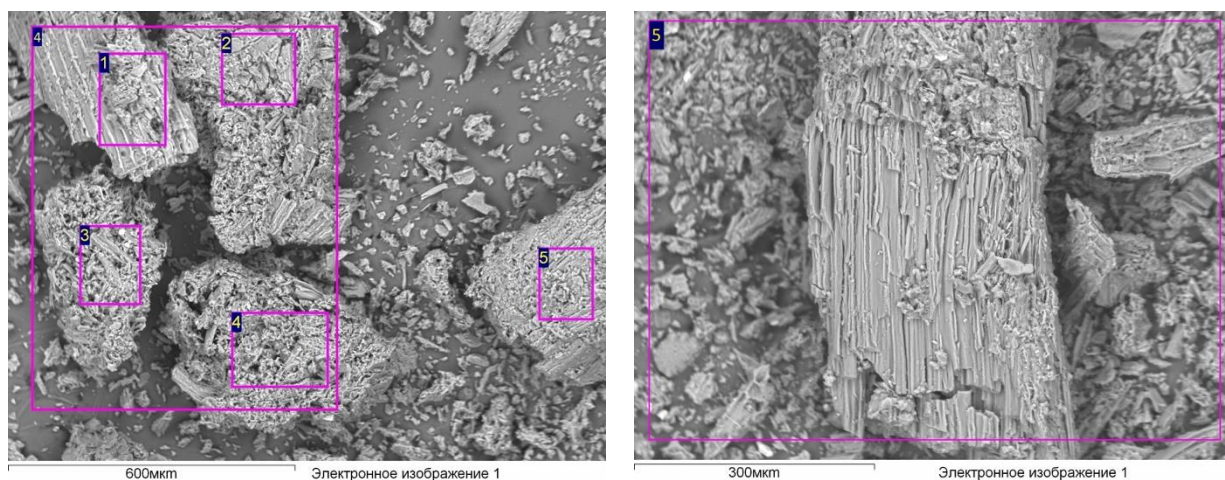


Рисунок А-9. Участки образца FN-ethanol, на которых был выполнен РСМА анализ.

Таблица А-5. Результаты РСМА образца FN-ethanol.

Спектр	w(C), % масс.	w(O), % масс.	w(Al), % масс.	w(Si), % масс.	w(S), % масс.	w(Ca), % масс.	w(Fe), % масс.
1	56,4	31,2	0,1	0,1	0,3	0,6	11,4
2	55,1	38,4	0,1	0,1	0,2	0,4	5,8
3	56,1	37,0	0,2	0,2	0,4	0,5	5,8
4	56,4	37,7	0,1	0,2	0,3	0,4	5,0
5	56,9	37,5	0,0	0,1	0,2	0,4	4,9
Среднее	56,2	36,4	0,1	0,2	0,3	0,4	6,6
СКО	0,7	2,9	0,1	0,0	0,1	0,1	2,7

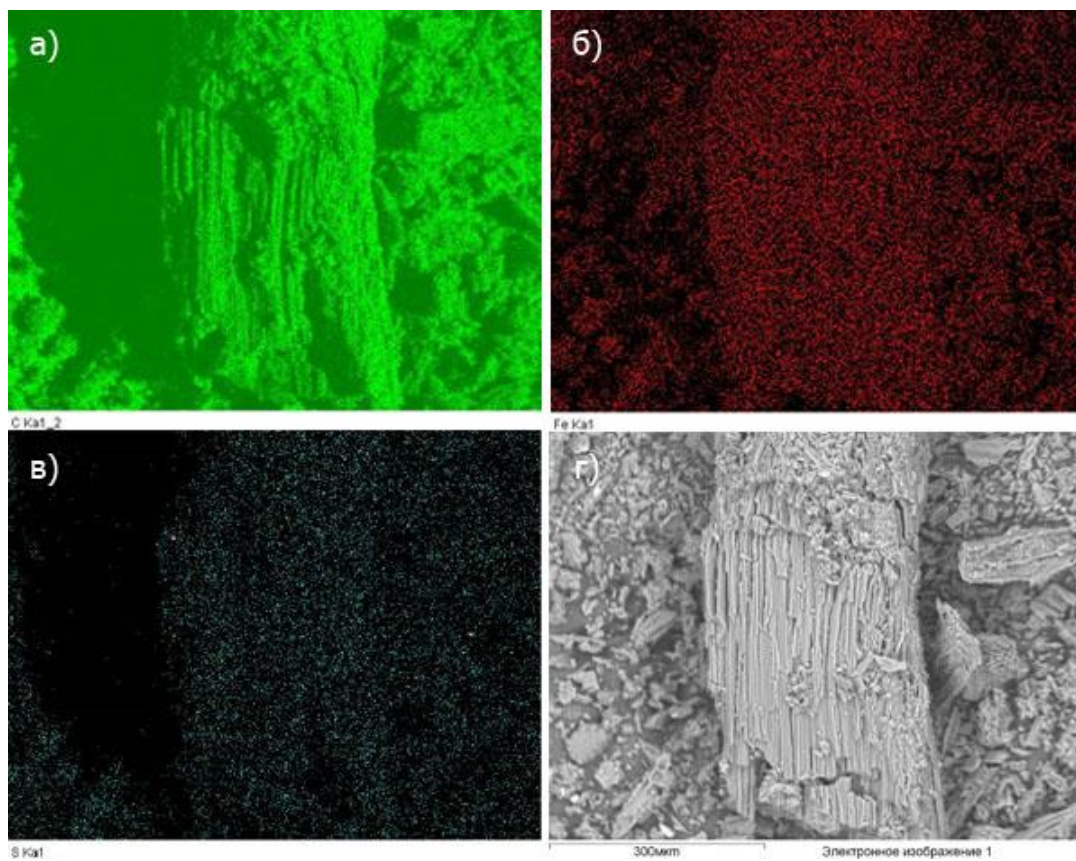


Рисунок А-10. Результаты картирования образца FN-ethanol. а) углерод Ka; б) железо Ka; в) сера Ka; г) общий вид поверхности образца FN-ethanol

Образец FS-III

Участки, на которых был выполнен РСМА для образца FS-III представлены на Рисунок А-11. Результаты РСМА в весовых процентах по образцу FS-III представлены в Таблица А-6. Результаты картирования образца FS-III представлены на Рисунок А-12.

Пропитывание раствором сульфата железа (III) из водного раствора по влагоемкости привело к образованию кристаллов сульфата железа на поверхности лигнина, также на картировании линии Fe Ka1 (Рисунок А-11) видна неоднородность распределению железа по поверхности лигнина, где присутствуют кристаллы сульфата железа (III). СКО массовой доли железа по выборке составило 13,72. Наблюдается низкая адгезия соли к углеродному материалу.

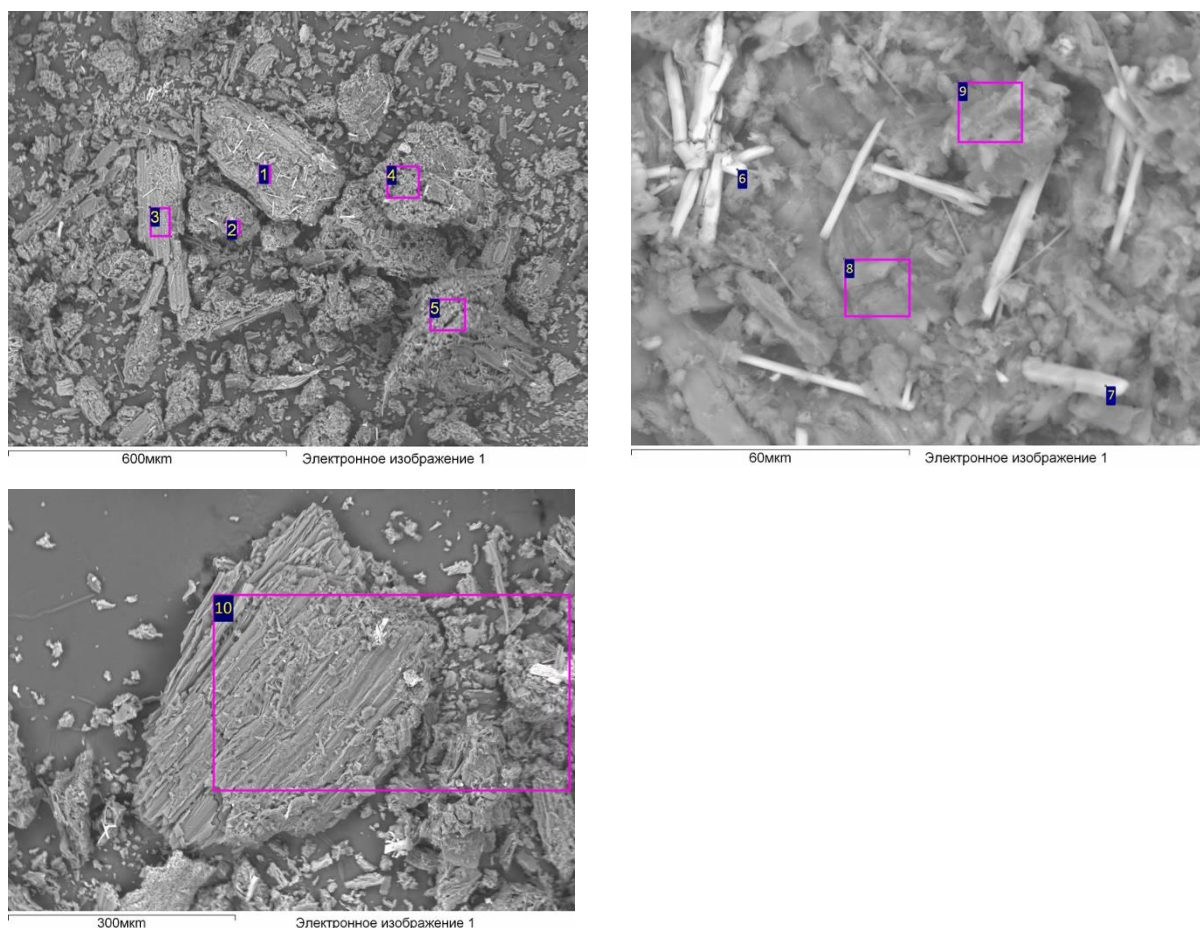


Рисунок А-11. Участки образца FS-III, на которых был выполнен РСМА анализ.

Таблица А-6. Результаты РСМА образца FS-III.

Спектр	w(C), % масс.	w(O), % масс.	w(Al), % масс.	w(Si), % масс.	w(S), % масс.	w(Ca), % масс.	w(Fe), % масс.
1	49,3	29,1	0,1	0,1	9,5	7,9	4,1
2	28,7	43,7	0,0	0,0	12,7	13,4	1,5
3	33,4	11,5	0,1	0,1	9,5	0,1	45,4
4	50,9	32,4	0,0	0,2	6,9	0,5	9,0
5	51,4	35,4	0,1	0,1	6,0	0,1	6,8
7	48,2	29,1	0,0	0,0	8,9	11,1	2,7
8	45,1	28,0	0,1	0,0	11,4	14,4	1,1
9	51,0	31,5	0,1	0,3	7,1	0,2	9,9
10	64,2	20,2	0,1	0,0	6,7	0,1	8,7
Среднее	46,9	29,0	0,1	0,1	8,8	5,3	9,9
СКО	10,5	9,1	0,0	0,1	2,3	6,3	13,7

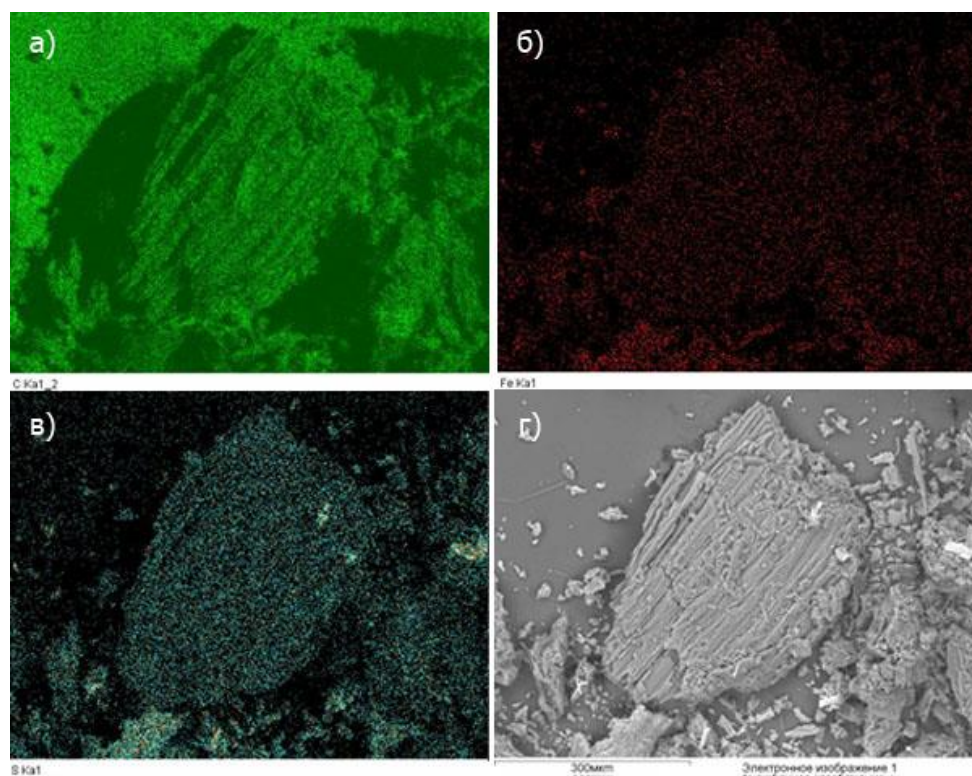


Рисунок А-12. Результаты картирования образца FS-III. а) углерод Ka; б) железо Ka; в) сера Ka; г) общий вид поверхности образца FS-III.

Образец FS-II

Участки, на которых был выполнен РСМА для образца FS-II представлены на Рисунок А-13. Результаты РСМА в весовых процентах по образцу FS-II представлены в Таблица А-7. Результаты картирования образца FS-II представлены на Рисунок А-14.

Пропитывание раствором сульфата железа (II) из водного раствора по влагоемкости привело к образованию на поверхности лигнина светлых областей, состоящих из сульфата железа (II), также на картировании линии Fe Ka1 (Рисунок А-14) видна неоднородность распределению железа по поверхности лигнина, причем области с высоким содержанием железа совпадают с областями высокого содержанию серы. СКО массовой доли железа по выборке составило 9,85. Среднее значение содержания железа по выборке сильно выше 5% по массе. Наблюдается низкая адгезия соли к поверхности углеродного материала.

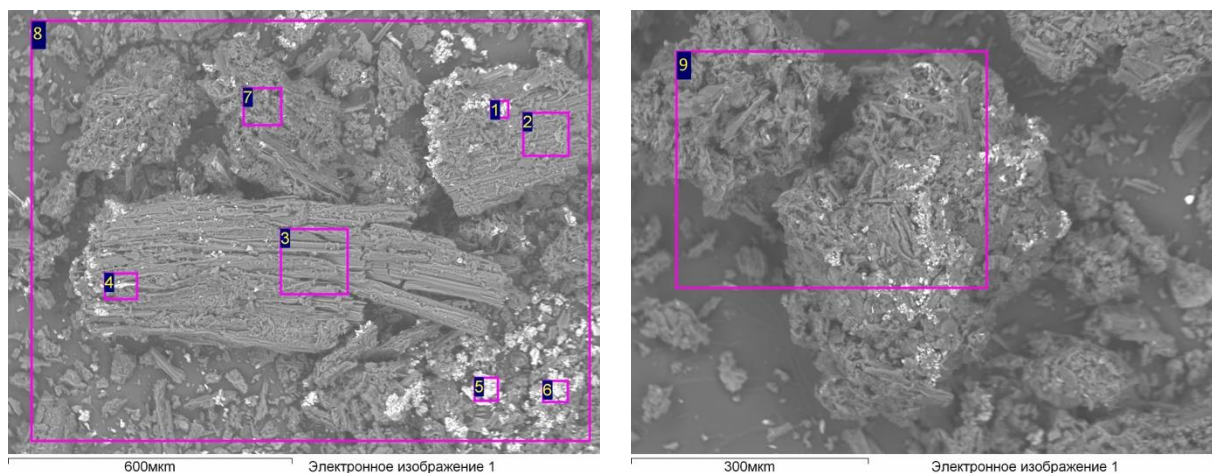


Рисунок А-3. Участки образца FS-II, на которых был выполнен РСМА анализ.

Таблица А-2. Результаты РСМА образца FS-II.

Спектр	w(C), % масс.	w(O), % масс.	w(Al), % масс.	w(Si), % масс.	w(S), % масс.	w(Ca), % масс.	w(Fe), % масс.
1	35,8	40,3	0,0	0,1	7,8	0,0	15,9
2	61,5	33,4	0,1	0,4	1,6	0,1	2,9
3	56,4	38,9	0,0	0,1	1,8	0,0	2,8
4	54,4	34,6	0,0	0,1	3,7	0,1	7,1
5	24,3	30,9	0,0	0,0	13,4	0,0	31,4
7	32,8	41,3	0,0	0,1	9,2	0,1	16,6
8	61,1	33,8	0,2	0,5	1,5	0,1	2,8
9	63,6	30,0	0,1	0,4	1,7	0,2	4,1
Среднее	49,9	35,4	0,1	0,2	4,7	0,1	9,7
СКО	14,8	4,0	0,1	0,2	4,4	0,1	9,9

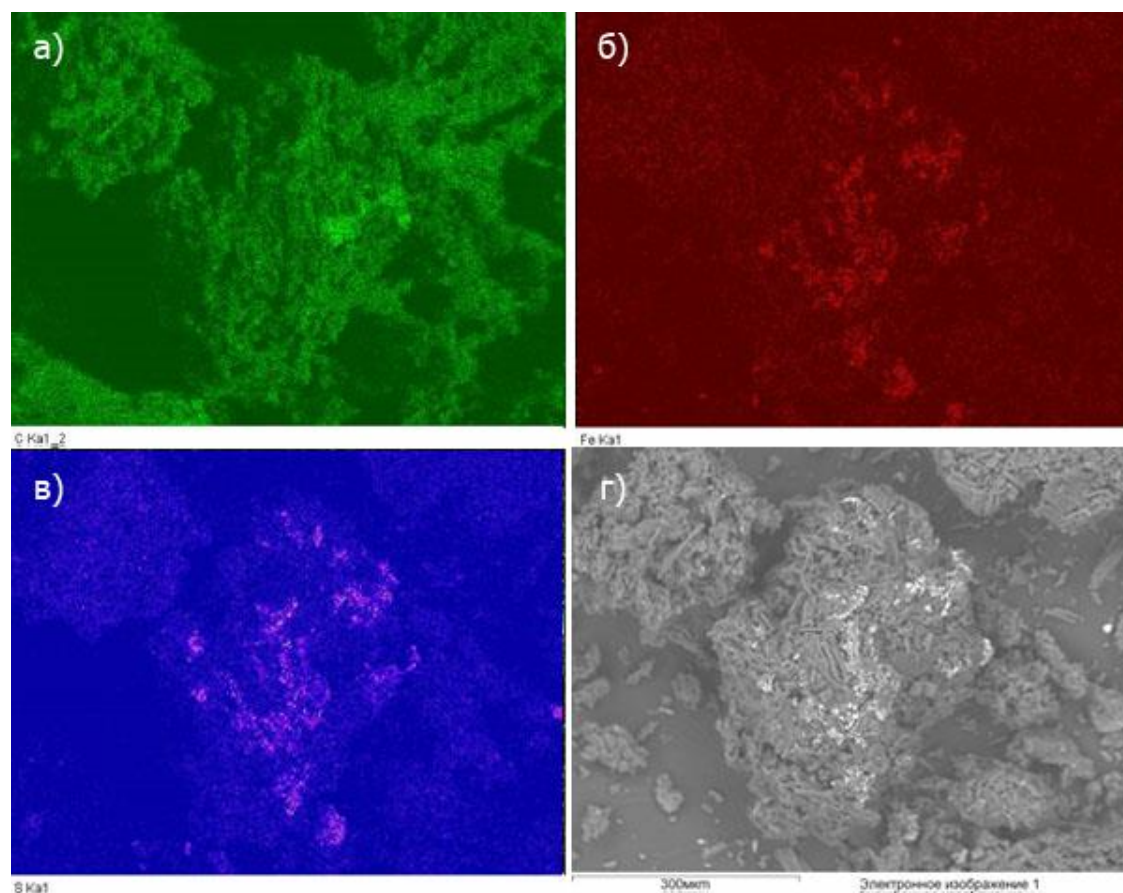


Рисунок 0-4. Результаты картирования образца FS-II. а) углерод Ка; б) железо Ка; в) сера Ка; г) общий вид поверхности образца FS-II.

Список сокращений и условных обозначений

СЭМ	Сканирующая электронная микроскопия
РСМА	Рентгено-спектральный микроанализ
ПЭМ	Просвечивающий электронный микроскоп
РФА	Рентгено-фазовый анализ
СКО	Среднеквадратичное отклонение
Процесс ФТ	Процесс Фишера-Тропша
WGS	Прямая реакция водяного сдвига
RWGS	Обратная реакция водяного сдвига