

ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ИНСТИТУТ ХИМИИ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ»

УДК 630.816+665.642

СТРИЖАКОВ
Дмитрий Александрович

**ВЛИЯНИЕ РАДИАЦИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ
НА ТЕРМОПРЕВРАЩЕНИЯ СОСНОВЫХ ОПИЛОК**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

по специальности 05.21.03 – технология и оборудование
химической переработки биомассы дерева; химия древесины

Минск, 2015

Работа выполнена в государственном научном учреждении «Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси»

Научный руководитель **АГАБЕКОВ Владимир Енокович**, академик, доктор химических наук, профессор, директор государственного научного учреждения «Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси»

Официальные
оппоненты: **ЛИШТВАН Иван Иванович**, академик, доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории физико-химической механики природных дисперсных систем государственного научного учреждения «Институт природопользования Национальной академии наук Беларуси»;

ПРОКОПЧУК Николай Романович, член-корреспондент, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»

Оппонирующая
организация учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»

Защита состоится 27 марта 2015 г. в 14.00 на заседании совета по защите диссертаций Д 02.08.04 при учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет».

Адрес: 220006, г. Минск, ул. Свердлова 13а, ауд. 240, к. 4.

Тел.: (+37517)327-63-54, факс: (+37517)327-62-17

E-mail: olga_tolkach@tut.by

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Автореферат разослан 24 февраля 2015 г.

ученый секретарь
Совета по защите диссертаций
кандидат технических наук, доцент

О.Я. Толкач

ВЕДЕНИЕ

Республика Беларусь относится к категории стран, которые не обладают значительными топливно-энергетическими ресурсами. Основными источниками топлива и химических продуктов в стране являются нефть, газ и уголь, которые, главным образом, импортируются из-за рубежа. В свою очередь, леса в Республике Беларусь занимают до 39,0% территории. Ежегодный сбор ликвидной древесины при лесозаготовительных работах достигает 4,5 млн. м³, при этом древесные обрезки и отходы биомассы, образующиеся при рубке и обработке древесины, могут составлять до 40–50% собранного сырья. Наличие огромных природных запасов возобновляемого органического сырья в виде древесной биомассы создает предпосылки для создания на их основе технологий получения химических компонентов и моторных топлив, альтернативных продуктам нефтяного происхождения.

Среди известных способов переработки растительной биомассы до биотоплива особое место занимает пиролиз. Несмотря на широкое распространение этого метода, существует ряд нерешенных проблем, в частности низкое содержание индивидуальных химических компонентов в образующихся жидких продуктах. Очевидно, что исследования, направленные на разработку принципиально новых методов получения ценных химических продуктов из возобновляемых растительных ресурсов или отходов их переработки, являются актуальными. В связи с чем, представляются перспективными предложенные в работе новые способы термолиза сосновых опилок, включающие их предварительное радиационное облучение и комплексную переработку в среде тяжелых нефтяных остатков (гудрон) в присутствии наноразмерных катализаторов, которые близки по свойствам к традиционным гетерогенным катализаторам, но способны продолжительное время проявлять высокую активность в процессе гидроконверсии гудрона.

Продукты, образующиеся при пиролизе облученных опилок и их гидроконверсии в смеси с гудроном, могут быть использованы не только как топливо, но и как сырье для получения малотоннажных химических продуктов, а вовлечение в переработку остаточного нефтяного сырья повысит глубину переработки нефти, что несомненно актуально для энергетической безопасности страны.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с научными программами (проектами), темами. Диссертационная работа была выполнена в ГНУ «Институт химии новых материалов НАН Беларуси» в рамках ГПНИ «Энергобезопасность» задание 41

«Разработка методов получения жидкого топлива на основе возобновляемого древесного сырья Республики Беларусь» (№ гос. регистрации 20073309, 2007–2010 гг.); ГПНИ «Химические материалы и технологии» задание 2.13 «Термокаталитические превращения тяжелых нефтяных остатков (гудрон, мазут) и возобновляемого растительного сырья (древесные опилки, льнотреста) в присутствии нанокатализаторов и ионизирующего излучения с целью получения углеводов для нефтехимического синтеза, вторичных терпеноидов и углеродных наноматериалов» (№ гос. регистрации 20112010, 2011–2013 гг.); по договору БРФФИ ХО9В–002 от 15.04.2009 г. «Исследование методов получения ценных химических соединений и биотоплива из различных видов возобновляемого растительного сырья» (№ гос. регистрации 20092037, 2009–2011 гг.) и хозяйственному договору KASCT–Tips–IChNM/01 «Разработка совмещенной технологии обработки ионизирующим излучением и гидроконверсии тяжелого углеводородного сырья (тяжелая нефть, гудрон, мазут)» (№ гос. регистрации 20100371, 2010–2013 гг.).

Тема диссертационной работы соответствует приоритетным направлениям фундаментальных и прикладных исследований Республики Беларусь на 2011–2015 гг., утвержденных Постановлением Совета Министров Республики Беларусь от 19.04.2010 г. № 585 п. 1.5 (использование возобновляемых источников энергии, вторичных энергоресурсов и местных видов топлива).

Цель и задачи исследования. Цель исследования – установить влияние радиационного облучения на выход и состав продуктов термопревращения сосновых опилок и их смесей с гудроном.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- изучить влияние радиационного облучения на компонентный состав сосновых опилок;
- установить кинетические закономерности и химический состав продуктов термолiza исходных и облученных сосновых опилок;
- изучить состав продуктов окислительного термолiza сосновых опилок;
- исследовать процесс гидроконверсии исходных и облученных сосновых опилок в смеси с гудроном, в том числе в присутствии молибденсодержащих наноразмерных катализаторов.

Научная новизна. Впервые изучено влияние радиационного облучения сосновых опилок на кинетические закономерности и состав продуктов их пиролиза.

Впервые получены количественные данные о выходе и составе продуктов, образующихся при гидроконверсии смеси облученных сосновых опилок с гудроном, в том числе в присутствии молибденсодержащих нанокатализаторов.

Установлены закономерности формирования наночастиц MoO_3 из водного раствора парамолибдата аммония «in situ» в углеводородной среде при гидротермической переработке гудрона.

В твердых продуктах «циклического» окислительного термолиза сосновых опилок впервые обнаружены многослойные углеродные нанотрубки диаметром ~28,0 нм и длиной до 22,0 мкм.

Положения, выносимые на защиту:

- компонентный состав радиационно-облученных (γ -излучение, облучение ускоренными электронами) сосновых опилок;
- кинетические закономерности и химический состав продуктов пиролиза исходных и облученных сосновых опилок;
- способ получения многослойных углеродных нанотрубок в процессе окислительного термолиза сосновых опилок;
- формирование наночастиц MoO_3 из водного раствора парамолибдата аммония «in situ» в углеводородной среде при гидроконверсии гудрона;
- впервые полученные данные о выходе и составе продуктов гидроконверсии облученных сосновых опилок в смеси с гудроном, в том числе в присутствии молибденсодержащих нанокатализаторов.

Личный вклад соискателя ученой степени заключается в анализе литературных данных по теме диссертации, выполнении эксперимента и интерпретации полученных данных, подготовке публикаций и представлении результатов на конференциях. Постановка цели и задач исследования, планирование экспериментов и обсуждение полученных результатов выполнены совместно с научным руководителем академиком, д.х.н., профессором В.Е. Агабековым. Исследование окислительного термолиза сосновых опилок выполнено совместно с к.х.н. А.П. Солнцевым (Институт химии новых материалов НАН Беларуси), а гидроконверсии сосновых опилок в смеси с гудроном – с к.т.н. Х.М. Кадиевым (Институт нефтехимического синтеза РАН им. А.В. Топчиева).

Апробация диссертации и информация об использовании ее результатов. Основные результаты проведенных научных исследований были представлены и обсуждены на I Международной научной конференции «Наноструктурные материалы–2008: Беларусь–Россия–Украина» (Минск, Беларусь, 2008 г.); I Научно-технической конференции «Альтернативные источники химического сырья и топлива» (Уфа, Башкортостан, 2008 г.); IV Всероссийской конференции «Актуальные проблемы химии высоких энергий» (Москва, Россия, 2009 г.); Международной научной конференции «Химия и полная переработка биомассы леса» (Санкт-Петербург, Россия, 2010 г.); II Международной научной конференции «Наноструктурные материалы–2010: Беларусь–Россия–Украина» (Киев, Украина, 2010 г.); I Российском нефтяном

конгрессе (Москва, Россия, 2011 г.); III Научно-технической конференции «Альтернативные источники сырья и топлива» (Минск, Беларусь, 2011 г.); Международной научной конференции «XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии» (Волгоград, Россия, 2011 г.); IX Международной научно-технической конференции «Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии» (Гродно, Беларусь, 2011 г.); Международной конференции по химической технологии ХТ 12 (Москва, Россия, 2012 г.); IV Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии» (Москва, Россия, 2012 г.); Международной научной конференции «Проблемы природопользования: итоги и перспективы» (Минск, Беларусь, 2012 г.); IV Научно-технической конференции «Альтернативные источники сырья и топлива» (Минск, Беларусь, 2013 г.); 2nd Euro-Mediterranean conference on materials and renewable energies (Istres, France, 2013); X Международной научно-технической конференции «Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии» (Гродно, Беларусь, 2013 г.); XVIII Международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии. Реактив 2014» (Уфа, Башкортостан, 2014 г.); II Российском конгрессе по катализу «Роскатализ» (Самара, Россия, 2014 г.).

Опубликование результатов диссертации. Результаты диссертационной работы опубликованы в 24 научных работах, в том числе 8 статьях в рецензируемых научных журналах, 1 статье в сборнике научных трудов, 3 статьях в сборниках материалов конференций и 12 тезисах докладов. Общее число авторских листов – 4,2. По результатам исследований получен патент РБ № 17329 от 15.04.2013 г. «Способ получения многослойных углеродных нанотрубок».

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из перечня условных обозначений, введения, общей характеристики работы, четырех глав, заключения и библиографического списка. Полный объем диссертации составляет 120 стр., в том числе 60 рисунков (на 15 стр.), 20 таблиц (на 6 стр.). Библиографический список, содержащий список использованных источников (189 наименований) и список публикаций соискателя (25 наименований), занимает 18 стр.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

В первой главе систематизированы литературные данные о составе и химическом строении основных компонентов древесной биомассы, состоянии и перспективах развития способов ее пиролиза и гидроконверсии, наиболее широко применяемых в мировой практике для получения биотоплив и индивидуальных химических продуктов, которые могут быть использованы в качестве сырья для производства малотоннажной химической продукции.

В заключительной части обзора представлены сведения об эффективности использования в переработке древесного сырья электронно-лучевого воздействия. На основании анализа литературных данных о термопревращениях древесного сырья, в том числе радиационно-облученного, сформулированы актуальность диссертационной работы, ее цель и задачи.

Вторая глава содержит описание объектов и методов исследования, а также характеристику использованных в работе экспериментальных установок. Приведены условия пиролиза, гидроконверсии, радиационного облучения и окислительного термолиза сосновых опилок. Изложены методы анализа (газо-жидкостная хроматография, хромато-масс-спектрометрия, элементный, рентгенофазовый, термогравиметрический анализ, ИК-, ЭПР-, ЯМР-спектроскопия, оптическая, просвечивающая, сканирующая и атомно-силовая микроскопия) газообразных, жидких и твердых продуктов термопревращения исходных и облученных сосновых опилок, их смесей с гудроном, в том числе в присутствии молибденсодержащих наноразмерных катализаторов.

Третья глава посвящена изучению влияния радиационного облучения сосновых опилок на их компонентный состав и кинетические закономерности термического разложения в неизотермических условиях; изложены результаты исследования процесса пиролиза исходных и облученных сосновых опилок и образующихся при этом продуктов; изучен окислительный термолиз биомассы как способ получения многослойных углеродных нанотрубок.

Влияние облучения на компонентный состав сосновых опилок. В качестве исходного сырья использовались сосновые опилки *Pinus Silvestris* размером до 400 мкм., содержащие, мас. %, целлюлозу (55), лигнин (29) и гемицеллюлозы (11).

Облучение сосновых опилок осуществляли на радиационно-химической установке РХМ-гамма-20 с источником излучения Co^{60} , а также на промышленном ускорителе электронов ЭЛВ-3 дозами до 4,0 МГр. Мощность поглощенной дозы установки РХМ-гамма-20 составляла $\sim 1,0$ Гр/с, а ускорителя электронов ЭЛВ-3 – 50,0 кГр/с. Максимальное время нахождения опилок в потоке излучения ускоренных электронов составляло 80 с (4,0 МГр).

Из сравнения ИК-спектров исходных и облученных сосновых опилок установлено, что в случае облученных образцов помимо значительного уменьшения интенсивности полос валентных колебаний глюкопиранозного кольца целлюлозы при 1110 см^{-1} и валентных ассиметричных колебаний гликозидной связи С–О–С при 1060 см^{-1} наблюдается увеличение интенсивности полосы 1720 см^{-1} , характеризующей С=О валентные колебания в кетонах, карбонилах и сложноэфирных группах углеводных остатков. Очевидно, что ионизирующее воздействие вызывает деструкцию целлюлозы с разрывом 1-4 гликозидных связей и глюкопиранозных колец, что, в свою очередь, приводит к увеличению количества углеводных остатков в сосновых опилках (рисунок 1).

Так, в водном растворе, после кипячения облученных сосновых опилок (доза 2,0 МГр), среди экстрагируемых веществ была обнаружена глюкоза в количестве 0,84 ммоль/дм³, что также свидетельствует о деструкции целлюлозы до низкомолекулярных сахаров. Для необлученных образцов степень полимеризации выделенной целлюлозы составляет 830, а при дозе облучения 2,0 МГр – 125, при этом ее молекулярная масса равна 134600 и 20100 соответственно. В ИК-спектрах облученных сосновых опилок также наблюдается увеличение интенсивностей полос при 1510 см⁻¹ и 1270 см⁻¹, что, вероятно, является следствием частичного изменения исходной структуры лигнина с образованием новых преимущественно С–С и алкиларильных эфирных связей.

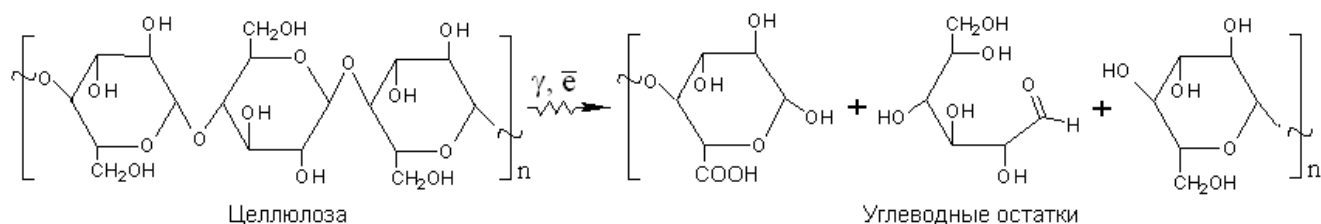


Рисунок 1. – Схема деструкции целлюлозы при облучении

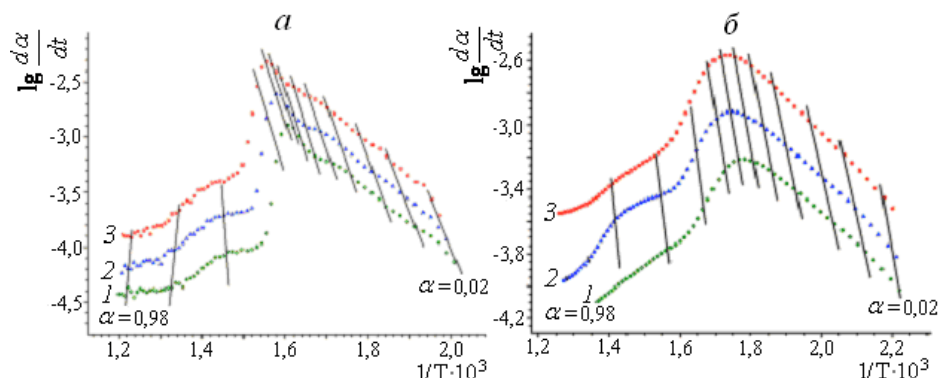
Предварительное облучение опилок приводит к существенному изменению их компонентного состава. Так, независимо от вида радиационного облучения (γ -излучение, облучение ускоренными электронами), при дозе 2,0 МГр количество целлюлозы и лигнина в сосновых опилках уменьшается на 17,0 и 4,0 мас. % соответственно и составляет 38,0 и 25,0 мас. %. В то же время содержание гемицеллюлоз увеличивается на 14,0 мас. % и достигает 25,0 мас. %, возрастает количество растворимых в воде и органических растворителях экстрактивных веществ (таблица 1).

Таблица 1. – Компонентный состав сосновых опилок при различных дозах облучения

Компонент, мас. %	Доза облучения, МГр			
	0	0,17	0,45	2,0
Целлюлоза	55	46	40	38
Лигнин	29	27	26	25
Гемицеллюлозы	11	19	24	25
Экстрактивные вещества:				
– водорастворимые	5	8	10	12
– органорастворимые	12	14	17	21

Неизотермическая кинетика термодеструкции облученных сосновых опилок. Кинетику пиролиза сосновых опилок изучали дифференциальным (Фридмана) и интегральным (Озавы-Флинна-Уэллса) методами. В соответствии с изоконверсионным методом Фридмана из кривых изоконверсии, полученных путем построения графиков функции $\lg \frac{d\alpha}{dt}$ при различных скоростях

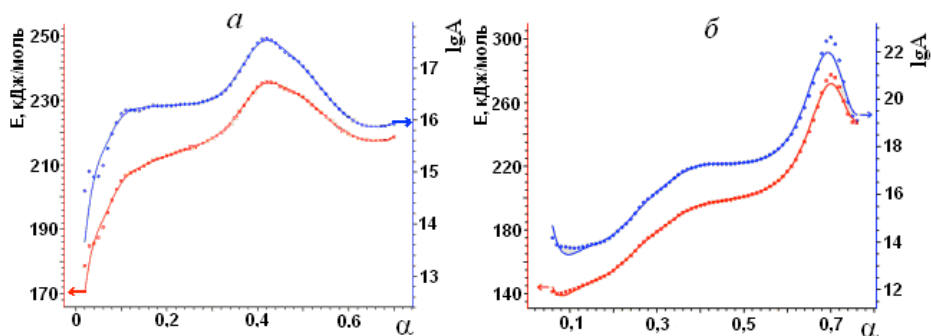
нагрева исследуемых образцов (рисунок 2), рассчитана энергия активации (E) процесса термодеструкции исходных и облученных сосновых опилок, которая зависит от степени их превращения (α). Это свидетельствует о сложном процессе термоллиза растительного сырья.



скорость нагрева опилок: 1 – 5 °C/мин; 2 – 10 °C/мин; 3 – 20 °C/мин

Рисунок 2. – Зависимость логарифма скорости термодеструкции исходных (а) и облученных (б) сосновых опилок от обратной температуры процесса

Так, для необлученных опилок на начальных стадиях их термоллиза значение E составляет 170,0 кДж/моль, а при $\alpha = 0,3$ – 218,0 кДж/моль. При этом на кривой Фридмана проявляется два экстремума: первый при степени превращения опилок 0,1, а второй – 0,4, что говорит о как минимум двух стадиях в процессе термодеструкции необлученных сосновых опилок (рисунок 3 а).



сосновые опилки: а – исходные; б – облученные

Рисунок 3. – Зависимость энергии активации (E) и логарифма предэкспоненциального множителя (A) от степени потери массы

Не исключено, что первая стадия пиролиза соответствует термодеструкции *углеводной части* сосновых опилок (целлюлоза, гемицеллюлозы), а вторая – *лигнина*. Значение энергии активации пиролиза облученных сосновых опилок также изменяется с увеличением степени их конверсии. При α равном 0,1 и 0,4 значение E составляет 140,0 и 188,0 кДж/моль соответственно (рисунок 3 б).

На основании данных анализа Фридмана используя метод нелинейной регрессии протестирован ряд кинетических моделей, статистическая обработка которых показала, что в случае с исходными и облученными сосновыми опилками существует по три значимые модели для описания процесса их

термической деструкции. Однако с результатами термогравиметрического анализа целлюлозы и лигнина, выделенных из сосновых опилок, согласуется только модель $A \xrightarrow[2]{1} C$, согласно которой термолиз сосновых опилок можно представить как процесс с двумя параллельно протекающими реакциями с энергиями активации 178,7 и 143,4 кДж/моль для необлученных и 151,6 и 137,8 кДж/моль для облученных опилок соответственно. Так, согласно данным кривых дифференциального термогравиметрического анализа целлюлозы и лигнина, выделенных из исходных опилок, термолиз сосновой древесины начинается с термодеструкции ее углеводной части при температуре 220–230°C, при этом лигнин начинает разлагаться при 280–290°C. В свою очередь, максимальная скорость потери массы образцов (целлюлоза, лигнин) наблюдается при практически одинаковых температурах – 340 и 355°C соответственно.

Продукты пиролиза сосновых опилок. Пиролиз исходных и облученных сосновых опилок проводили при температурах 250–600°C в течение 90 мин в атмосфере азота и скорости нагрева образцов 50 °C/мин.

Продуктами пиролиза древесных опилок являются пиролизная жидкость, неконденсируемые газы и уголь, выход которых при 570–600°C составляет 48,0; 28,1 и 23,9 мас. % соответственно (рисунок 4 а).

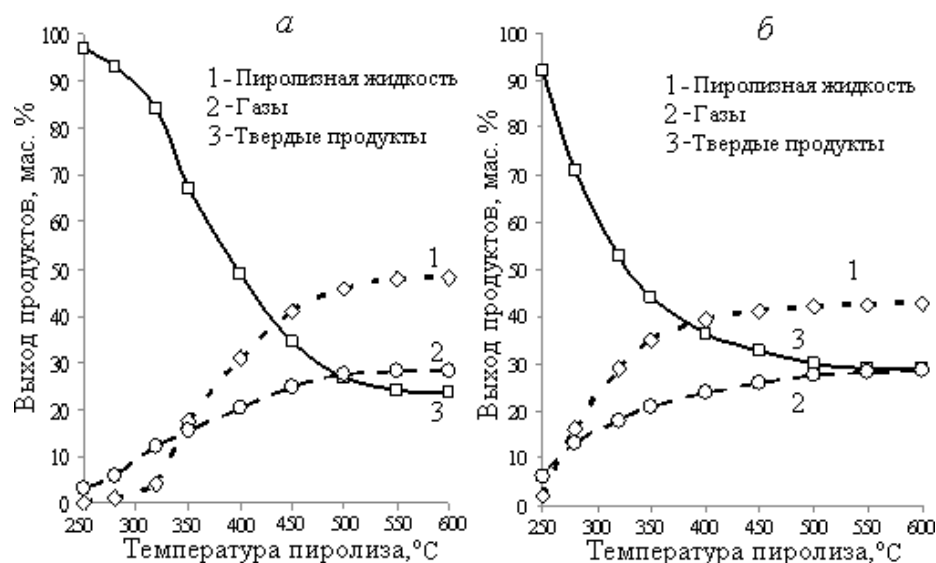


Рисунок 4. – Зависимость выхода продуктов пиролиза исходных (а) и облученных (2,0 МГр) (б) сосновых опилок от температуры процесса. Время пиролиза 90 мин

Предварительное облучение сосновых опилок (2,0 МГр) уменьшает температуру их термолиза на 50–60°C, при этом образуется 42,5% жидких продуктов, 28,4% газа и 29,1 мас. % угля (рисунок 4 б). Увеличение дозы облучения сосновых опилок до 4,0 МГр практически не влияет на выход пиролизной жидкости и газа.

Методами газовой хроматографии и ЯМР-спектроскопии установлено, что основными жидкими продуктами пиролиза исходных сосновых опилок являются уксусная кислота, метанол, ацетон, формальдегид и фенол; также

идентифицированы фурфурол, этанол, ацетальдегид, муравьиная, пропионовая и акриловая кислоты, метилэтилкетон, метилацетат, метилформиат и фуран (таблица 2). По сравнению с исходными образцами при пиролизе сосновых опилок, облученных дозой 2,0 МГр, содержание фурфурола в пиролизной жидкости увеличивается более чем в четыре раза и составляет 7,2 мас. % при температуре 550°C (таблица 2).

Таблица 2. – Состав пиролизной жидкости термолиза сосновых опилок при различных дозах облучения. Температура процесса 550°C, время – 90 мин

Компонент пиролизной жидкости, мас. %	Доза облучения, МГр		
	0	0,45	2,0
Уксусная кислота	9,1	8,3	7,6
Ацетон	1,6	1,5	1,7
Метанол	2,2	2,7	3,5
Метилэтилкетон	1,1	1,0	1,0
Фенол	2,4	2,8	3,1
Метилформиат	0,2	0,2	0,3
Фурфурол	1,7	3,5	7,2
Этанол	0,2	0,2	0,1
Пропионовая кислота	0,5	0,4	0,4
Формальдегид	4,7	3,6	3,4
Итого:	23,7	24,2	28,3

Основными компонентами газообразных продуктов пиролиза сосновых опилок являются метан, моно- и диоксид углерода, этилен и этан. Установлено, что с ростом дозы облучения сосновых опилок содержание CO₂ в газообразных продуктах уменьшается и при температуре 550°C, поглощенной дозе 2,0 МГр составляет 45,7 мас. %, при этом количество CH₄ и CO увеличивается на 14,9 и 21,8% и достигает 15,4 и 35,7 мас. % соответственно (таблица 3).

Таблица 3. – Состав газообразных продуктов пиролиза сосновых опилок. Время пиролиза 90 мин

Доза облучения, МГр	Температура пиролиза, °C	Концентрация, мас. %				
		CH ₄	CO ₂	CO	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆
0	400	12,4	72,7	14,4	0,1	0,4
	550	13,2	56,7	28,0	0,4	1,7
	600	15,8	47,1	33,8	0,6	2,7
2,0	400	13,6	67,1	18,5	0,2	0,6
	550	15,4	45,7	35,7	0,8	2,4
	600	19,7	33,8	42,6	1,0	2,9

Таким образом, максимальный выход жидких и газообразных продуктов пиролиза облученных сосновых опилок наблюдается в течение 90 мин при температуре 520–550°C и поглощенной дозе 2,0 МГр и составляет 42,5 и 28,4 мас. % соответственно, при этом основными жидкими продуктами

являются уксусная кислота, метанол, формальдегид и фурфурол (таблица 2), а газообразными – метан, моно- и диоксид углерода (таблица 3).

Окислительный термолиз сосновых опилок. Окислительный термолиз (ОТ) сосновых опилок осуществляли при атмосферном давлении и температурах от 300 до 700°C в несколько циклов (от 3 до 40). Один цикл термолиза включал наполнение реактора воздухом, нагрев его до заданной температуры и последующее выдерживание образцов в течение 15 мин.

Продуктами окислительного термолиза сосновых опилок являлись твердый остаток (уголь) и неконденсируемые газы, при этом основная потеря массы образцов наблюдалась в течение первых 3–4 циклов процесса и составляла 71,0 мас. %. В тоже время выход угля на 40 цикле окислительного термолиза сосновых опилок при 430°C не превышал 9,0 мас. %.

В углях, полученных в процессе ОТ сосновых опилок при температурах от 400 до 450°C, помимо аморфного углерода были обнаружены многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) диаметром 25–30 нм и длиной до 22 мкм (рисунок 5), наибольшее количество которых образовывалось при 430°C на 37–40 цикле термолиза и достигало 5–6% от массы твердого остатка.

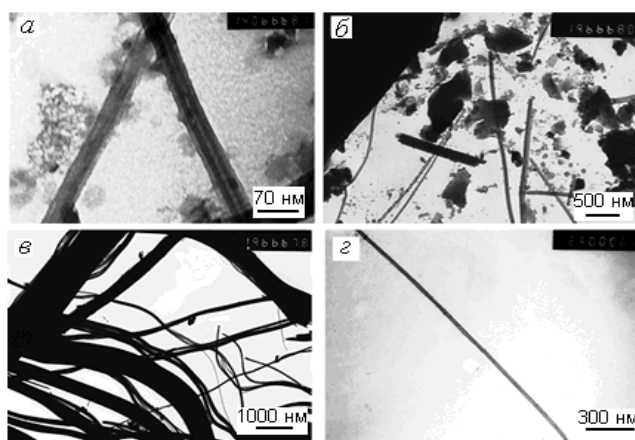


Рисунок 5. – ПЭМ-фотографии МУНТ. Температура процесса 430°C, 40 циклов

Образование МУНТ в процессе окислительного термолиза сосновых опилок протекало, по-видимому, по «темплатному» механизму. Так, на 4–7 циклах термодеструкции опилок в атмосфере воздуха в структуре образующегося угля были обнаружены нанометровые каналы диаметром 30–40 нм, размеры которых соизмеримы с наружным диаметром полученных углеродных нанотрубок (рисунок 6). В процессе роста МУНТ наноканалы выполняют функцию матрицы (темплата).

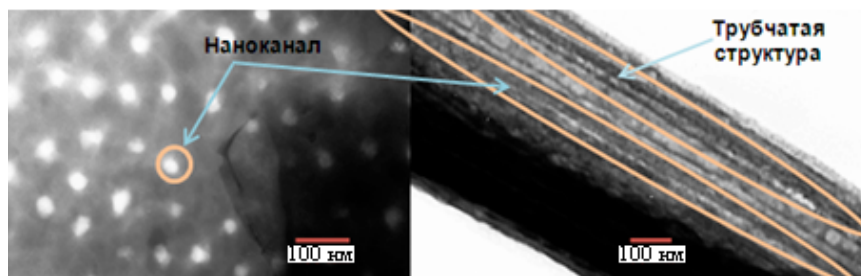


Рисунок 6. – ПЭМ-фотографии угля при ОТ сосновых опилок. Температура процесса 430°C, 4 цикла

Предполагается, что образующиеся в процессе окислительной термодеструкции микрофибрил целлюлозы газообразные продукты поступают вовнутрь сформированных при ее сгорании наноканалов и в условиях относительно высоких температур осаждаются на их стенках в виде углерода, из которого впоследствии формируются МУНТ.

В четвертой главе представлены и обсуждены экспериментальные результаты совместной гидроконверсии исходных и облученных сосновых опилок в смеси с гудроном ОАО «Нафтан» и влияние наноразмерного молибденсодержащего катализатора на выход и химический состав основных продуктов процесса.

Гидроконверсия исходных и облученных сосновых опилок в смеси с гудроном. Гидроконверсию опилок, а также их смесей с гудроном ОАО «Нафтан» проводили в автоклаве при давлении 7,0 МПа и температурах в зоне реакции от 340 до 430°C. Длительность эксперимента составляла 2 ч. Предварительно было установлено, что максимально возможное количество опилок в гудроне, которое не приводит к потере текучести смеси, составляет 18,0 мас. %.

Основными продуктами гидротермической переработки гудрона являются гидрогенизат C_5 – C_{26} (смесь легких и средних углеводородов), неконденсируемые газы и кокс, выход которых при температуре 430°C составляет 27,1; 14,2 и 9,7 мас. % соответственно. Сосновые опилки подвергаются полной термодеструкции уже при 260°C с образованием 55,3% угля, 26,2% газа и 18,5 мас. % жидких продуктов, которые расслаиваются на водную (14,3%) и углеводородную (4,2%) части.

При гидроконверсии смеси гудрона с сосновыми опилками (18,0 мас. %) образуется 31,0% жидких продуктов (водная фаза – 5,2% и углеводородная фракция – 25,8%), 17,9% газов и 17,8 мас. % кокса, при этом предварительное облучение сосновых опилок приводит к увеличению количества гидрогенизата, максимальный выход которого наблюдается при 1,0 МГр и составляет 32,8 мас. % (таблица 4). В расчете на сосновые опилки 48,9 мас. % их разлагается с образованием жидких продуктов (20,0% – углеводородная и 28,9% – водная часть), а 35,0 мас. % – неконденсируемых газов.

Таблица 4. – Выход продуктов гидроконверсии смеси гудрона (82,0 мас. %) и сосновых опилок (18,0 мас. %). Температура процесса 430°C, время – 2 ч, давление – 7,0 МПа

Опилки (10,0 мас. %). Температура процесса 150 °С, время 2 ч, давление 1,50 МПа					
Сырье	Гудрон	Смесь гудрона с сосновыми опилками			
		Доза облучения опилок, МГр			
		0	0,5	1,0	2,0
		Выход продуктов, мас. %			
Гидрогенизат: – углеводородная фракция – водная фаза	27,1	31,0	33,8	37,9	38,1
	27,1	25,8 (3,6)	28,7 (6,5)	32,8 (10,6)	32,9 (10,7)
	–	5,2	5,1	5,1	5,2
Газ	14,2	17,9 (6,3)	19,3 (7,7)	19,0 (7,4)	19,8 (8,2)
Кокс/уголь	9,7	17,8 (9,8)	18,7 (10,7)	22,9 (14,9)	23,6 (15,6)
Непревращенный остаток	49,0	33,3	28,2	20,2	18,5

Примечание – В скобках приводится расчетный выход продуктов гидротермической переработки смеси за счет сосновых опилок

Выход жидких продуктов гидроконверсии гудрона в смеси с предварительно облученными сосновыми опилками повышается, главным образом, за счет фракции, выкипающей при температуре от 180 до 320°C (соответствует дизельной фракции), что, в свою очередь, приводит к увеличению относительной плотности продукта и количества непредельных углеводородов в нем (таблица 5).

Таблица 5. – Свойства гидрогенизата гидроконверсии гудрона и его смесей с сосновыми опилками (18,0 мас. %). Температура процесса 430°C, время – 2 ч, давление – 7,0 МПа

Сырье	Гудрон	Смесь гудрона с сосновыми опилками			
		Доза облучения опилок, МГр			
		0	0,5	1,0	2,0
Характеристика гидрогенизата					
Фракция (°C), мас. % н.к.–180°C 180–320°C	12,9	12,1	13,2	12,7	11,7
	14,2	13,7	15,5	20,1	21,3
Йодное число, г/100 г	42,1	46,4	56,3	50,2	51,6
Кислотное число, мг КОН/г	0,06	0,76	0,67	0,63	0,61
Плотность, г/см ³	0,823	0,825	0,829	0,832	0,834
Содержание серы, мас. %	1,2	1,1	1,2	1,2	1,1
Содержание кислорода, мас. %	1–2	5–6	5–6	5–6	5–6

В процессе гидроконверсии гудрона в присутствии 18,0 мас. % сосновых опилок количество образующихся нормальных алканов, кипящих при температуре от 40 до 180°C, главным образом пентана, гексана и гептана увеличивается, а в случае с облученными сосновыми опилками, с ростом дозы их облучения, выход нормальных парафинов уменьшается. Так, количество н-алканов, содержащихся в дистиллятных продуктах переработки гудрона, составляет 15,1 мас. %, а его смеси с облученными опилками (доза 2,0 МГр) – 12,8 мас. %.

В водной фазе гидрогенизата идентифицированы уксусная и пропионовая кислоты, метанол и ацетон, количество которых практически не зависит от дозы облучения сосновых опилок и при поглощенной дозе 1,0 МГр составляет 4,9; 0,6; 5,0 и 0,8 мас. % соответственно.

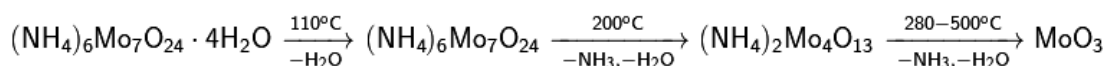
Основными компонентами газообразных продуктов гидроконверсии смеси гудрона с сосновыми опилками являются метан, этан, пропан, пропилен, сероводород, монооксид и диоксид углерода. При температуре 430°C газообразные продукты имеют следующий состав, мас. %: в случае использования в смеси с гудроном *исходных сосновых опилок* – CH₄ (23,8), C₂H₆ (22,2), C₃H₈ (18,5), CO (10,7), CO₂ (9,6), C₃H₆ (7,1), H₂S (4,8), C₂H₄ (2,1); *облученных опилок* – CH₄ (24,1), C₂H₆ (22,3), C₃H₈ (18,8), CO (10,7), CO₂ (9,7), C₃H₆ (6,4), H₂S (5,1), C₂H₄ (2,3). В незначительных количествах образуются этилен, изобутан, бутан и бутен.

Каталитическая гидроконверсия смеси гудрона с исходными и облученными сосновыми опилками. Несмотря на значительное увеличение выхода гидрогенизата при гидроконверсии гудрона в смеси с облученными сосновыми опилками, использование в процессе опилок вызывает ряд проблем, к которым можно отнести повышенное коксообразование. Количество образующегося кокса значительно снижается при каталитической гидроконверсии гудрона и/или его смеси с сосновыми опилками в присутствии наноразмерного катализатора, синтезированного «*in situ*» в углеводородной среде из водного раствора парамолибдата аммония (ПМА), используемого в качестве прекурсора Мо-катализатора. При эмульгировании водного раствора ПМА в гудроне, разогретом до 80°C, образуется устойчивая микроэмульсия, размер капель дисперсной фазы (воды) которой определяется, главным образом, продолжительностью диспергирования эмульсии и практически не зависит от исходной концентрации ПМА. Оптимальное время диспергирования системы составляет 40 мин, о чем свидетельствует отсутствие в полученной микроэмульсии крупных (более 10,0 мкм) капель водного раствора ПМА при их среднем размере (диаметре) 1,9–2,1 мкм (рисунок 7).



Рисунок 7. – Оптическая фотография микроэмульсии водный раствор ПМА / гудрон

При нагревании гудрона, содержащего в своем объеме равномерно распределенный прекурсор катализатора, до рабочей температуры процесса наблюдается испарение воды из микроэмульсии и разложение ПМА до оксида молибдена



На рентгеновских спектрах образцов золы непревращенного остатка проявляются рефлексы в областях $2\theta = 12,6; 23,2$ и $27,2^\circ$, соответствующие MoO_3 , а также пики при $2\theta = 26,0; 37,0$ и $53,4^\circ$, характерные для MoO_2 . Рефлексы в областях $2\theta = 29,8; 33,3; 40,0; 44,2$ и $58,1^\circ$ свидетельствуют о присутствии в непревращенном остатке MoS_2 , т. е. в процессе гидроконверсии гудрона наряду с образованием оксидов молибдена при термической деструкции парамолибдата аммония протекает их сульфидирование в каталитически активный сульфид молибдена в соотношении $\text{MoO}_3 : \text{MoO}_2 : \text{MoS}_2 / 2,5 : 1,0 : 2,0$.

При гидроконверсии гудрона или его смеси с сосновыми опилками количество кокса зависит от концентрации ПМА в исходном водном растворе и размера образующихся частиц катализатора. При температуре процесса 430°C частицы наименьшего размера (26,0–27,0 нм) формируются при концентрации

ПМА в гудроне 0,09 мас. % (0,05 мас. % в пересчете на молибден), при этом в течение 2 ч гидроконверсии образуется не более 0,8 мас. % кокса. При использовании в процессе смеси гудрона с исходными и облученными сосновыми опилками количество кокса уменьшается на 73,0 и 81,2% и составляет 4,8 и 4,3 мас. % соответственно, а выход углеводородной фракции (н.к. – 320°С) жидких продуктов гидроконверсии сырья увеличивается до 28,8 мас. % в случае гудрона и до 27,2 и 33,8% – его смеси с исходными и облученными сосновыми опилками. Количество газообразных продуктов уменьшается и составляет 10,4; 11,9 и 14,9 мас. % соответственно (таблица 6).

Таблица 6. – Продукты гидроконверсии гудрона и его смеси с сосновыми опилками (18,0 мас. %) в присутствии 0,09 мас. % ПМА. Температура процесса 430°С, время – 2 ч

Продукты	Гудрон	Гудрон + сосновые опилки	Гудрон + облученные сосновые опилки (1 МГр)
	Выход продуктов, мас. %		
Гидрогенизат (н.к.–320°С)	28,8	27,2	33,8
Газ	10,4	11,9	14,9
Кокс	0,8	4,8	4,3
Водный раствор	–	4,7	4,1
Непревращенный остаток	60,0	51,4	42,9

Образующиеся в процессе гидроконверсии гудрона частицы катализатора при концентрации ПМА 0,11 мас. % и времени диспергирования микроэмульсии 40 мин имеют сферическую форму со средним диаметром $80,0 \pm 5,0$ нм (рисунок 8 а). Не исключено, что обнаруженные наночастицы могли быть и продуктами уплотнения высокомолекулярных компонентов гудрона, например, коксом. Однако, при уменьшении концентрации прекурсора катализатора в гудроне до 0,08 мас. % размеры частиц также уменьшались и составляли $29,0 \pm 2,0$ нм, при этом на них наблюдался рост углеродных нанотрубок (рисунок 8 б). Известно, что молибден и его производные используются как катализаторы для получения УНТ. Это подтверждает возможность образования наноразмерных сферических частиц катализатора из парамolibдата аммония *«in situ»* в процессе гидроконверсии гудрона или его смеси с сосновыми опилками.

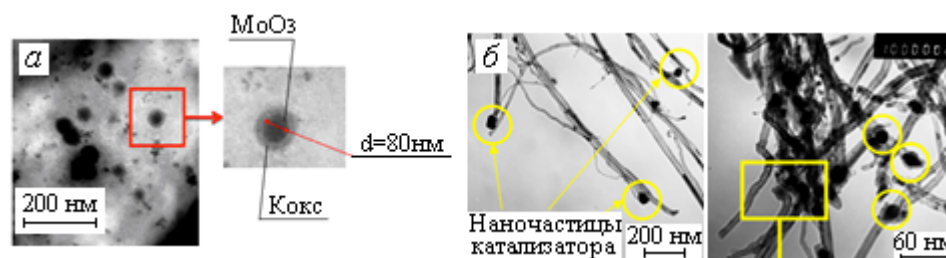


Рисунок 8. – ПЭМ фотографии наночастиц катализатора. Концентрация ПМА, мас. %: а – 0,11; б – 0,08. Время диспергирования 40 мин

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации:

1. Показано, что при радиационной обработке сосновых опилок дозой облучения 2,0 МГр содержание в них целлюлозы и лигнина уменьшается на 17,0 и 4,0 мас. % и составляет 38,0 и 25,0 мас. % соответственно. Количество гемицеллюлоз и экстрактивных веществ, растворимых в воде и органических растворителях, увеличивается на 14,0; 7,0 и 9,0 мас. % соответственно и достигает 25,0; 12,0 и 21,0 мас. % [1, 2, 19].

2. Термолиз как исходных, так и облученных сосновых опилок можно рассматривать как две параллельно протекающие реакции. Энергия активации первой и второй реакции процесса термодеструкции для исходных сосновых опилок составляет $178,7 \pm 3,5$ и $143,4 \pm 3,0$ кДж/моль, а для облученных – $151,6 \pm 3,5$ и $137,8 \pm 3,0$ кДж/моль соответственно. В случае с исходными сосновыми опилками константа скорости первой реакции их пиролиза равна $K_1 = 6,3 \cdot 10^{14} \cdot \exp\left(-\frac{178,7}{RT}\right)$, а второй – $K_2 = 1,6 \cdot 10^{10} \cdot \exp\left(-\frac{143,4}{RT}\right)$; для облученных сосновых опилок – $K_1 = 5,0 \cdot 10^{13} \cdot \exp\left(-\frac{151,6}{RT}\right)$ и $K_2 = 2,5 \cdot 10^{10} \cdot \exp\left(-\frac{137,8}{RT}\right)$ соответственно [3, 6].

3. Предварительное облучение сосновых опилок (2,0 МГр) понижает температуру их пиролиза на 50°C , также на 80°C уменьшается температура начала выделения пиролизной жидкости и составляет $230\text{--}240^\circ\text{C}$. По сравнению с исходными образцами в процессе пиролиза облученных (2,0 МГр) сосновых опилок при 550°C в течение 90 мин выход жидких продуктов уменьшается на 11,4% и составляет 42,5 мас. %, а неконденсируемых газов и угля увеличивается на 1,5 и 17,5% и достигает 28,4 и 29,1 мас. % соответственно. В жидких продуктах пиролиза облученных сосновых опилок более чем в 4 раза возрастает содержание фурфурола и достигает 7,2 мас. % при температуре процесса 550°C , при этом образуется 7,6 мас. % уксусной кислоты и 3,5 мас. % метанола [2, 4, 10, 14–16, 18, 22].

4. При совместной гидротермической переработке сосновых опилок с гудроном при 430°C образуется 31,0% жидких продуктов (25,8% – углеводородная и 5,2% – водная фаза), 17,9% неконденсируемых газов и 17,8 мас. % кокса. При этом выход жидких углеводородов за счет сосновых опилок составил не менее 14,0 мас. %. При гидроконверсии гудрона с облученными сосновыми опилками (1,0 МГр) выход углеводородной фракции жидких продуктов увеличивается на 21,3% и достигает 32,8 мас. %, на 39,3% уменьшается количество непревращенного остатка и составляет 20,2 мас. % [6, 7, 12, 20, 21, 23].

5. Наноразмерные частицы катализатора, образующиеся в процессе гидроконверсии гудрона или его смеси с сосновыми опилками из микроэмульсии, содержащей ПМА, имеют форму сферических частиц, при этом их размеры зависят от продолжительности диспергирования системы и концентрации прекурсора и изменяются от 20 до 120 нм. Установлено, что образующиеся при термической деструкции парамолибдата аммония оксиды молибдена (MoO_3 и MoO_2) частично сульфидируются в каталитически активный сульфид молибдена (MoS_2). В процессе гидрогенолиза гудрона и его смеси с исходными и облученными сосновыми опилками в присутствии 0,05 мас. % молибденсодержащих нанокатализаторов выход кокса уменьшается на 91,8; 73,0 и 81,2% соответственно и составляет 0,8, 4,8 и 4,3 мас. % [8, 11, 24].

6. В твердых продуктах (угле) «циклического» окислительного термолиза сосновых опилок в атмосфере воздуха на 40 цикле термолиза при температуре 430°C формируются многослойные углеродные нанотрубки средним диаметром $\sim 28,0$ нм и длиной до 22,0 мкм [5, 9, 13, 17, 25].

Рекомендации по практическому использованию результатов.

В диссертационной работе предлагается к реализации новый способ использования растительного и углеводородного сырья – переработка смеси гудрона с сосновыми опилками в процессе их совместной гидроконверсии путем предварительного воздействия ионизирующего излучения в сочетании с применением наноразмерных частиц катализатора. Образующиеся при этом легкие и средние углеводородные фракции пригодны для переработки на существующих нефтеперерабатывающих заводах по традиционным технологиям и могут быть использованы как сырье для получения малотоннажной химической продукции.

Полученные результаты были использованы при выполнении этапа хозяйственного договора KASCT-TIPS-ICHNM/01 «Разработка совмещенной технологии обработки ионизирующим излучением и гидроконверсии тяжелого углеводородного сырья (тяжелая нефть, гудрон, мазут)» с Научно-техническим центром им. Короля Абдулазиза (Саудовская Аравия) на сумму 483,0 тыс. долларов США (№ гос. регистрации 20100371, 2010–2013 гг.) [7].

Подготовлен проект Союзного государства «Создание и освоение технологии комплексной комбинированной переработки тяжелых нефтяных остатков, альтернативного и возобновляемого сырья для получения легких и средних дистиллятов (углеводородных фракций) как сырье для производства высококачественных топлив и нефтехимического синтеза», включающий комплексную глубокую переработку тяжелых нефтяных остатков и сосновых опилок мощностью по сырью 5 млн. т/год.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ

Статьи в научных журналах:

1. Влияние γ -облучения сосновых опилок на состав жидких продуктов их пиролиза / Д.А. Стрижаков, А.П. Солнцев, В.Е. Агабеков, В.П. Селькин, Ю.М. Плескачевский // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2011. – № 3. – С. 64–69.
2. Деструкция сосновых опилок при γ -облучении / Д.А. Стрижаков, А.П. Солнцев, В.Е. Агабеков, Н.И. Сазон, Г.Н. Лысенко // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2012. – № 1. – С. 53–56.
3. Кинетика термодеструкции сосновых опилок в неизотермических условиях / Д.А. Стрижаков, А.П. Солнцев, Н.Л. Будейко, О.А. Сычева // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2012. – № 4. – С. 55–59.
4. Стрижаков, Д.А. Влияние γ -облучения на состав газообразных продуктов пиролиза сосновых опилок / Д.А. Стрижаков // Международная научная конференция молодых ученых «Молодежь в науке – 2011»: Материалы конференции, приложение к журналу «Весці НАН Беларусі». В 5 ч. Ч. 1. Серия химических наук. Минск, 21–24 апреля 2011 г. / НАН Беларуси; редкол.: С.А. Усанов [и др.]. – Минск, 2012. – С. 49–52.
5. Синтез многослойных углеродных нанотрубок окислительным термолизом сосновых опилок / Д.А. Стрижаков, А.П. Солнцев, В.Е. Агабеков, Г.К. Жавнерко, Ю.М. Плескачевский, С.А. Жданок // Доклады Национальной академии наук Беларуси. – 2012. – Т. 56. – № 3. – С. 78–82.
6. Стрижаков, Д.А. Получение химических продуктов на основе возобновляемого растительного сырья / Д.А. Стрижаков, А.П. Солнцев, В.Е. Агабеков // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2013. – № 4. – С. 109–117.
7. Hydrothermal treatment of electron-beam irradiated pine sawdust in a mixture with vacuum tower bottoms / D.A. Strizhakov, V.I. Korbut, Kh.M. Kadiev, V.E. Agabekov, S.N. Khadzhiev // Petroleum Chemistry. – 2013. – Vol. 53. – № 4. – P. 255–261.
8. Гидроконверсия смеси гудрона с сосновыми опилками в присутствии наноразмерных катализаторов, синтезированных *in situ* в углеводородной среде / Д.А. Стрижаков, Х.М. Кадиев, В.Е. Агабеков, С.Н. Хаджиев, В.И. Корбут // Доклады Национальной академии наук Беларуси. – 2013. – Т. 57. – № 4. – С. 73–78.

Статьи в сборниках статей и материалов конференций:

9. Стрижаков, Д.А. Получение углеродного нановолокна из твердых продуктов пиролиза древесины / Д.А. Стрижаков, А.П. Солнцев // Сборник

научных работ студентов высших учебных заведений Республики Беларусь «НИРС 2008» / Белорусский государственный университет ; редкол.: А.И. Жук [и др.]. – Минск, 2009. – С. 82–83.

10. Продукты пиролиза облученных древесных опилок / Д.А. Стрижаков, А.П. Солнцев, В.П. Селькин, А.С. Жаврид // Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии : материалы XIII международной научно-технической конференции, Гродно, 29–30 октября 2009 г. / НАН Беларуси, Грод. гос. ун-т им. Я. Купалы; редкол.: М.В. Вахмянина. – Гродно, 2010. – Ч. 1. – С. 193–197.

11. Совместная гидроконверсия гудрона, древесной биомассы и отходов полимеров в присутствии наноразмерных катализаторов / З.А. Темирсултанов, М.Х. Кадиева, Л.А. Зекель, Х.М. Кадиев, В.Е. Агабеков, Д.А. Стрижаков // I Российский нефтяной конгресс [Электронный ресурс]: сборник материалов. – Электронные дан. и прогр. (132,4 Мб). – М., 2011. – 1 электронный опт. диск (CD-ROM): зв., цв.

12. Жидкие и газообразные продукты совместной гидротермической переработки гудрона и сосновых опилок / Д.А. Стрижаков, В.И. Корбут, В.Е. Агабеков, А.П. Солнцев / Проблемы природопользования: итоги и перспективы : материалы международной научной конференции, Минск, 21–23 ноября 2012 г. / Институт природопользования НАН Беларуси ; редкол.: А.К. Карабанов [и др.]. – Минск, 2012. – С. 99–100.

Тезисы докладов:

13. Получение углеродных наноматериалов из растительного сырья / В.Е. Агабеков, А.П. Солнцев, С.А. Жданок, А.С. Жаврид, Д.А. Стрижаков // Наноструктурные материалы – 2008: Беларусь-Россия-Украина : тезисы докладов I международной научной конференции, Минск, 22–25 апреля 2008 г. / Институт физики твердого тела и полупроводников ; редкол.: П. А. Витязь [и др.]. – Минск, 2008. – С. 425.

14. Твердые и жидкие продукты переработки древесных опилок / В.Е. Агабеков, Ю.М. Плескачевский, А.П. Солнцев, А.С. Жаврид, Д.А. Стрижаков // Альтернативные источники химического сырья и топлива : тезисы докладов I Всероссийской научно-технической конференции, Уфа, 20–23 мая 2008 г. / Уфимский гос. нефтяной технический ун-т ; редкол.: Д.Л. Рахманкулов [и др.]. – Уфа, 2008. – С. 75–76.

15. Радиационно-химические превращения продуктов пиролиза древесины / В.П. Селькин, Ю.М. Плескачевский, В.Е. Агабеков, А.П. Солнцев, Д.А. Стрижаков, С.В. Копылов // тезисы докладов XLVI конференции РУДН по проблемам математики, информатики, физики и химии, Москва, 19–23 апреля 2010 г. / Российский университет дружбы народов. – Москва, 2010. – С. 130–132.

16. Продукты пиролиза облученных древесных опилок / Д.А. Стрижаков, А.П. Солнцев, В.Е. Агабеков, В.П. Селькин // Химия и полная переработка биомассы леса : тезисы докладов IV Всероссийской научной конференции, Санкт-Петербург, 14–18 июня 2010 г. / Отделение химии и наук о материалах РАН. – СПб, 2010. – С. 97–98.

17. Получение многослойных углеродных нанотрубок термическим окислением растительного сырья / Д.А. Стрижаков, А.П. Солнцев, В.Е. Агабеков, Ю.М. Плескачевский, С.А. Жданок // Наноструктурные материалы – 2010: Беларусь-Россия-Украина (Нано 2010) : тезисы докладов II международной научной конференции, Киев, 19–22 октября 2010 г. ; редкол.: А.П. Шпак [и др.]. – Киев, 2010. – С. 520.

18. Влияние ионизирующего излучения на состав древесной пирогенной смолы / Д.А. Стрижаков, А.П. Солнцев, В.Е. Агабеков, В.П. Селькин, Ю.М. Плескачевский // Альтернативные источники сырья и топлива : тезисы докладов III международной научно-технической конференции, Минск, 24–26 мая 2011 г. / Институт химии новых материалов НАН Беларуси; редкол.: В.Е. Агабеков [и др.]. – Минск, 2011. – С. 38.

19. Влияние γ -облучения на состав продуктов пиролиза сосновых опилок / Д.А. Стрижаков, А.П. Солнцев, В.Е. Агабеков, Н.И. Сазон, Ю.М. Плескачевский, В.П. Селькин // XIX менделеевский съезд по общей и прикладной химии : тезисы докладов научной конференции, Волгоград, 25–30 сентября 2011 г. / Волгоградский государственный технический университет; редкол.: С.М. Алдошин [и др.]. – Волгоград, 2011. – Т. 4. – С. 169.

20. Комплексная гидротермическая переработка гудрона и сосновых опилок / Д.А. Стрижаков, З.А. Темирсултанов, Х.М. Кадиев, В.И. Корбут, А.Е. Батов, А.П. Солнцев // Международная конференция по химической технологии ХТ'12 : [Электронный ресурс] : сборник тезисов докладов. – Электронные дан. и прогр. (32,1 Мб). – М., 2012. – 1 электронный опт. диск (CD-ROM): зв., цв.

21. Состав продуктов гидротермической переработки смеси облученных сосновых опилок и гудрона / Д.А. Стрижаков, В.И. Корбут, А.П. Солнцев, Х.М. Кадиев // Актуальные проблемы нефтехимии : тезисы докладов IV Российской конференции, Звенигород, 18–21 сентября 2012 г. / Институт нефтехимического синтеза РАН; редкол. : С.М. Алдошин [и др.]. – Москва, 2012. – С. 109–110.

22. Получение топливных и химических компонентов на основе возобновляемого растительного сырья / Д.А. Стрижаков, В.Е. Агабеков // Альтернативные источники сырья и топлива : тезисы докладов IV Международной научно-технической конференции, Минск, 28–30 мая 2013 г. / Институт химии новых материалов НАН Беларуси ; редкол. : В.Е. Агабеков [и др.]. – Минск, 2013. – С.15–16.

23. Catalytic hydroconversion mixture of tar and pine sawdust / D.A. Strizhakov, V.I. Korbut, V.E. Agabekov, S.N. Khadzhiev, Kh.M. Kadiev, Y.G. Yurgelevich // 2nd Euro-mediterranean conference on materials and renewable energies : proceedings of international scientific conference, Istres, France, June 10–14 2013 / Institut matériaux microelectronique nanosciences de Provence. – Marselies, 2013. – P. 34.

24. Наноразмерные катализаторы гидротермической переработки смеси гудрона с сосновыми опилками / Д.А. Стрижаков, Х.М. Кадиев, В.И. Корбут, Ю.Г. Юргелевич, В.Е. Агабеков, С.Н. Хаджиев // Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии: тезисы докладов IV международной научной конференции, Киев, 19–22 октября 2013 г. ; редкол.: А.Г. Наумовец [и др.]. – Киев, 2013. – С.53.

Патент:

25. Способ получения многослойных углеродных нанотрубок : пат. 17329 Республика Беларусь, МПК В 82В 3/00 / В.Е. Агабеков, А.П. Солнцев, Д.А. Стрижаков, А.С. Жданок, Ю.М. Плескачевский; заявитель Ин-т химии новых материалов НАН Беларуси. – № а 20111200; заявл. 13.09.2011; опубл. 15.04.2013 // Официальный бюл. / Нац. центр интеллектуал. собственности. – 2013. – № 2. – С. 16.

РЕЗЮМЕ

Стрижаков Дмитрий Александрович

Влияние радиационного облучения на термопревращения сосновых опилок

Ключевые слова: *сосновые опилки, облучение, гудрон, пиролиз, окислительный термолиз, углеродные нанотрубки, гидроконверсия, молибденсодержащие нанокатализаторы, гидрогенизат*

Цель работы: установить влияние радиационного облучения на выход и состав продуктов термопревращения сосновых опилок и их смесей с гудроном.

Методы исследования: газо-жидкостная хроматография, хромато-масс-спектрометрия, элементный, рентгенофазовый, термогравиметрический анализ, ИК-, ЭПР-, ЯМР-спектроскопия, оптическая, просвечивающая, сканирующая и атомно-силовая микроскопия, вискозиметрия.

Полученные результаты и их новизна: Изучено влияние радиационного облучения на компонентный состав сосновых опилок. Впервые установлено, что пиролиз облученных сосновых опилок протекает в две параллельные реакции с энергиями активации $151,6 \pm 3,5$ и $137,8 \pm 3,0$ кДж/моль. Показано, что основными жидкими продуктами пиролиза сосновых опилок являются уксусная кислота, ацетон, метанол и фурфурол, количество последнего в пиролизной жидкости при облучении опилок (2,0 МГр) возрастает более чем в четыре раза и достигает 7,2 мас. %.

Исследована гидроконверсия облученных сосновых опилок в смеси с гудроном. Установлено, что в процессе гидротермической переработки смеси с ростом дозы облучения сосновых опилок увеличивается степень превращения гудрона, при этом выход гидрогенизата достигает 38,0 мас. %. Изучены закономерности формирования наночастиц MoO_3 из водного раствора парамолибдата аммония «*in situ*» в углеводородной среде при гидроконверсии гудрона. Впервые получены данные о выходе и составе продуктов гидроконверсии сосновых опилок в смеси с гудроном в присутствии молибденсодержащих наноразмерных катализаторов.

Установлено, что в твердых продуктах окислительного термолиза сосновых опилок в атмосфере воздуха при температуре 430°C формируются многослойные углеродные нанотрубки диаметром $\sim 28,0$ нм и длиной до 22,0 мкм.

Рекомендации по использованию: Жидкие продукты, образующиеся при термодеструкции сосновых опилок, пригодны для переработки на существующих нефтеперерабатывающих заводах и могут быть использованы как сырье для получения малотоннажной химической продукции.

Область применения: лесо- и нефтехимия, физическая химия, нанотехнологии.

РЭЗІЮМЭ

Стрыжакоў Дзмітрый Аляксандравіч Уплыў радыяцыйнага апрамянення на тэрмаператварэнні хваёвага пілавіння

Ключавыя словы: *хваёвае пілавінне, апрамяненне, гудрон, піроліз, акісляльны тэрмоліз, вугляродныя нанатрубка, гідраканверсія, малібдэнзмяшчальныя нанакаталізатары, гідрагенізат*

Мэта працы: усталяваць уплыў радыяцыйнага апрамянення на выхад і склад прадуктаў тэрмаператварэння хваёвага пілавіння і яго сумесяў з гудронам.

Метады даследавання: газа-вадкасная храматаграфія, храмата-мас-спектраметрыя, элементны, рэнтгенафазавы, тэрмагравіметрычны аналіз, ІЧ-, ЭПР-, ЯМР-спектраскапія, аптычная, трансмісійная, сканавальная і атамна-сілавая мікраскапія, вісказіметрыя.

Атрыманыя вынікі і іх навізна: Вывучаны ўплыў радыяцыйнага апрамянення на кампанентны склад хваёвага пілавіння. Упершыню ўсталявана, што піроліз апрамененага хваёвага пілавіння працякае ў дзве паралельныя рэакцыі з энергіямі актывацыі $151,6 \pm 3,5$ і $137,8 \pm 3,0$ кДж/моль. Паказана, што асноўнымі вадкімі прадуктамі піролізу хваёвага пілавіння з'яўляюцца воцатная кіслата, ацэтон, метанол і фурфурол, колькасць апошняга пры апрамяненні пілавіння (2,0 МГр) узрасце больш чым у чатыры разы і дасягае 7,2 мас. %.

Даследавана гідраканверсія апрамененага хваёвага пілавіння ў сумесі з гудронам. Усталявана, што ў працэсе гідратэрмічнай перапрацоўкі сумесі з ростам дозы апрамянення хваёвага пілавіння павялічваецца ступень ператварэння гудрону, пры гэтым выхад гідрагенізату дасягае 38,0 мас. %. Вывучаны заканамернасці фармавання наначасціц MoO_3 з воднага раствору парамалібдату амонію «*in situ*» у вуглевадародным асяроддзі пры гідраканверсіі гудрону. Упершыню атрыманы дадзеныя аб выхадзе і складзе прадуктаў гідраканверсіі хваёвага пілавіння ў сумесі з гудронам у прысутнасці малібдэнзмяшчальных нанакаталізатараў.

Усталявана, што ў цвёрдых прадуктах акісляльнага тэрмолізу хваёвага пілавіння ў атмасферы паветра пры тэмпературы 430°C фармуюцца шматпластовыя вугляродныя нанатрубка дыяметрам $\sim 28,0$ нм і даўжынёй да 22,0 мкм.

Рэкамендацыі па выкарыстанню: Вадкія прадукты, што ўтвараюцца пры тэрмадэструкцыі хваёвага пілавіння, прыдатныя для перапрацоўкі на існых нафтаперапрацоўчых заводах і могуць быць выкарыстаны як сыравіна для атрымання малатанажнай хімічнай прадукцыі.

Галіна ўжывання: леса- і нафтахімія, фізічная хімія, нанатэхналогіі.

SUMMARY

Stryzhakou Dzmitry

Effect of irradiation on the thermoconversions of pine sawdust

Keywords: *pine sawdust, irradiation, tar, pyrolysis, oxidative thermolysis, carbon nanotubes, hydroconversion, molybdenum nanocatalysts, liquid hydrogenation product*

The aim of work is to determine the effect of irradiation on the yield and composition of the products of thermoconversion of pine sawdust and their mixtures with tar.

Methods of investigation: gas-liquid chromatography, chromatography-mass spectrometry, elemental, X-ray diffraction, thermogravimetric analysis, IR, EPR, NMR-spectroscopy, optical, transmission, scanning and atomic force microscopy, viscometry.

The obtained results and their novelty: The influence of irradiation on the component composition of pine sawdust has been studied. It has been first defined that the pyrolysis of irradiated pine sawdust occurs in two parallel stages with activation energies of $151,6 \pm 3,5$ and $137,8 \pm 3,0$ kJ/mol. It was shown that the main liquid products of the pine sawdust pyrolysis are acetic acid, acetone, methanol and furfural, amount of the latter increases more than four times and achieves 7.2 wt. % at irradiation of sawdust (2.0 MGy).

The hydroconversion of irradiated pine sawdust in the mixture with tar has been investigated. It was defined that during the mixture hydrothermal processing the degree of tar conversion is increased with the increase of irradiation dose, herewith the output of liquid hydrogenation product achieves 38.0 wt. %. The regularities of the formation of MoO_3 nanoparticles from aqueous solution of ammonium paramolybdate «*in situ*» in hydrocarbon medium at tar hydroconversion were studied. The data on the yield and composition of products of hydroconversion of pine sawdust mixed with tar in the presence of molybdenum nanocatalysts was first obtained.

It has been defined that in solid products of oxidative thermolysis of pine sawdust in an air atmosphere at temperature of 430°C multilayer carbon nanotubes with a diameter of 28.0 nm and a length up to 22.0 microns are formed.

Recommendations for use: Liquid products formed during thermal degradation of pine sawdust are suitable for processing on existing refineries and can be used as raw material for obtaining low-tonnage chemical products.

Application area: wood- and oil chemistry, physical chemistry, nanotechnology.

Научное издание

Стрижаков Дмитрий Александрович

**ВЛИЯНИЕ РАДИАЦИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ
НА ТЕРМОПРЕВРАЩЕНИЯ СОСНОВЫХ ОПИЛОК**

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук
по специальности 05.21.03 – технология и оборудование
химической переработки биомассы дерева; химия древесины

Ответственный за выпуск Д.А. Стрижаков

Подписано в печать 20.02.2015. Формат 60×84 1/16.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 1,3. Уч.-изд. л. 1,4.
Тираж 60 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий
№ 1/227 от 20.03.2014.
ЛП № 02330/12 от 30.12.2013.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.