Центр новых химических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (Омский филиал)

На правах рукописи

Непомнящий Александр Андреевич

ВЛИЯНИЕ АНИОННОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ АЛЮМООКСИДНОГО НОСИТЕЛЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И СУЛЬФИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ПРОЦЕСС ГИДРОДЕОКСИГЕНАЦИИ ТРИГЛИЦЕРИДОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

2.6.12 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

> Научный руководитель кандидат химических наук, доцент Булучевский Евгений Анатольевич

### ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	5
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	9
1.1 Гидродеоксигенация возобновляемого растительного сырья для получен компонентов моторных топлив	
1.2. Направления превращения масложирового сырья в процессе гидропереработки	11
1.3 Гидродеоксигенация масложирового сырья	17
1.3.1. Катализаторы гидродеоксигенации масложирового сырья	17
1.3.2 Влияние состава катализатора и условий процесса на направления превращем масложирового сырья и показатели процесса	
1.3.2.1 Влияние соотношения катализатор/сырье и содержания гидрирующ компонента	
1.3.2.2 Влияние температуры процесса	29
1.3.2.3 Влияние реакционной среды	31
1.3.2.4 Влияние парциального давления водорода	32
1.3.2.5 Влияние типа сырья	34
1.3.2.6 Влияние скорости подачи сырья	35
1.3.2.7 Влияние типа растворителя	37
1.3.2.8 Влияние соотношения Н <sub>2</sub> /сырье	38
1.4 Промышленные технологии получения биотоплива	39
1.5 Анион-модифицированный оксид алюминия: свойства и применение	45
1.6 Применение ЭПР-спектроскопии для исследования кислотных свойств поверхности катализаторов.	
Заключение к литературному обзору	50
ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	52
2.1 Материалы и реактивы для приготовления катализаторов и исследования каталитических свойств	
2.2 Приготовление носителей	52
2.3 Приготовление нанесенных бифункциональных анион-модифицированн катализаторов	
2.4 Исследование физико-химических свойств носителей и катализаторов	54
2.4.1 Определение химического состава образцов	54
2.4.2 Низкотемпературная адсорбция азота	55
2 4 3 Рентгенофазовый анализ	56

2.4.4 Температурно-программируемая десорбция аммиака
2.4.5 Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР)
2.4.6 Термический анализ
2.4.7 Температурно-программируемое восстановление
2.4.8 Импульсная хемосорбция СО
2.4.9 Просвечивающая электронная микроскопия
2.5 Исследование каталитических свойств бифункциональных катализаторов в процессе гидродеоксигенации подсолнечного масла
2.6 Методы анализа исходного сырья и продуктов реакции
2.6.1 Анализ состава сырья
2.6.2 Анализ продуктов превращения подсолнечного масла
ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ
3.1 Физико-химические характеристики анион-модифицированных носителей и катализаторов на их основе
3.1.1 Текстурные характеристики анион-модифицированных носителей69
3.1.2 Фазовый состав анион-модифицированных носителей
3.1.3 Кислотные свойства анион-модифицированных носителей
$3.1.4$ Просвечивающая электронная микроскопия для NiMoC $_{itr}$ S $_x$ -катализаторов74
3.1.5 Температурно-программируемое восстановление Рt-катализаторов и дисперсность нанесенной платины
Заключение к главе 3
ГЛАВА 4 Каталитические свойства платино- и никель-молибденсульфидных анион- модифицированных алюмооксидных катализаторов в процессе гидродеоксигенации масложирового сырья
4.1 Влияние способа приготовления NiMo-катализаторов на выход и состав продуктов в процессе гидродеоксигенациимасложировогосырья
4.2. Влияние типа и содержания модификатора на свойства катализаторов состава $NiMo_{Citr}S_x/\partial_xO_y$ - $Al_2O_3$
4.3. Влияние типа и содержания модификатора на свойства борат- и вольфраматсодержащих платиновых катализаторов
Заключение к главе 4
ГЛАВА 5 Исследование дезактивированных катализаторов
5.1 Данные термического анализа исходных и отработанных катализаторов NiMo- и Pt катализаторов
5.2 Анализ углеродных отложений на поверхности дезактивированных NiMo- и Pt- катализаторов методом ЭПР-спектроскопии

5.3	Сопоставление	результатов,	Π	олученнь	ΙX	методами	ТΓА	И	ЭПР,	ДЛЯ
деза	ктивированных	катализаторов,	a	также с	2	кислотными	свойст	гвамі	и исхо,	дных
обра	азцов (по данным	метода спектро	ско	пии ЭПР	M	олекул-зондо	в)			108
Заклю	чение к главе 5									111
ЗАКЛ	ЮЧЕНИЕ									112
вывс	)ДЫ									114
БЛАГ	ОДАРНОСТИ									115
Списо	к сокращений и у	словных обозна	чен	ний						116
СПИС	ОК ЛИТЕРАТУР	Ъ								117

### **ВВЕДЕНИЕ**

#### Актуальность работы.

Рост доли низкосортной нефти в общем объеме переработки с одновременным ужесточением экологических норм заставляют задуматься о поиске новых сырьевых источников для производства моторных топлив. В качестве одного из перспективных источников сырья рассматривается биомасса, главное достоинство которой — быстрая возобновляемость. Считается, что использование биомассы для получения топлив существенно снижает воздействие парниковых газов, образующихся при сгорании топлива, на климатические изменения.

Жиры, как компонент биомассы, содержащие в своем составе углеводородные фрагменты  $C_{15}$ - $C_{18}$ , наиболее перспективны для производства дизельных топлив. Биодизельные топлива второго поколения получают путем гидропереработки масложирового сырья. Отсутствие кислород-, азот- и серосодержащих соединений, непредельных и полиароматических углеводородов, а также высокие значения цетановых чисел обуславливают высокие эксплуатационные и экологические характеристики таких топлив не только по сравнению с традиционным дизельным топливом, но и по сравнению с биодизельными топливами первого поколения — метиловыми эфирами жирных кислот.

На сегодняшний день промышленные технологии производства дизельных топлив из масложирового сырья разработаны рядом зарубежных фирм, среди которых Neste Oil (Финляндия), UOP/Eni (США, Италия), Syntroleum (США), ConocoPhillips (США, Ирландия), PETROBRAS (Бразилия), Haldor Topsøe (Дания), Nippon Oil (Япония), SK Energy (Южная Корея). В большей части таких процессов используются модифицированные схемы и катализаторы гидроочистки нефтяных фракций. В качестве продуктов получают смеси углеводородов С<sub>15</sub>-С<sub>18</sub> с высоким содержанием н-алканов, главный недостаток которых – высокие температуры застывания. Для улучшения низкотемпературных характеристик дизельные топлива, содержащие такие компоненты, необходимо дополнительно подвергать изомеризационной депарафинизации, существенно удорожает процесс, а также приводит к снижению выхода жидких продуктов.

Использование металлических, оксидных, или сульфидных катализаторов, нанесенных на цеолитсодержащие носители, позволяет получать продукты с высоким содержанием изоалканов и обеспечивает приемлемые низкотемпературные характеристики получаемых топлив.

В качестве альтернативы цеолитсодержащим носителям можно рассматривать анион-модифицированные оксиды металлов. К их достоинствам относятся простота

синтеза, возможность варьирования кислотных свойств поверхности в широком диапазоне, стабильность в восстановительной и гидротермальной средах.

**Целью работы** является установление основных закономерностей превращения триглицеридов жирных кислот в присутствии платиносодержащих и никель-молибденсульфидных катализаторов, нанесенных на оксид алюминия, модифицированный борат-, вольфрамат-, молибдат-и фосфат-анионами.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- 1. Определение влияния химического состава анион-модифицированных алюмооксидных носителей на их физико-химические свойства и закономерности формирования нанесенных гидрирующих компонентов.
- 2. Изучение каталитических свойств платиносодержащих и никель-молибденсульфидных катализаторов на основе носителей  $B_2O_3$ - $Al_2O_3$ ,  $P_2O_5$ - $Al_2O_3$ ,  $MoO_3$ - $Al_2O_3$ ,  $WO_3$ - $Al_2O_3$  в процессе гидродеоксигенации подсолнечного масла и выбор носителей оптимального состава.
- 3. Установление основных причин дезактивации катализаторов гидродеоксигенации.

#### Научная новизна.

В ходе выполнения работы впервые:

- 1. Установлена зависимость дисперсности нанесенной платины от содержания модификатора в носителях  $B_2O_3$ - $Al_2O_3$  и  $WO_3$ - $Al_2O_3$ . Показано, что с ростом содержания модификатора от 0 до 20 мас.% дисперсность падает на 20 % (отн.) при использовании оксида бора, и на 55 % при использовании оксида вольфрама.
- 2. Изучено влияние химического состава и поверхностной кислотности анионмодифицированных алюмооксидных носителей Pt- и Ni-Mo-S-катализаторов на направления превращения триглицеридов жирных кислот в процессе гидродеоксигенации и установлено, что для платиносодержщих катализаторов рост кислотности способствует протеканию реакций прямой гидродеоксигенации, а для сульфидных катализаторов реакций декарбоксилирования/декарбонилирования.
- 3. Показана возможность получения в процессе гидродеоксигенации подсолнечного масла углеводородов дизельной фракции с высоким содержанием алканов разветвленного строения. Наилучшие результаты достигнуты при использовании платиновых катализаторов, содержащих 20 мас.% оксида бора и 15 мас.% оксида вольфрама в носителей (86 и 74 % изоалканов в продуктах соответственно).

4. Показано, что основной причиной дезактивации катализаторов гидродеоксигенации на основе анион-модифицированного оксида алюминия является накопление углеродных отложений, блокирующих кислотные центры поверхности.

#### Практическая значимость работы.

Определены оптимальные составы для анион-модифицированных алюмооксидных платиновых и никельмолибденсульфидных катализаторов для гидродеоксигенации масложирового сырья. Разработан катализатор одностадийной переработки масложирового сырья в экологически чистые компоненты моторных топлив. Катализатор, способ его получения и способ получения компонентов топлив защищены патентом РФ.

#### Положения, выносимые на защиту:

- 1. Влияние содержания оксидов бора и вольфрама в носителях  $B_2O_3$ - $Al_2O_3$  и  $WO_3$ - $Al_2O_3$  на дисперсность нанесенной платины.
- 2. Влияние природы гидрирующего компонента и содержания модификатора в носителях  $B_2O_3$ - $Al_2O_3$  и  $WO_3$ - $Al_2O_3$  на состав продуктов гидродеоксиненации подсолнечного масла при давлении 4 МПа,  $380^{\circ}$ С и массовой скорости подачи сырья  $1 \text{ ч}^{-1}$ .
- 3. Влияние кислотных свойств катализаторов на содержание углеродных отложений, образующихся в процессе гидродеоксигенации подсолнечного масла.

Степень достоверности. Достоверность полученных данных подтверждается дополняющими друг друга экспериментальными данными, полученными автором с применением современных подходов и методик для исследования катализаторов на высокоточном оборудовании, а также воспроизводимостью результатов для одинаковых объектов исследования с сохранением выявленных закономерностей и тенденций для разных серий катализаторов. При описании подобных экспериментов полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными.

#### Апробация результатов.

Основные результаты работы представлены на российских и международных научных мероприятиях: V и VI Всероссийской научной молодежной школе-конференции «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии» (Омск, 2016, 2020); V International School-Conference for Young Scientists «Catalysis: from Science to Industry» (Томск, 2018); Второй Всероссийской научной конференции «Омские научные чтения-2018» (Омск, 2018); VIII международной научно-технической конференции «Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства» (Омск, 2018); III и VI Школе молодых учёных "Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы" (Красноярск, 2019, 2022); XI International Conference "Месhanisms of Catalytic Reactions" (Сочи, 2019); XII международной научно-технической

конференции «Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства» (Омск, 2022).

**Личный вклад соискателя.** Соискатель участвовал в постановке цели и задач исследования, решаемых на разных этапах построения и выполнения работы; самостоятельно осуществлял приготовление катализаторов и проводил исследование их каталитических свойств; участвовал в получении, интерпретации, систематизации и обсуждении полученных экспериментальных данных. Автор принимал активное участие в подготовке материалов для опубликования в научных журналах, докладывал полученные результаты на конференциях.

**Публикации.** Основные результаты диссертационной работы представлены в 6 статьях в рецензируемых журналах, включенных в перечень ВАК, и 14 тезисах докладов на российских и международных конференциях.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, содержания, 5 глав, заключения, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 223 источника. Полный объем диссертации изложен на 135 страницах текста и включает 29 рисунков и 8 таблиц.

### ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1 Гидродеоксигенация возобновляемого растительного сырья для получения компонентов моторных топлив

Стабильно растущий мировой спрос на энергию в условиях истощающихся запасов ископаемых углеводородов, а также глобальные изменения климата, связанные с выбросами парниковых газов, прежде всего СО<sub>2</sub>, при использовании традиционных углеродсодержащих энергоносителей обусловливают необходимость поиска новых источников сырья для получения моторных топлив. В качестве альтернативы нефтяному сырью в настоящее время всерьез рассматривается биомасса, главные достоинства которой – быстрая возобновляемость и возможность снижения содержания углекислого газа в атмосфере за счет его поглощения продуцентами, используемыми в производственном цикле получения биотоплив [1]. Жиры, как компоненты биомассы, содержащие в своем составе жирнокислотные остатки с числом атомов углерода от 8 до 22 [2], считаются перспективным сырьем для производства дизельных топлив [3] и авиационных керосинов [4].

На сегодняшний день разработаны два поколения технологий получения биодизельных топлив из масложирового сырья. Технологии первого поколения основаны на процессе переэтерификации триглицеридов с получением метиловых эфиров жирных кислот. В основе технологий второго поколения лежат процессы гидропереработки жиров с получением смесей углеводородов дизельной и керосиновой фракций. В соответствии с этой классификацией, независимо от происхождения источника сырья, биодизельные топлива, содержащие эфиры жирных кислот относят к топливам первого поколения, а углеводородные дизельные топлива из биомассы – к топливам второго поколения.

Ограничения по применению биодизеля первого поколения в качестве добавки к традиционному нефтяному дизельному топливу связаны, в первую очередь, с высоким содержанием кислорода в этих продуктах, что требует модернизации существующих двигателей внутреннего сгорания. К тому же, низкая смешиваемость с традиционным дизельным топливом, высокие значения температур помутнения и застывания, повышенная вязкость, засорение инжектора и меньшая энергоемкость не позволяют использовать более 7% биодизеля в смеси с нефтяным дизельным топливом [5].

В связи с этим, более привлекательным методом получения биотоплив, свободных от кислорода, представляется каталитическая гидропереработка возобновляемого растительного сырья. Такой процесс преобразования триглицеридов в биодизель часто

называют «НVО», который означает «гидроочищенное растительное масло» или «гидрогенизированное растительное масло». Другие названия для этого процесса: «HDRD» — «возобновляемое дизельное топливо, полученное в результате гидрогенизации», «неэфирное возобновляемое дизельное топливо», «возобновляемое углеводородное дизельное топливо», «НВD» — «гидрогенизированный биодизель» и «НЕFA» — «гидроочищенные эфиры и жирные кислоты». Другое общее название этих процессов «гидрирование», однако, термин не применим для данных процессов, поэтому гидроочистка, представляется наиболее логичным. Ввиду преимущественного удаления кислорода при переработке масложирового сырья такой процесс часто называют гидродеоксигенацией (ГДО).

В Таблице 1 приведены физико-химические и эксплуатационные свойства биодизеля и грин-дизеля в сравнении с традиционным дизельным топливом, полученным переработкой нефтяного сырья. Из-за отсутствия составе грин-дизеля В кислородсодержащих молекул, он характеризуется высоким цетановым индексом и высокой теплотворной способностью, a также способностью смешиваться традиционным дизельным топливом в любых пропорциях. Это позволяет использовать уже имеющуюся инфраструктуру для его транспортировки и хранения и в случае его применения не требует модифицирования двигателей внутреннего сгорания [6,7].

Таблица 1 – Свойства различных видов моторных топлив [8].

Свойство	Ед. изм.	Биодизель	Грин-дизель	ДТ из нефтяногосырья
Плотность	г/мл	0,855-0,9	0,77-0,83	0,85
Содержание серы	ppm	0-0,012	<10	12
Содержание кислорода	масс.%	11	0	0
Цетановый индекс		58,3	50-105	54,57
Цетановое число		45-72,7	80-99	50
Температура вспышки	°C	96-188	68-120	52-136
Содержание воды	ppm	28,5-500	42-95	0,5
Вязкость при 40°C	кв. мм/с	3,89-7,9	2,5-4,15	2,71
Выкипание 90 об.%	°C	-	298-342	341
Теплотворная способность	МДж/кг	37,1-40,4	42-44	35,0
Предельная температурафильтруемости	°C	(-13)-15	>20	-6
Температура помутнения	°C	(-3)-17	(-25)-30	-5
Температура застывания	°C	(-15)-16	(-3)-29	-21

Высокое содержание парафинов в составе грин-дизеля ограничивает его применение в транспортном секторе. В результате его использование в двигателях

внутреннего сгорания возможно либо после стадии изомеризационной депарафинизации [9], либо в качестве цетаноповышающей добавки (< 20 мас. %) к традиционным моторным топливам [9,10].

# 1.2. Направления превращения масложирового сырья в процессе гидропереработки

Механизм реакций, протекающих в процессе гидропереработки масложирового сырья, исследован достаточно подробно. Согласно современным представлениям [11], гидродеоксигенация триглицеридов протекает в несколько стадий. На первой стадии происходит гидрирование двойных связей С=С в жирнокислотных остатках [12]. Затем в результате реакций гидролиза и гидрогенолиза триглицериды разлагаются с выделением свободных жирных кислот и пропана. Далее жирная кислота может элиминировать карбоксильную группу в виде углекислого газа (путь декарбоксилирования,  $deCO_2$ ), с образованием углеводорода с числом С-атомов на один меньше, чем в исходной кислоте, либо восстанавливаться до альдегида. Альдегид, в свою очередь, может элиминировать карбонильную группу в виде CO (декарбонилирование, deCO), либо восстанавливаться до соответствующего спирта с последующей дегидратацией и гидрированием образующегося алкена до алкана с такой же длиной углеводородной цепи, как в исходной кислоте. Таким образом реализуется путь прямой гидродеоксигенации (HDO). Образующиеся в процессе гидродеоксигенации углеводороды могут подвергаться вторичным превращениям в реакциях крекинга и изомеризации [13]. Также процесс может сопровождаться каталитическими превращениями оксидов углерода – метанированием и реакцией водяного газа, в которых, как и в основной реакции потребляется водород [11,14].

Возможный был работе [15] механизм реакции предложен ДЛЯ интерпретирования путей HDO и  $deCO_x$  на катализаторе  $NiMo/Al_2O_3$ . В случае сульфидированного NiMo-катализатора карбонильная группа (C=O), связанная в карбоновой кислоте, сначала диссоциативно адсорбируется на анионных вакансиях серы, образующихся на NiMoS-фазах. Следующим этапом может быть протонирование гидроксильной группы, связанной в стеариновой кислоте, из-за кислотности группы –SH и удаления воды. После этого адсорбированный карбокатион может стать ключевым промежуточным соединением. Далее промежуточный продукт может проходить либо стадию добавления протона, приводящую к образованию альдегида, либо стадию элиминирования и формирование алкена с одним атомом углерода меньше, чем у соответствующей карбоновой кислоты. Алкены могут быть изомеризованы/крекированы или гидрированы из-за кислотных центров на носителях и гидрирующей активности сульфидированных NiMo-фаз соответственно. Альдегид, полученный на стадии протонирования, затем может адсорбироваться на месте анионной вакансии, как в случае с карбоновой кислотой, и в конечном итоге превращаться в углеводороды.

Ruinart Brimont [16] продемонстрировал, что процесс ГДО идет преимущественно по пути HDO, когда в качестве реагента используется альдегид из-за более сильной адсорбции карбоновой кислоты, чем у альдегида. Следовательно, можно предположить, что основным углеводородом, полученным гидрированием альдегида, является алкан с числом атомов углерода как в альдегиде. Кроме того, исследовалось влияние носителя на деоксигенацию триглицеридов, в частности на селективность в отношении путей HDO и  $deCO_x$  [17]. Результаты явным образом свидетельствуют о том, что при одинаковых количествах нанесенных металлов одного типа, в данном случае сульфидированных NiMo-фаз, селективность HDO/deCO<sub>х</sub> может быть связана и подтверждена влиянием носителя катализатора, что согласуется с результатами других работ. Сопоставление выходов CO и  $CO_2$  на разных катализаторах показывает, что путь декарбоксилирования был доминирующим в направлении deCO<sub>x</sub> при гидропереработке на NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Дополнительно образование CO<sub>2</sub> на NiMo-катализаторах может происходить из-за термического разложения, вызванного сильными кислотными центрами катализатора.

Группой Lerchera и соавт., была предложена следующая схема селективной деоксигенации триглицеридов жирных кислот, основанная на многочисленных исследованиях монометаллических (Ni, Pd, Pt) катализаторов, нанесенных на цеолиты (НВЕА или HZSM-5) [18], углерод и оксидные носители (ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>) [19,20], в гидропереработке масла микроводорослей, а также модельных соединений (стеариновая и пальмитиновая кислоты, октадеканаль и гексадеканаль, 1-октадеканол и 1-гексадеканол, пальмитилпальмитат):

- (а) гидрирование связей С=С в алкильных цепях триглицеридов;
- (б) селективный гидрогенолиз С-О насыщенных триглицеридов с образованием жирных кислот и пропана;
- (в) гидрирование карбоновой группы жирных кислот до соответствующего альдегида лимитирующая стадия, катализируемая либо на металлическом Ni или синергетически на Ni и ZrO<sub>2</sub> через кетен в качестве промежуточного соединения;
- (г) deCO альдегида с образованием алкана с числом C-атомов на один меньше, чем в исходном альдегиде и оксида углерода.

Альдегид находится в равновесии с 1-октадеканолом, который может подвергаться гидродеоксигенации с образованием алкана с такой же длиной углеводородной цепи в результате дегидратации и последующего гидрирования полученного олефина. Путь прямого deCO<sub>2</sub> жирных кислот, образующихся на стадии (б), является еще одним из возможных направлений деоксигенации.

Строгое различие в отношении механизма деоксигенации, определяемого для никелевых катализаторов на основе оксидных носителей или цеолитов, состоит в том, что в первом случае основным путем является deCO альдегида, тогда как во втором случае основной путь — HDO спирта, что явно подчеркивает ключевую роль носителя в определении путей деоксигенации. Наличие слабых кислотных центров в цеолите приводит к гидроизомеризации и гидрокрекингу алканов.

В результате изучения влияния условий процесса на направления превращения модельных соединений авторами установлено, что увеличение количества нанесенного металла ускоряет как декарбонилирование альдегида, так и гидрокрекинг, оба протекающих на металлических центрах катализатора.

Состав реакционной атмосферы ( $H_2$ ,  $N_2$  и смесей  $H_2 - N_2$  от 0 до 100 % в водороде) также оказывает влияние на направления превращения в процессе деоксигенации на монометаллических катализаторах нанесенных на оксидные носители. Промежуточное соединение, полученное на поверхности оксидных носителей, не может быть прогидрировано на металлических центрах катализатора, что приводит к образованию ненасыщенных кетонов при взаимодействии с соседними фрагментами, адсорбированным на носителе, полученными при удалении  $CO_2$ . Инфракрасная спектроскопия in situ полностью подтверждает данный механизм, путем обнаружения кетенов. Эксперименты в атмосфере азота показали, что прямое  $deCO_2$  жирной кислоты преобладает на катализаторов Pt/C и Ni Pehes. Это различие может быть связано с различными промежуточными соединениями, образующимися при разложении кислоты. Предыдущие исследования, посвященные адсорбции уксусной кислоты на Pd и Pt, показали образование  $CH_3COO^*$  и  $CH_3CO^*$ , ответственных, соответственно, за направления  $deCO_2$  и deCO [21,22].

Влияние давления изучалось для  $CoMoS_x$ - и Ni-катализаторов. Было обнаружено, что увеличение давления водорода способствует насыщению связей C=C и направлению HDO, сдвигая равновесие альдегид  $\leftrightarrow$  спирт в сторону образования последнего. Напротив, увеличение температуры реакции способствует росту количества олефинов, образующихся при эндотермическом дегидрировании углеводородов. Содержание

свободных жирных кислот и воды в сырье увеличивает выход компонентов дизельного топлива. В частности, вода ускорила расщепление молекул триглицеридов до свободных жирных кислот. Основные характеристики механизма деоксигенации на монометаллических катализаторах практически не зависят от типа жирной кислоты, используемой в качестве модельного сырья [23].

Параллельно с вышеупомянутыми основными и второстепенными путями кислотные центры носителя способствуют протеканию реакций этерификации спирта с кислотой с образованием сложного эфира. На оксидном носителе основным продуктом является кетен, получаемый в результате кетонизации жирной кислоты. Носитель также проявляет некоторую гидрирующую активность, превращая жирные кислоты в спирты, сложные эфирыи углеводороды с меньшим числом атомов углерода в цепи.

Эффект носителя связывают с природой кислотных центров, образующихся на поверхности катализатора, которые могут принимать активное участие в дегидратации промежуточных спиртов и, таким образом, способствовать образованию углеводородов с таким же числом атомов С как в исходной кислоте, путем гидрирования образующегося алкена на активных металлических центрах катализатора. Использование носителей с большой площадью поверхности и обладающие преимущественно бренстедовской кислотностью благоприятствует маршруту HDO по отношению к маршрутам deCO<sub>x</sub>.

Так, согласно [18], при гидропереработке пальмитиновой кислоты с использованием Ni-катализаторов, нанесенных на H-цеолиты, в условиях полной конверсии основными продуктами были н- $C_{16}$  (65-72 %), изо- $C_{15}$ - $C_{16}$  (до 20,8 %) и продукты гидрокрекинга (4,9-6,0 %). В продуктах, полученных на Ni-катализаторах, нанесенных на  $ZrO_2$  и  $Al_2O_3$ , обладающих преимущественно Льюисовской кислотностью, не обнаружено продуктов с четным числом атомов C, что указывает на то, что кислотные центры Льюиса намного менее активны, чем кислотные центры Бренстеда, для дегидратации 1-гексадеканола [20].

Влияние носителя на механизм деоксигенации также заметно для палладиевых и платиновых катализаторов. Pd и Pt на углеродном носителе проводят прямое deCO<sub>x</sub>, тогда как катализаторы Pd и Pt, нанесенные на оксидные носители, следуют вышеупомянутому многостадийному маршруту [20].

Эти же маршруты деоксигенации были подтверждены Zuo и соавт., изучавшие деоксигенацию метилпальмитата на металлических никелевых катализаторах, нанесенных на различные носители ( $SiO_2$ ,  $\gamma$ - $Al_2O_3$ , SAPO-11, HZSM-5 и HY). Авторы отмечают, что деоксигенация метилпальмитата в основном происходит через образование пальмитиновой кислоты, одним из способов получения которой может быть гидролиз

метилпальмитата. Никелевые катализаторы, нанесенные на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SAPO-11, демонстрирующие слабую и среднюю кислотность, оказались наиболее перспективными для получения высоких степеней конверсии при низком уровне крекинга [24,25]. Принимая во внимание вышеупомянутый механизм, авторы предположили, что электрофильные кислотные центры (Льюиса) активируют карбонильные и/или мостиковые атомы кислорода метилпальмитата, ослабляя ацильную и/или эфирную связь, что оказывается благоприятным для атаки атомами Н активируемыми на соседних металлических центрах. В результате это приводит к образованию 1-гексадеканаля и метанола или гексадекановой кислоты и метана. Резкое изменение механизма происходит для катализаторов Ni Penes, которые способствуют прямому deCO<sub>x</sub> [20].

Фундаментальное понимание путей реакций деоксигенации, которые возникают, когда разные катализаторы [Pd, Ni, CoMoS $_x$  и NiMoS $_x$ ] используются в различных условиях реакции, было получено в работе [26].

Всесторонний анализ состава продуктов полученных переработкой соевого масла в реакторе периодического действия в широком диапазоне условий реакции (T = 300-440 °C и давлении водорода 45-120 бар) показал, что, во-первых, монометаллические катализаторы обладают высокой активностью в реакциях гидрирования связей С=С, что приводит к образованию насыщенных триглицеридов. В то время как сульфидированные катализаторы, в частности  $CoMoS_x$ , не полностью насыщают связи C=C, что проявляется в довольно больших количествах олефинов  $C_{17}$  и  $C_{18}$  в конечных продуктах. Во-вторых, разложение глицеринового остатка на начальной стадии для CoMoS<sub>x</sub> и NiMoS<sub>x</sub> систем протекает с образованием большого количества пропана в результате более высокой скорости расщепления связи С-О. При этом металлические катализаторы производят большие объемы алканов  $C_1$ - $C_3$  из-за высоких скоростей разрыва связи C-C. Эта разница обусловлена разницей между скоростями реакций разрыва связей С-С и С-О для каждого типа катализатора. Расчеты в соответствии с функциональной теорией показали, что расщепление С-С является предпочтительным для поверхностей металлов [27], тогда как расщепление С-О активируется сульфгидрильными соединениями, присутствующими на краях сульфидов переходных металлов [28]. Однако в обоих случаях жирная кислота является промежуточным продуктом, деоксигенация которой протекает по описанным ранее маршрутам.

Очень высокие соотношения  $C_{17}/C_{18}$ , полученные на катализаторах Ni и Pd, позволяют предположить, что деоксигенация на этих катализаторах протекает в значительной степени через прямое  $deCO_2$  жирной кислоты и/или deCO альдегида. Кроме того, на основании значений, полученных для соотношения  $CO/CO_2$  и незначительном

вкладе реакции метанирования и «водяного сдвига» в газовой фазе на палладиевом катализаторе, был сделан вывод о том, что deCO альдегида предпочтительнее по сравнению с прямым  $deCO_2$  жирной кислоты для данного типа катализатора. Тот же основной путь был предложен для никелевых катализаторов [19,20], хотя относительные скорости реакции  $deCO_2/deCO$  не могут быть оценены на этом катализаторе из-за интенсивного метанирования в газовой фазе [26].

Способность сульфидированных катализаторов расщеплять связь С-О [28] способствует образованию спирта и его деоксигенации с образованием углеводородов  $C_{18}$ , которые обнаруживаются в значительных количествах в конечных продуктах. Более того, низкие значения, полученные для соотношения  $CO/CO_2$  при незначительной доле реакций метанирования и водного газового сдвига, указывают на прямое  $deCO_2$  жирной кислоты с образованием  $C_{17}$  углеводородов. Полученные линейные углеводороды  $C_{17}$  и  $C_{18}$  могут претерпевать небольшие превращения, включая гидрогенолиз, изомеризацию, дегидрирование, циклизацию и превращение промежуточных альдегидов в кетоны.

Несколько иной путь деоксигенации был предложен авторами [29], изучавшими процесс деоксигенации стеариновой кислоты в периодическом реакторе высокого давления на никелевых катализаторах, нанесенных на  $SiO_2$ ,  $\gamma$ - $Al_2O_3$  и HZSM-5, в интервале температур 260-290 °C. Они предполагают восстановление стеариновой кислоты в октадеканол, который затем дегидрируется в октадеканаль. Декарбонилирование последнего приводит к образованию гептадекана. Более того, авторы считают, что промежуточный октадеканол может подвергаться HDO (в октадекан) и/или гидрокрекингу с образованием легких углеводородов  $C_3$ - $C_{14}$ .

Некоторые другие пути/этапы процесса деоксигенации, которые имеют место, но в очень незначительной степени, включают:

- прямое deCO<sub>2</sub> промежуточных жирных кислот или триглицеридов;
- косвенный deCO промежуточных альдегидов, образующихся в первую очередь алкены, которые затем гидрируют до алканов;
  - гидрогенолиз триглицеридов, приводящий к образованию альдегидов и спиртов;
- образование простых эфиров путем этерификации промежуточных спиртов на кислотных центрах Бренстеда;
- кислотная этерификация промежуточных жирных кислот и спиртов, приводящая к промежуточным эфирам, которые затем подвергаются деоксигенации;
- превращение образующихся алканов в алкены, ароматические вещества и / или нафтены при относительно высоких температурах;

- расщепление связей C-C пропана, образованного гидрогенолизом связей C-O триглицеридов, с образованием углеводородов  $C_1$ - $C_2$ .

#### 1.3 Гидродеоксигенация масложирового сырья

#### 1.3.1. Катализаторы гидродеоксигенации масложирового сырья

В научной литературе в качестве катализаторов гидропереработки масложирового сырья наиболее часто рассматриваются системы на основе нанесенных благородных металлов (Pt, Pd, Ru и др.) [12,30–32], моно- и биметаллические Co, Ni и Мо катализаторы [33,34], а также традиционные Ni(Co)-Mo(W) катализаторы гидроочистки нефтяных средних дистиллятов в оксидной [35–38] или сульфидной [12,14,39–42] формах.

Соотношение скоростей реакций декарбоксилирования, декарбонилирования и прямой гидродеоксигенации определяет выход продукта, потребление водорода и тепловой баланс процесса [14], и зависит от условий процесса и типа применяемого катализатора.

Для гидродеоксигенации триглицеридов использует два типа катализаторов: на основе благородных металлов, таких как Pd, Pt, Rh, Ru и т. д. [12,40,43–45] и переходных металлов, таких как Ni, Mo, Co, W [14,33,35,40,42,46–51]. Эти катализаторы используют в качестве носителя оксид алюминия, углерод и цеолит. Катализаторы из благородных металлов по сравнению с переходными металлами имеют более высокую стоимость и более короткий срок службы. Ni, Co и Мо являются наиболее используемыми переходными металлами в виде моно- и би- или триметаллических форм [14,33,40,42,48,51].

Оксид алюминия является одним из самых распространенных типов носителя для катализаторов, используемых в большинстве процессов нефтехимического комплекса. Поэтому авторы [12,14,47,49,52,53] использовали  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для гидродеоксигенации растительных масел. Однако кислотные центры оксида быстро алюминия дезактивируются в ходе длительного использования. Кроме того, носитель из оксида алюминия имеет узкий размер пор, что затрудняет превращение молекул большого размера, таких как триглицериды растительного масла. Глины [54], углерод [55], оксиды, такие как SiO<sub>2</sub>, MgO, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> [48,56-59], цеолиты, например, Na - Y, USY [60,61], и мезопористые материалы, такие как MCM-41 [62-64], HMS [65], SBA-15 [66] также были использованы в качестве носителя катализатора гидропереработки масложирового и/или модельногосырья.

На активность в процессе ГДО и селективность по отношению к углеводородам в основном влияют природа гидрирующего компонента и кислотные и основные центры, присутствующие на носителе катализатора. Существует несколько десятков работ, посвященных изучению влияния различных типов нанесенных металлических катализаторов на активность ГДО и селективность продукта [12,33,67–70].

#### 1.3.1.1 Монометаллические катализаторы

Ряд металлов (Pd, Pt, Ru, Mo, Ni, Rh, Ir и Os), нанесенных на углерод и различные оксиды, были изучены для оценки каталитической активности во время гидродеоксигенации различных видов сырья и модельных соединений [51,68,71–73].

Все вышеуказанные металлы, нанесенные на активированный уголь и оксидные носители (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO и SiO<sub>2</sub>) были испытаны в ГДО стеариновой кислоты [68]. Результаты сравнения катализаторов с одинаковым содержанием различных по природе металлов на эквивалентных носителях показал, что эффективность металла в реакции ГДО убывает в ряду: Pd>Pt>Ni>Rh>Ir>Ru>Os. Наиболее активными являются катализаторы 5%Pd/C и 5%Pt/C. О высокой активности Pd по сравнению с Pt и Ni, нанесенных на у-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в ГДО смеси олеиновой кислоты и трипальмитина в среде H<sub>2</sub> сообщается в работе [67]. Продукты, получаемые при переработке на катализаторе 5%Pd/C содержат преимущественно н-гептадекан, получаемый по реакциям  ${
m deCO_x}$ [68,69]. Так деоксигенации жирных кислот, полученных из масла канолы, на катализаторе Pd/C в среде H<sub>2</sub> и He, привели к более чем 90% конверсии кислот в н-гептадекан [74]. Жидкофазная деоксигенация жирных кислот в среде Н2 позволяет получить н-алканы с выходом 99% в режиме непрерывной подпитки Н<sub>2</sub> и 88% в периодическом режиме [75]. Кроме того, в режиме непрерывной подпитки увеличение парциального давления Н2 улучшает скорость деоксигенации, а снижение парциального давления Н2 менее 5% способствует deCO<sub>x</sub>. В то время как, при деоксигенации касторового масла основным направлением превращения на катализаторе Pd/C было deCO с метилстеаратом и стеариновой кислотой в качестве основных промежуточных продуктов [76]. Оптимальные условия переработки гидролизованного масла макаубы и миндального масла на Рd/С были предложены в работе [77]. При давлении H<sub>2</sub> 10 бар, температуре реакции 300 °C, времени реакции 5 ч и скорости перемешивания 700 об/мин удается достичь 85 мас. % выхода углеводородов, образующихся главным образом через deCO<sub>x</sub>.[78]. Ряд катализаторов на основе Pd, нанесенных на нанокомпозит с активированным диоксидом кремния, был разработан для деоксигенации олеиновой кислоты в среде, не содержащей Н<sub>2</sub>, для

производства жидких углеводородов. Катализаторы с более высоким содержанием диоксида кремния (Pd/Si-C-4 — оптимальный состав) являются более активными в результате распределения наночастиц металлического Pd внутри гибридных мезопор носителя. Добавление  $H_2$  способствует увеличению каталитической активности и селективности получаемого продукта. Деоксигенация стеариновой кислоты и тристеарина через  $deCO_2/deCO$  на катализаторах 5%Pd/C и 20%Ni/C была изучена в работе [79]. Катализатор Pd/C демонстрирует более высокую селективность по отношению к  $C_{17}$  углеводородам, тогда как в присутствии катализатора Ni/C наблюдаюися более легкие углеводороды в диапазоне  $C_{10}$ - $C_{17}$ . Более низкая производительность катализатора Ni/C по сравнению с катализатором Pd/C объясняется более высокой кислотностью катализатора Ni/C.

Катализатор Pd/C оказался более активным лишь при переработке свободных жирных кислот. В случае использования пальмового масла разных степеней очистки катализатор уступает по своей каталитической активности NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [43]. В работе [73] сообщается, что 5%Pt/C является оптимальным катализатором для ГДО масла микроводорослей и олеиновой кислоты по сравнению с Pd и Pt, нанесенных на углерод и диоксид кремния. Катализатор Ni-HY-80 превосходит Pd/C-катализатор при переработке масла микроводорослей, используя в качестве растворителя додекан, с выходом углеводородов 95 % [80].

В результате использования Sn-содержащих сплавов при использовании катализаторов  $PtSn_x/C$  для деоксигенации насыщенных и ненасыщенных жирных кислот (стеариновая, олеиновая и линолевая кислоты) в инертной среде, удалось получить в 2-3 раза более высокое содержание  $C_{17}$  углеводородов в продуктах по сравнению с Pt/C в аналогичных условиях реакции [81].

Ян и соавт. [82] использовали ряд жирных кислот, присутствующих в масле микроводорослей для производства углеводородного топлива с помощью гидротермального деоксигенирования на Pt катализаторе на основе многостенных углеродных нанотрубок (Pt/MWCNTs). Катализаторы Pt/MWCNTs по сравнению с катализаторами Pt/C и Ru/C при идентичных условиях реакции показывают более высокую селективность по отношению к гептадекану (97 %) при оптимизированных условиях реакции: загрузка катализатора 10 мг, загрузка стеариновой кислоты 50 мг, температура реакции 330 °C и время реакции 60 минут.

В [12] исследовано влияния природы гидрирующего компонента катализаторов, нанесенных на оксид алюминия, на направления превращений триглицеридов, и показано, что на Ni, Co, Ru, Pd процесс протекает преимущественно по направлению

декарбоксилирования/декарбонилирования. Соотношение продуктов  $C_{n-1}/C_n$  (где n — число атомов углерода в исходной кислоте) на таких катализаторах превышает 10. Сульфидированные Co-Mo и Ni-Mo катализаторы обеспечивают  $C_{n-1}/C_n = 2-2,5$ . Максимальный выход продуктов прямой гидродеоксигенации обеспечивают катализаторы на основе платины — соотношение  $C_{n-1}/C_n$  для них составляет 0,96. Носитель также оказывает значительное влияние на направления превращений триглицеридов в процессе гидродеоксигенации. Так в [83] показано, что повышение кислотности систем  $Pt/Al_2O_3$  путем модифицирования носителя оксидом вольфрама приводит к росту соотношения  $C_{n-1}/C_n$  от 5,5 для катализатора на оксиде алюминия до 0,34 для системы, содержащей 18 мас.% оксида вольфрама.

Нанесенные Ni-катализаторы, являются перспективными катализаторами для  $deCO_x$  жирных кислот и других типов сырья [51,72,84]. Исследования активности нанесенных Ni, Pd и Pt катализаторов в ГДО триглицеридов показывают, что катализатор 20%Ni/C проявляет более высокую активность по сравнению с 5%Pd/C и 1%Pt/C [85], что объясняется высоким содержанием Ni.

В работе [86] разработано четыре различных типа монометаллических катализаторов на основе  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Co, Ni, Pd и Pt) и изучена их активность в деоксигенации пальмового масла. Активность катализаторов снижается в ряду Co> Pd> Pt> Ni, а частота оборотов увеличивается с увеличением размера частиц металла в катализаторе. Для Ni, Pd и Pt преобладающим направлением является deCO, тогда как на Co с одинаковой эффективностью протекают пути deCO<sub>x</sub> и HDO.

Чтобы показать, что крекинг сложноэфирной группы и кетонизация как сложного эфира, так и кислоты являются основными путями реакции во время конверсии на глиноземных катализаторах в работе проведена деоксигенация пальмового масла, этилацетата и уксусной кислоты на стабилизированном оксиде алюминия (Siralox 1,5/40) [87]. При жидкофазной конверсии масла получено 86,8% жидких углеводородов, содержащих в качестве основного продукта реакции н-пентадекан.

Серия катализаторов Ni/HZSM-5 с различным содержанием Ni и соотношением Si/Al была разработана для использования в гидропереработке метиловых эфиров длинноцепочечных ненасыщенных жирных кислот для получения углеводородного топлива [88]. Дезактивация катализатора происходила после 80-часовой работы, вызванная отложением углерода и закупоркой пор.

Катализаторы Pt/H-Y, Pt/H-ZSM-5 и сульфидированный NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [89] использовались для гидроочистки рапсового масла. Высокая крекирующая активность катализаторов на цеолитных носителях из-за присутствия сильных кислотных центров

приводит к увеличению выхода углеводородов бензиновой фракции. Однако наличие этих центров в цеолитах способствуют протеканию кислотно-контролируемых реакций и образованию большого количества изопарафинов.

Масло ятрофы подвергалось гидропереработке с использованием трех различных структур носителя на основе оксида титана с никелем и церием в качестве гидрирующего компонента [90]. Структуры включали нанопорошок  $TiO_2$ , нанотрубки диоксида титана (TNT) и нанолистки диоксида титана (TNS). На всех катализаторах в смеси преобладали углеводороды н- $C_{17}$ , образующиеся по реакциям  $deCO_2/deCO$ . Конверсия триглицеридов снижалась в ряду носителей TNT (85 %) >  $TiO_2$  (71 %) > TNS (54 %).

#### 1.3.1.2 Ni(Co)Mo(W)-катализаторы

Биметаллический катализатор NiMo/Al $_2$ O $_3$  демонстрирует более высокую активность в ГДО рапсового масла, а также более высокую конверсию углеводородов и низкую дезактивацию по сравнению с катализаторами Ni/Al $_2$ O $_3$  и Mo/Al $_2$ O $_3$  [33]. Кроме того, на NiMo-катализаторе образуются как углеводородные продукты deCO $_x$ , так и HDO, в то время как Ni/Al $_2$ O $_3$  — только углеводородные продукты deCO $_x$ , а Mo/Al $_2$ O $_3$  — только продукты HDO. Превосходные характеристики NiMo/Al $_2$ O $_3$  обусловлены эффектом синергии между металлами Ni и Mo.

Увеличению скорости реакций декарбоксилирования/декарбонилирования может способствовать повышение основности (электронной плотности) на атомах, которые могут быть донором электронной пары по отношению к водороду, например, анионах серы S<sup>2-</sup> [15,91]. Так, авторами [14,34], показано, что введение в реакционную среду H<sub>2</sub>S или другого нестойкого серосодержащего соединения, как правило, осуществляемое для обеспечения стабильности состава сульфидных фаз в катализаторе, приводит к росту выхода углеводородов с нечетным числом атомов углерода.

В работе [92] сравнивали восстановленную и сульфидированную форму коммерческого NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора в процессе гидродеоксигенации подсолнечного масла при температуре 340 °C, давлении 2,1 МПа, WHSV 1 ч<sup>-1</sup> и отношении  $H/C = 140 \text{ нм}^3 / \text{м}^3$ . Степень превращения триглицеридов на сульфидном катализаторе выше, однако, селективность образования  $C_{18}$  ниже. Газы CO, CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> не образуются на восстановленном катализаторе, преимуществом сульфидного катализатора является более высокая степень изомеризации парафинов.

Влияние состава  $NiMoS_x/Al_2O_3$ ,  $MoS_x/Al_2O_3$ ,  $NiS_x/Al_2O_3$  катализаторов на их активность в гидропереработке рапсового масла изучалось при температуре 260-280 °C,

давлении 3,5 МПа, объемной скорости 0,25-4 ч<sup>-1</sup> [33]. Активность катализаторов убывает в ряду: NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>> Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>> Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При этом на монометаллическом Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе протекает селективное превращение сырья по реакции HDO с образованием алканов с числом атомов углерода в цепи как в исходном сырье. В присутствии Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора превращение рапсового масла протекает преимущественно по направлению  $deCO_x$ , в то время как NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> образец катализирует оба маршрута. При этом мольное соотношение нанесенных металлов, варьируемое в интервале 0,2-0,4, не влияет на конверсию и селективность превращения рапсового масла.

Сравнительное исследование катализаторов, содержащих различные комбинации металлов (Ni, Co, Mo и W), на алюмооксидном носителе при переработке отработанных пищевых масел (350 °C, 5,0 МПа) показало, что NiMo и NiW катализаторы более активны, в то время как CoMo катализатор не обеспечивает гидрирование олефинов и быстро дезактивируется [93]. На NiW-катализатор преобладает  $deCO_2$  и deCO при высоком выходе углеводородов по сравнению с NiMo и CoMo-катализаторами. С другой стороны, сульфидированный катализатор CoMo показал большую тенденцию к дезактивации во время процесса. Твердокислотные носители, такие как  $B_2O_3$ - $Al_2O_3$ , продемонстрировали высокий выход изопарафиновых углеводородов с превосходными низкотемпературными свойствами в ГДО отработанных масел на Ni(Co)Mo(W)-катализаторах. Увеличение температуры проведения процесса от 300 до 350°C приводит к уменьшению выхода целевых компонентов (углеводородов  $C_{17}$ - $C_{18}$ ): с 85,4 до 83,1 мас.% для NiMo/ $Al_2O_3$ ; с 77,2 до 70,1 мас.% для CoMo/ $Al_2O_3$ ; с 85,2 до 84 мас.% для NiW/ $Al_2O_3$  и с 85 до 79,4 мас.% для NiMo/  $B_2O_3$ - $Al_2O_3$ .

Сравнение NiMo катализаторов с разной температурой прокаливания показало, что конверсия рапсового масла уменьшается по мере увеличения температуры прокаливания нанесенного катализатора (450 °C > 600 °C >800 °C) [49]. Авторы обнаружили, что эта тенденция коррелирует с изменением доли атомов Ni в октаэдрической и тетраэдрической координации в оксидном предшественнике. По мере увеличения температуры прокаливания увеличивается доля Ni в тетраэдрической координации, который, как предполагают авторы, труднее сульфидируется.

Авторы [12] показали, что NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является наиболее активным и селективным катализатором по сравнению с Pd, Pt, Ru и CoMo, нанесенными на оксид алюминия, и Ni, нанесенным на SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в ГДО соевого масла.

HDO и deCO были предложены в качестве основных направлений деоксигенации на катализаторе Ni-Mo-W/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZSM-5 для получения углеводородного топлива из пальмового масла [94]. В качестве оптимальных условий предложены температура 360 °C,

давление  $H_2$  5 МПа, LHSV 1,0 ч<sup>-1</sup> и объемное соотношение  $H_2$  / масло 1000. Оптимальный состав катализатора, обеспечивающий высокий выход углеводородов  $C_{15}$ - $C_{18}$  – Ni-Mo-W (5 мас.% -5 мас.% -15 мас.%)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZSM-5 (85 мас.%-15 мас.%).

Промышленные катализаторы гидроочистки, каталитического крекинга и гидрокрекинга использовались для переработки растительных масел. Co-Mo/Al $_2$ O $_3$  и Ni-Mo/Al $_2$ O $_3$  в условиях гидроочистки превращает 65 % масла ятрофы в линейные углеводороды при одновременном протекании маршрутов deCO $_x$  и HDO [95].

Сульфидированные катализаторы NiMo/SAPO-11 и восстановленные NiO/SAPO-11 и МоО<sub>3</sub>/SAPO-11 сравнивались в деоксигенации метиллаурата и изомеризации образующихся алканов [96]. Температура восстановления катализаторов оказывает значительное влияние на его активность и селективность в реакциях изомеризации и деоксигенации, которая снижается с увеличением температуры. При этом катализаторы, восстановленные при очень высоких температурах (450 °C), показали лучшую производительность, чем сульфидированные образцы.

Промотированные Ni ненанесенные MoS катализаторы проявляет более высокую селективность по отношению к HDO по сравнению с deCO<sub>x</sub>, тогда как катализатор с Co стимулирует путь deCO [97]. Кроме того, более высокая способность к гидрогенизации наблюдалась на NiMoS-катализаторе, обусловленная достаточными вакансиями серы на его поверхности, тогда как реакции гидрокрекинга преобладали на CoMoS-катализаторе из-за образования насыщенных краевых центров.

Ненанесенные СоМо катализаторы исследованы в деоксигенации олеиновой кислоты в инертной среде [98]. Каталитическая эффективность зависит от соотношения Co/Mo. Co(0,5)Mo(0,5) является оптимальной композицией, показывающей наибольшую конверсию олеиновой кислоты, селективность  $C_{17}$  и эффективность удаления кислорода. Это может быть связано с самой высокой площадью поверхности и более легкой восстанавливаемостью  $CoMoO_4$ . Кислотность катализатора влияет на реакцию деоксигенации и эффективность удаления кислорода, а  $deCO_x$  является основным направлением превращения в инертных условиях.

Три коммерческих катализатора: (А) катализатор гидроочистки, (В) катализатор гидрокрекинга в умеренных условиях и (С) катализатор для гидрокрекинга в жестких условиях, использованы в работе [99], чтобы изучить влияние катализатора на гидропереработку отработанного масла. Катализатор А оказался наиболее эффективным (конверсия масла 83 %) наряду с высокой селективностью в отношении выхода углеводородов дизельной фракции. Катализаторы В и С продемонстрировали высокую активность в реакциях удаления гетероатомов и насыщения двойных связей, но при этом

способствовали протеканию реакций крекинга с образованием большего количества газообразных продуктов.

Симачек и соавт. [100] использовали три коммерческих катализатора гидроочистки с различным соотношением NiO и MoO<sub>3</sub>. Катализатор не оказывает никакого влияния на содержание н-гептадекана, но отмечаются большие различия в содержании н-октадекана в продуктах.

Влияние молярного соотношения Zn/Mo (0, 1, 2 и 3) на гидропереработку масла каранджи изучалось в работе [101]. Присутствие металлов снижает содержание кислоты в биотопливе, способствуя протеканию реакций HDO. С ростом молярного соотношения Zn/Mo от 0 до 2 наблюдается рост содержания углеводородов в биотопливе, дальнейшее увеличение которого приводит к снижению содержания углеводородов, вызванное агрегацией частиц оксида цинка, что приводит к ускоренной дезактивации катализатора.

Использование никеля в качестве промотора для MoS-катализаторов по сравнению с кобальтом приводит к максимальной конверсии масла каранджи (90 %) при 653 К при переработке гидроочищенного масла каранджи с использованием реактора с неподвижным слоем [102].

СоМо-катализатор, катализатор крекинга и катализатор HZSM-5 были использованы для гидроочистки оливкового масла [103]. Высокий выход легких углеводородов был получен с использованием катализаторов крекинга и HZSM-5, поскольку эти катализаторы способствуют реакциям крекинга. Кроме того, содержание ароматических соединений в более легкой и тяжелой фракциях было выше для этих катализаторов. Использование СоМо катализатора привело к получению продукта с низким содержанием аренов и высоким н-алканов, по температурам кипения относящегося к дизельной фракции.

Сообщалось, что биметалл СоМо, нанесенный на (Al) МСМ-41 с различным соотношением Si/Al, демонстрирует более высокую каталитическую активность и более высокую селективность по углеводородам в деоксигенации рафинированного рапсового масла. Это может быть связано с присутствием алюминия в структуре МСМ-41, который усиливает каталитическую активность [104]. Отсутствие алюминия в носителе способствует образованию сложных эфиров вместо жирных кислот во время деоксигенации. Однако сообщалось, что биметалл СоМо, нанесенный на оксид алюминия, показал более высокую конверсию по сравнению с МСМ-41. Использование мезопористых титаносиликатных носителей улучшило активность катализатора в процессе гидроочистки масла ятрофы, увеличило выход углеводородов керосинового ряда и в 5 раз повысило содержание изомеров в топливе по сравнению с традиционным

катализатором на основе оксида алюминия. Причиной улучшения характеристик является более высокая кислотность, способствующая снижению взаимодействия металла с носителем и улучшению дисперсности металла [105].

Таким образом, можно сделать вывод, что нанесенные металлические катализаторы с более высоким содержанием активного металла и, что более важно, с меньшим размером частиц эффективно в деоксигенации жирных кислот для производства парафиновых углеводородов. Процесс с участием благородных металлов (Pd и Pt) в качестве катализаторов является дорогостоящим, хотя эти металлы проявляют более высокие каталитические свойства. Тем не менее, экономичный процесс может быть достигнут при использовании нанесенных катализаторов на основе Ni с некоторым ухудшением селективности по углеводородам. Опять же, биметаллы на основе Ni на подходящих носителях, таких как NiMo /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, демонстрируют лучшие каталитические характеристики по сравнению с нанесенными монометаллическими катализаторами. Таким образом, можно сделать вывод, что биметаллы на основе Ni на подходящих носителях могут быть экономичным вариантом без значительного ущерба для активности и селективности по углеводородам для различного сырья.

## 1.3.1.3. Катализаторы на основе фосфидов, нитридов и карбидов переходных металлов.

В последнее десятилетие наблюдается высокий интерес к катализаторам гидрогенизационных превращений гетероатомных соединений на основе фосфидов, нитридов и карбидов переходных металлов. Из фосфидных катализаторов в литературе наиболее часто упоминаются фосфиды никеля и молибдена. Такие системы обычно синтезируют методом пропитки носителей раствором, содержащим предшественник переходного металла и дигидрофосфат аммония с последующей восстановительной обработкой в токе H<sub>2</sub> при температурах 450-800 °C [106]. При этом тип формирующейся фосфидной фазы и ее активность зависят не только от условий восстановительной обработки, но и от природы используемого носителя.

В [107] показано, что наиболее эффективными являются МоР катализаторы на основе  $SiO_2$ . Они стабильны в течение 96 часов и обеспечивают высокий выход продуктов с четным числом атомов углерода. В [108] установлено, что для фосфидно-никелевых катализаторов активность в превращении метиллаурата убывает в ряду  $Ni_2P/SiO_2 > Ni_3PNi_{12}P_5/Al_2O_3 > Ni_2P/TiO_2 > Ni_2P/SAPO-11 > Ni_2P-Ni_12P_5/HY > Ni_2P/CeO_2$ . При этом направление реакции деоксигенации зависит от количества и силы кислотных центров

Бренстеда. Рост концентрации слабых БКЦ способствует увеличению электронной плотности на центрах Ni и протеканию преимущественно реакций deCO. Ni<sub>x</sub>P, нанесенный на коммерческие носители HZSM-22, показал более высокие конверсию пальмитиновой кислоты и выход углеводородов по сравнению с ненасенными Ni<sub>x</sub>P и  $Ni_{12}P_5$  катализаторами. Основными направлениями превращения кислоты являются  $deCO_x$ [109]. Исследование каталитических свойств биметаллических NiMo [110] и CoNi [111] катализаторов показало, что ПО своей активности в фосфидных гидродеоксигенации модельных соединений они превосходят монометаллические системы. Селективность никель-молибденвых катализаторов в реакции HDO уменьшается в ряду Ni<sub>2</sub>P > NiMoP > MoP. Оптимальное мольное отношение кобальта и никеля в соответствующих катализаторах составляет 3/5. Промотирование МоР катализатора Ni, Ru, Pd, Pt усиливает его активность в превращении модельных соединений жиров и гидрировании алкенов в следующем ряду:  $Mo40PtP \approx Mo10NiP > Mo40PdP > Mo40RuP >$ МоР [112]. Однако слишком высокая активность в гидрировании алкенов снижает долю изоалканов в продуктах. Среди всех промоторов наиболее эффективен Ru, который обеспечивает гидрирование непредельных соединений в продуктах, сохраняя высокую селективность процесса по изоалканам [113].

Использование в качестве носителей для фосфидных фаз цеолитов НУ и SAPO-11 увеличивает активность катализаторов в реакциях гидрокрекинга и изомеризации [106,109,114] при этом отмечается деградация цеолитных фаз в условиях эксперимента за счет воздействия водяного пара.

Среди карбидов металлов в качестве катализатора гидродеоксигенации масложирового сырья наиболее широко используется карбид молибдена (Mo<sub>2</sub>C), который наносится на оксидные носители, либо формируется непосредственно на поверхности углеродных носителей – активированного угля, мезопористого углерода, углеродных нановолокон и нанотрубок, графена [106]. Карбид-молибденовые катализаторы на основе углеродных носителей обладают высокой селективностью в реакциях расщепления связей С-О и С=О, что обусловливает высокий выход продуктов HDO [115].

Согласно [116] карбид молибдена показывает высокую селективность по отношению расщепления связей С-О и С=О в реакции гидродеоксигенации пропаналя. Кроме того, несмотря на избыток H<sub>2</sub> в продуктах преобладал пропилен. С другой стороны, в работе Нап и соавт. [117] отмечается высокая активность в реакции гидродеоксигенации при использовании Mo<sub>2</sub>C/CNT при превращениях метилпальмитата и растительных масел. При этом алканы были получены в качестве основных продуктов реакции, при незначительном количестве алкенов. Вполне вероятно, что множество образующиеся

алкены легко изомеризуются и насыщаются до разветвленных алканов. При использовании рапсового масла в качестве исходного сырья селективность по изомерам составляла до 46%, что говорит о том, что катализаторы Mo<sub>2</sub>C являются перспективными для производства высококачественного дизельного топлива.

 $Mo_2C/CNF$  катализаторы оказались более активными, чем  $W_2C/CNF$  в реакциях деоксигенации растительных масел и жиров. Высокая скорость гидрирования на  $Mo_2C$  катализаторах позволяет получать продукты с низким содержанием олефинов и увеличивает период стабильной работы по сравнению с  $W_2C/CNF$  [118].

Деоксигенация олеиновой кислоты и соевого масла на катализаторах на основе карбида переходного металла и Ni, нанесенных на Al-SBA-15, была изучена для производства дизельных углеводородных топлив в среде, не содержащей H<sub>2</sub>, с использованием докритической и сверхкритической воды в качестве растворителя [119]. Применение сверхкритических условий для каждого катализатора приводит к двукратному увеличению конверсии кислоты. Катализатор NiWC/Al-SBA-15 демонстрирует более высокую конверсию олеиновой кислоты и селективность по н-гептадекану при добавлении глицерина к растворителю. Данная система обеспечивает полную конверсию соевого масла в сверхкритических условиях.

Влияние носителей катализатора на активность и селективность NiMoC-катализаторов было исследовано с использованием трех различных типов материалов: мезопористый материал (Al-SBA-15), оксид алюминия ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и цеолиты (ZSM-5, цеолит  $\beta$  и USY) [120]. На всех системах была достигнута полная конверсия соевого масла при 400 °C и 4,5 МПа. С увеличением кислотности выход жидких продуктов снижается в ряду: Al-SBA-15 >  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>> USY>  $\approx$  цеолит  $\beta$ . Выход продуктов бензиновой фракции растет в обратном направлении. Высокая площадь поверхности 711,5 м<sup>2</sup>×г<sup>-1</sup> и большой объем пор 0,71 см<sup>3</sup>×г<sup>-1</sup> носителя Al-SBA-15 обеспечивают стабильный выход органического жидкого продукта (96 %) и селективность (97 %) к углеводородам в интервале кипения дизельной фракции в течение 7 дней при проточном режиме испытаний.

Катализатор Mo<sub>2</sub>C/AC продемонстрировал наиболее превосходную каталитическую активность в превращении смеси метилолеата и метилпальмитата с конверсией 100 % и коэффициентом крекинга 21,01 % по сравнению с оксидными и сульфидными формами Мо и Ni нанесенными на γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 370 °C и 3 МПа за 3 часа в условиях автоклава [121]. С увеличением циклов работы конверсия сырья снижается до 71,06 %. Регенерация позволила восстановить первоначальную активность и достичь конверсии 99,36 %. Zhu и соавт. [122] показали, что формирование Mo<sub>2</sub>C на поверхности

МС в условиях карботермического восстановления водородом происходит уже при 660 °C, что ниже чем, для АУ. Изменение температур восстановления от 450 до 750 °C для Мо<sub>2</sub>С/МС катализаторов увеличивает конверсию метилстеарата почти до 100 %, а селективность по октадекану от 23,9 до 93,6 %. Использование многостенных углеродных нанотрубок с нанесенным Мо<sub>2</sub>С увеличивает конверсию до 90 % и селективность по углеводородам 91 % при переработке растительного масла в дизельное топливо [117].

Увеличение каталитической активности нитридов связано с включением атомов азота в кристаллическую решетку переходных металлов, что может эффективно увеличить их параметр решетки и плотность d-электронов. Различные виды моно- и биметаллических нитридов на основе переходных металлов проявляют высокую активность в процессах гидродеоксигенации [123]. Отмечено, что биметаллические нитриды переходных металлов по сравнению с карбидными системами, нанесенные на ZSM-5, способствуют протеканию реакции метанирования, что приводит к образованию большего количества метана при 450 °C. При этом гидрирующая способность катализатора увеличивается с увеличением содержания в нем Ni. В общем, максимальный выход углеводородного продукта (~ 50 мас.%) достигнут при молярном отношении Ni/Mo = 0.5. Нитриды молибдена, полученные с использованием смеси  $N_2/H_2$ , проявляют гораздо более высокую активность по сравнению с катализаторами, полученными с использованием аммонолиза, благодаря образованию более высокодисперсных активных компонентов. Использование мезопористых носителей с умеренной кислотностью увеличивает доступ к активным центрам катализатора, усиливая тем самым их каталитическую активность [124].

Нитриды молибдена, вольфрама и ванадия, нанесенные на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, использовались для гидродеоксигенации олеиновой кислоты и масла канолы при 380-410 °C и 7,15 МПа. С точки зрения конверсии олеиновой кислоты (почти 100% при 380 °C и 8,35 МПа Н<sub>2</sub>), удаления кислорода (~100 %) и более высокого содержания н-алканов наиболее эффективным является  $Mo_2N/\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор.  $Mo_2N$  способствует HDO олеиновой кислоты и преимущественному образованию н-C<sub>18</sub>. Ресурсное испытание данной системы в течение 450 часов позволяет достичь 90 % степени деоксигенации рапсового масла и содержания углеводородов дизельной фракции 38-48 мас.% [53].

## 1.3.2 Влияние состава катализатора и условий процесса на направления превращения масложирового сырья и показатели процесса

### 1.3.2.1 Влияние соотношения катализатор/сырье и содержания гидрирующего компонента

Количество катализатора, используемого в реакциях гидропереработки масложирового сырья и модельных соединений, может значительно влиять на скорость деоксигенации, а также на выход и селективность получаемых продуктов.

Сообщалось, что активность в реакциях удаления кислорода во время ГДО стеариновой кислоты возрастала с увеличением концентрации металла с 1 до 5 мас.% для катализатора Pd/C [68]. В другом случае во время ГДО жирных кислот таллового масла увеличение концентрации металла с 1 до 4 мас.% для катализатора Pd/C приводит к увеличению активности в ГДО и селективности по отношению к н-гептадекану для катализатора с большим количеством нанесенного металла, что связано с образованием большего количество активных центров на поверхности катализатора [125].

Использование трех разных количеств катализатора Pd/C (0,2, 0,5 и 1 г) в  $deCO_2$  стеариновой кислоты в среде Не показало, что конверсия и скорость  $deCO_2$  были выше в случае большего количества катализатора [71]. Рост соотношения катализатор: сырье увеличивает стойкость катализатора к дезактивации, а также селективность по отношению к  $H-C_{17}$  как основному продукту процесса. Во время ГДО метиллаурата в среде  $H_2$  с увеличением количества катализатора  $NiMo/Al_2O_3$  (0-0,126 г) конверсия и селективность образования линейных углеводородов увеличиваются вместе с уменьшением образования промежуточных и нежелательных продуктов [126]. Кроме того, использование меньшего количества катализатора приводит к полимеризации метиллаурата и к образованию нежелательных высокомолекулярных продуктов.

#### 1.3.2.2 Влияние температуры процесса

Многие исследователи сообщают, что температура реакции оказывает значительное влияние на процесс ГДО и селективность получаемых продуктов.

Работа по изучению влияния изменения температуры на выход продукта, конверсию, селективность, удаление гетероатомов и насыщение двойных связей при постоянстве других параметров в процессе гидроочистки отработанного растительного масла была проведена Bezergianni и соавт. [127]. Авторы наблюдали, что с увеличением

температуры реакции выход бензина увеличивался с 0 % при 330 °C до 10,2 % при 398 °C. При более высоких температурах происходит гидрокрекинг масла, однако, рост температуры способствует более эффективному удалению атомов кислорода из сырья и насыщению непредельных соединений присутствующих в смеси.

При гидропереработке масла ятрофы с использованием сульфидированного ТМN/мезопористого [128] наблюдали α-оксида алюминия снижение непрореагировавших триглицеридов при повышении температуры. Авторы также отметили увеличение выхода углеводородов в диапазоне от C<sub>15</sub> до C<sub>18</sub> при 340 °C и соответствующее снижение содержания олигомеризованных (>С18) углеводородов. Аналогичные результаты получены в работе по гидрокрекингу триглицеридов на сульфидированном СоМо-катализаторе [129]. Авторы заметили, что при низкой температуре триглицериды превращаются в олигомеризованные углеводороды, однако повышение температуры приводит к образованию углеводородов C<sub>15</sub>-C<sub>18</sub>. Simacek и соавт. [130] достигли полной конверсии рапсового масла лишь при 360 °C, в то время как в работе [33] наблюдали полное превращение триглицеридов, содержащихся в рапсовом масле, при 270 °C.

Кихтянин и соавт. [44] обнаружили, что оптимальный диапазон температур для полной конверсии подсолнечного масла составляет 320-350 °C на катализаторе Pd/SAPO – 31, тогда как Hancsok et al. [45] обнаружили полную конверсию подсолнечного масла лишь при 350 °C с использованием катализатора Pt/HZSM-22/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Пинто и соавт. [103] изучали состав газов и жидких продуктов при гидроочистке масла из жмыха. Авторы наблюдали увеличение выхода  $\mathrm{CH}_4$  и других газообразных углеводородных продуктов с ростом температуры и времени. Кроме того, увеличение СО и СО2 на 30 % и 40 % показывает, что повышение температуры может способствовать протеканию реакций декарбонилирования/декарбоксилирования. Srifa и соавт. [14] при гидроочистке пальмового масла при 270 °C наблюдали, что продукт затвердевает при комнатной температуре и состоит из пальмитиновой кислоты и стеариновой кислоты с небольшим количеством триглицерида. Аналогичные результаты были получены в работе [42], где жидкий продукт содержал реагенты и промежуточные продукты при температурах ниже 310 °C. Этой же группой авторов [14] было отмечено, что повышение температуры с 270 до 300 °C приводит к увеличению выхода продукта с 26,7 % до 89,8 %. Однако выход продукта снизился с 88,9% до 37,9% при увеличении температуры от 330 до 420 °C. Во время гидропереработки рапсового масла [130] наблюдались высокие кислотные числа (0,54-0,65 мг КОН/г) при 310 °C из-за образования большого количество карбоновых кислот по сравнению с кислотным числом при 360 °C (<0,06 мг КОН/г).

Во время деоксигенации этилстеарата на катализаторе Pd/C сообщалось об увеличении конверсии углеводородов практически в два раза, когда температура реакции увеличивалась с 300 до 330 °C, а также о дальнейшем увеличении с ростом температуры реакции до 360 °C [131]. Было отмечено значительное улучшение конверсии свободной жирной кислоты, полученной из масла канолы, во время deCO<sub>2</sub> на Pd/C-катализаторе [132]. В другом исследовании по гидродеоксигенации модельных соединений, таких как стеариновая кислота, этилстеарат и тристеарин, на катализаторе Pd/C для получения н-гептадекана в качестве основного продукта, показано, что с увеличением температуры реакции конверсия этилстеарата улучшается с образованием высших ароматических углеводородов [69]. Na et al. [133] в своих экспериментах по deCO<sub>2</sub> олеиновой кислотой на трех различных катализаторах на основе гидротальцита в среде, не содержащей H<sub>2</sub>, сообщили о большей конверсии углеводородов и более высокой степени удаления кислорода при более высокой температуре реакции 673 К. Кроме того, при более низких температурах реакции наблюдалось омыление олеиновой кислоты и MgO, которые снижают выход углеводородов.

Киbicka и соавт. [109] сообщили, что повышение температуры реакции увеличивает скорость деоксигенации и приводит к росту селективности по углеводородам при переработке очищенного рапсового масла на катализаторах CoMo/MCM-41 с разным соотношением Si/Al. Аналогичным образом, конверсия олеиновой кислоты, увеличилась с 6% до 100%, когда температура реакции увеличилась с 250 до 325 °C в среде H<sub>2</sub> [67].

#### 1.3.2.3 Влияние реакционной среды

Известно, что среда реакции в экспериментах по деоксигенации является важным параметром, который может существенно влиять на направления превращения сырья. Активность деоксигенации и селективность образования углеводородного продукта заметно улучшились в атмосфере  $H_2$ , однако избыток  $H_2$  также может замедлять активность деоксигенации из-за возникновения конкурентной адсорбции между жирными кислотами и  $H_2$  [69,71,84]. С другой стороны использование  $H_2$  в экспериментах по деоксигенации значительно увеличивает стоимость процесса. Поэтому на сегодняшний день разрабатываются подходы по проведению процесса деоксигенации в атмосфере без  $H_2$ , учитывая тип сырья. В случае деоксигенации в среде, не содержащей  $H_2$ , реакцию проводят в инертной атмосфере, такой как азот, гелий, аргон и т. д. [134]. Хотя деоксигенация без  $H_2$  является экономичным, авторы отмечают снижение активности и

конверсии углеводородов в отсутствии  $H_2$ . Выходом из ситуации может служить использование смесей  $H_2$  и инертных газов [69,71,79].

Содержание ароматических углеводородов в продуктах увеличивается при замене H<sub>2</sub> на He, а затем на смесь H<sub>2</sub>-Ar при переработке стеариновой кислоты, этилстеарата и тристеарина [69]. Более высокая степень гидрирования и деоксигенации была получена при деоксигенации олеиновой кислоты, линолевой кислоты и метилолеата в  $H_2$  по сравнению с Ar и смесью H<sub>2</sub>-Ar [131]. Присутствие H<sub>2</sub> повышает активность деоксигенации и конверсию при превращениях жирных кислот и их сложных эфиров [71]. В другом исследовании влияние трех различных реакционных сред, а именно H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> и 10 % Н<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, было исследовано на деоксигенацию стеариновой кислоты и тристеарина, которые показали более высокие каталитические свойства в присутствии Н2 для всех видов сырья [79]. В случае деоксигенации сырья на основе растительного масла в атмосфере Н<sub>2</sub> и инертных сред, пути превращения сырья диверсифицированы. В среде Н<sub>2</sub> жирные кислоты, сложные эфиры жирных кислот и триглицериды демонстрируют сходные пути реакций и селективность образования продуктов. Однако в атмосфере инертного газа существует много различий в путях реакции и селективности продуктов между жирными кислотами и сложными эфирами по сравнению с триглицеридным сырьем. В случае деоксигенации в среде, не содержащей Н2, использование жирных кислот и сложных эфиров не является предпочтительным в качестве модельных соединений. С другой стороны, переработка ненасыщенного сырья в инертной атмосфере вызывает нежелательные реакции, такие как крекинг и образование более тяжелых продуктов. Следовательно, можно сделать вывод, что добавление  $H_2$  во время переработки возобновляемого растительного сырья и модельных соединений оказывает влияние на протекание побочных реакций образования кокса и других тяжелых продуктов и способствует улучшению селективности по углеводородам.

#### 1.3.2.4 Влияние парциального давления водорода

Другим важным параметром, который, как известно, влияет на направление деоксигенации, является парциальное давление  $H_2$ . К тому же, его потребление должно быть принято во внимание для экономической оценки условий эксплуатации. Вezergianni и соавт. [140] изучали влияние давления водорода при гидроочистке отработанных масел: давление варьировалось от 8,27 до 9,65 МПа. Авторы отмечают, что при максимальном давлении 9,65 МПа достигается максимальный выход углеводородов дизельной фракции (71,36 %). Однако выход бензина уменьшается с увеличением давления с 5,16 % при

8,27 МПа до 4,03 % при 9,65 МПа. Эффективность удаления кислорода также увеличивается с 89,86 % при 8,27 МПа до 94,25 % при 9,65 МПа. Давление процесса сильно влияет на реакции гидрирования, изомеризации и крекинга. Масло каранджи было переработано с использованием Ni(Co)Mo катализаторов [102]. Степень превращения масла увеличилась с 60,1 % при 1,5 МПа до 85,6 % при 3 МПа на катализаторе CoMo. Аналогичное поведение наблюдается для катализатора NiMo (62,1 % и 88,4 %). Повышение давления улучшает деоксигенацию триглицеридов и расщепление глицерина. Однако более высокое рабочее давление приводит к более высоким затратам на электроэнергию.

Yang и соавт. [56] варьировали давление от 2 до 8 МПа для гидроочистки смеси октадекановой, октадеценовой и октадекадиеновой кислот (5: 77: 18 по массе). Авторы показали снижение выхода углеводородов С<sub>3</sub>-С<sub>11</sub> в жидком продукте с увеличением давления. Однако выход С15-С18 возрастает лишь до значений давления 4 МПа, и при последующем росте давления снижается. Кроме того, выход углеводородов С<sub>17</sub> снижается с 10,19 % (3 МПа) до 7,39 % (8 МПа), тогда как выход  $C_{18}$  увеличивается с 7,18 % до 10,68 %. Более высокое давление водорода способствует адсорбции большего количество водорода на активных участках поверхности, что способствует реакции НОО. Аналогичные результаты были получены в работах [40,129,135]. Anand и соавт. наблюдали увеличение продуктов олигомеризации (>С18) с 7 до 20 % при снижении давления с 90 бар до 60 бар, которое оставалось постоянным вплоть до 20 бар [134]. Yang и соавт. [56] также обнаружили снижение интенсивности протекания реакций изомеризации при высоком давлении водорода. Это может быть связано с более высокой адсорбцией водорода на активных центрах при высоким давлением водорода и, следовательно, с низкой доступностью активных центров для молекул углеводородов, таким образом, ингибируя изомеризацию. Газообразные продукты, образующиеся в процессе гидропереработки МЭЖК [136], зависели как от температуры реакции, так и от давления водорода. При 0,4 МПа наблюдается приблизительно 11 % углеводородов С<sub>1</sub>-С<sub>4</sub>, 3 % СО2 и 4 % СО. С увеличением давления процент газообразных продуктов снижается.

Кiatkittipong и соавт. [43] при гидроочистке пальмового масла разных степеней очистки наблюдали, что при 40 бар максимальный выход дизельного топлива достигается с использованием дистиллята жирных кислот пальмового масла. Однако рабочее давление не влияет на выход дизеля для дегуммированного пальмового масла и сырого пальмового масла, но использование дистиллята снижает выход дизеля при более высоком рабочем давлении. Sotelo-Boyas и соавт.[93] исследовали зависимость выхода жидких продуктов от давления водорода и катализатора. Авторы обнаружили, что давление водорода 8-10 МПа

является оптимальным для достижения полной конверсии и максимального выхода жидкости. При давлениях ниже 8 МПа в жидких продуктах частично был обнаружен твердый осадок с высоким содержанием насыщенных карбоновых кислот. В случае цеолитных катализаторов для выхода жидкого продукта требуются еще более высокие давления.

В работе [107] сообщалось, что парциальное давление  $H_2$  оказывает существенное влияние на общую конверсию сложных эфиров, селективность в отношении образования алифатических углеводородов  $C_{15}$ - $C_{18}$  и направления превращения метилолеата на катализаторе Pd/SBA-15. С увеличение парциального давления  $H_2$  снижается образование ароматических соединений, улучшая тем самым селективность получения н-гептадекана при ГДО модельных соединений на Pd/C катализаторе [69].

Sotelo-Boyás и соавт. [93] сообщили о 50 % увеличении выхода продуктов получаемых в результате HDO без изменения выхода продуктов  $deCO_2$  с повышением давления  $H_2$  от 90 до 100 бар при гидроочистке рапсового масла на катализаторе  $NiMo/Al_2O_3$ . В другом сообщении активность HDO и  $deCO_2$  была значительно улучшена с увеличением парциального давления  $H_2$  во время ГДО рафинированного рапсового масла на катализаторах на основе сульфидов Co и Mo, нанесенных на серию мезопористых молекулярных сит с различным соотношением Si/Al [104]. Увеличение парциального давления  $H_2$  выше предела снижает конверсию стеариновой кислоты из-за конкурентной адсорбции между жирной кислотой и  $H_2$ .

#### 1.3.2.5 Влияние типа сырья

В большинстве случаев эксперименты деоксигенации проводят ПО использованием модельных соединений, а не сырья на основе триглицеридов. В качестве модельных соединений применяют жирные кислоты разной степени ненасыщенности, сложные эфиры жирных кислот, а также триглицериды, которые имеют молекулярную структуру, сходную с растительными маслами [16,69,137]. Селективность образования продуктов и активность в деоксигенации для индивидуального модельного соединения зависят от различных параметров реакции, таких как тип катализатора, носитель катализатора и температура реакции [134,138]. DeCO<sub>х</sub> насыщенных и ненасыщенных жирных кислот в безводородной атмосфере показало, что образование алканов из насыщенных кислот следуют по пути deCO<sub>2</sub>, тогда как ненасыщенные жирные кислоты образуют н-гептадекан путем гидрирования с последующим deCO<sub>2</sub> стеариновой кислоты, являющейся промежуточным продуктом [139]. При этом конверсия жирных кислот

происходит главным образом через deCO<sub>2</sub>, а конверсия жирных эфиров - по пути deCO [71]. Кроме того, модельные соединения с более длинной структурой углеродной цепи демонстрируют более медленную скорость деоксигенации.

Высокий уровень закоксовывания и реакций крекинга был обнаружен в экспериментах по деоксигенации соевого масла над слоистыми двойными гидроксидами Ni-Al, Ni-Mg-Al и Mg-Al и катализатором Ni/Al $_2$ O $_3$  в атмосфере N $_2$  [140]. Высокая степень ненасыщенности жирных кислот, входящих в состав триглицеридов соевого масла по сравнению с модельным триолеином, объясняет наблюдаемые закономерности.

Гидропереработка пальмового масла разных степеней очистки в присутствии катализаторов Pd/C и  $NiMo/\gamma$ - $Al_2O_3$  показала, что наибольший выход жидких углеводородов был получен при переработке дистиллята жирных кислот полученного из пальмового масла [43]. В экспериментах по деоксигенации на цеолитном катализаторе на основе Pd в среде, не содержащей  $H_2$ , было показано, что полная конверсия с максимальным выходом углеводородов реактивного топлива была получена для стеариновой кислоты, тогда как степень деоксигенации была выше при переработке соевого масла и дистиллята жирных кислот пальмового масла [141].

Использование насыщенного сырья в экспериментах по деоксигенации всегда является более выгодным и эффективным вариантом по сравнению с ненасыщенным сырьем. Присутствие ненасыщенных соединений в сырье может приводить к их адсорбции на поверхности катализатора с последующим разрывом связи С=С в алкильной цепи, что приводит к быстрой дезактивации катализатора. Кроме того, ненасыщенные соединения выступают как промежуточное звено для образования нежелательных ароматических продуктов посредством реакций циклизации и дегидрирования, а также увеличивают тенденцию к нежелательным реакциям крекинга и коксованию.

#### 1.3.2.6 Влияние скорости подачи сырья

Массовая (или объемная) скорость подачи сырья является важным фактором для регулирования эффективности катализатора и ожидаемого срока службы катализатора, поскольку он определяет время пребывания (контакта) сырья в реакторе [142].

Веzergianni и соавт. [140] изучали влияние изменения LHSV (0,5, 1,0, 1,5 ч<sup>-1</sup>) на выход жидкого продукта, образующегося при гидроочистке отработанного масла на NiMo-катализаторе. Авторы наблюдали максимальную конверсию 83,08 % при LHSV 1,0 ч<sup>-1</sup>, которая снижалась при дальнейшем увеличении LHSV. Тем не менее, селективность получения дизельного топлива увеличилась с увеличением LHSV, и

достигла максимума 97,46 % при 1,5 ч<sup>-1</sup>. Увеличение LHSV снижает вклад реакций крекинга по мере сокращения времени контакта. Следовательно, образуется меньшее количество более легких углеводородов, и образуется большее количество дизельного топлива. Эффективность гидродеоксигенации увеличивается с 76,1 % до 95,8 % при увеличении LHSV с 0,5 до 1,0 ч<sup>-1</sup>, а насыщение двойных связей существенно не изменяется. Аналогичные результаты были получены этой же группой авторов при гидрокрекинге отработанного растительного масла [143]. В работе [133] изучали влияние LHSV на конверсию масла ятрофы в процессе его гидропереработки. При 300 °C конверсия сырья снижается при увеличении LHSV до 6 ч<sup>-1</sup>, а при дальнейшем увеличении до 8 ч-1 растет, что авторы работы связывают с изменением путей реакции. Однако при 320°C при низких значениях LHSV конверсия быстро снижается, а затем увеличивается при 6 ч<sup>-1</sup> и далее остается постоянной. Это показывает, что температура оказывает желаемый эффект вплоть до определенного значения LHSV. Похожие результаты были получены в работе [144] при гидроочистке хлопкового масла на СоМо-катализаторах. Авторы обнаружили, что оптимальное значение WHSV составляет 6 ч<sup>-1</sup>, что позволяет достичь 97 % конверсии сложного эфира при значении цетанового числа продукта 80. При варьировании WHSV от 4 до 18 ч<sup>-1</sup>, в продуктах обнаруживаются высокомолекулярные парафины при WHSV выше 14 ч $^{-1}$  [56]. Отношение  $C_{18}/C_{15-16}$  увеличивается с увеличением WHSV, а выходы  $C_{15}$  и  $C_{16}$  были стабильными во всех диапазонах WHSV. Авторы наблюдают увеличение продуктов изомеризации углеводородов  $C_{16-18}$  с увеличением WHSV с 13 ч<sup>-1</sup> до 16 ч<sup>-1</sup>, что согласно предположениям авторов связано со снижением интенсивности реакций крекинга. Таким образом, выбор оптимальных скоростей подачи сырья может способствовать увеличению выходов углеводородов дизельной фракции и продуктов изомеризации. При гидрообработке МЭЖК были получены аналогичные результаты [136]. Конверсия МЭЖК снизилась с 92,7% до 76,9% с увеличением LHSV с 1 до  $10 \text{ ч}^{-1}$ , а селективность по отношению к углеводородам  $C_{16}$ - $C_{18}$  увеличилась с 83,6% до 90,3%. Srifa и соавт. [14] изучали влияние LHSV на состав газообразных продуктов при гидроочистке пальмового масла. LHSV оказывает существенное влияние на реакцию метанирования, интенсивность протекания которой увеличивается при снижении скорости подачи сырья. Однако увеличение LHSV привело к повышению содержания CO и CO<sub>2</sub>, то есть реакции deCO/deCO<sub>2</sub> преобладают по сравнению с реакциями HDO. Кроме того, выход пропана увеличивается с увеличением LHSV, так как при более низких значениях LHSV протекает крекинг пропана до более легких углеводородов.

Нимкарде и соавт. [102] изучали влияние WHSV  $(1,1-4,5 \text{ q}^{-1})$  на конверсию и выход жидкого продукта, полученного в результате гидропереработки масла каранджи на

Ni(Co)Мо-катализаторах при 633 К и 653 К. Снижение времени контакта приводит к снижению конверсии для обеих температур и катализаторов. Конверсия масла снизилась с 88,6 % (1,1 ч⁻¹) до 58,3 % (4,5 ч⁻¹) и с 90,5 % до 61 % для СоМо и NiMo катализатора соответственно. Выход при 633 К увеличился с 63,1 % до 75 % (CoMo) и с 65,1 % до 79,5 % (NiMo) с ростом WHSV от 1,1 до 4,5 ч⁻¹. Низкие значения WHSV способствовали увеличению выхода метана, пропана и воды, что привело к снижению выхода продукта. Об уменьшении конверсии при увеличении скорости подачи сообщалось, во время deCO₂ свободных жирных кислот, полученных из масла канолы, на катализаторе Pd/C [132]. В другом случае сообщалось, что более высокие скорости подачи вызывают дезактивацию катализатора во время ГДО лауриновой кислоты на Pd/C катализаторе с использованием додекана в качестве растворителя [145].

## 1.3.2.7 Влияние типа растворителя

В нескольких работах проведены исследования по влиянию растворителя на процесс ГДО модельных соединений [71,134,139,145]. Деоксигенация метилстеарата в отсутствие растворителей показала, что на поверхности катализатора образуются макромолекулы вследствие протекания реакций этерификации между промежуточными соединениями [146]. Отмечается, что использование органических растворителей оказывает положительный эффект при изучении реакций ГДО жирных кислот, а также эфиров и альдегидов в инертной атмосфере, поскольку их применение усиливает активность и эффективность деоксигенации. Такими органическими растворителями являются декан, н-додекан, мезитилен и т.п. Декан и мезитилен проявляют более высокую активность деоксигенирования, чем н-додекан. Мезитилен, будучи сильно ненасыщенным по сравнению с н-додеканом, действует как акцептор  $H_2$ , а не как донор  $H_2$ . С другой стороны, н-декан, имеющий более низкую способность к дегидрированию, также демонстрировал более высокую скорость деоксигенации, чем н-додекан [134]. Высокие начальные скорости реакции и селективность по отношению к н-гептадекану наблюдались с додеканом в качестве растворителя по сравнению с мезитиленом во время жидкофазного deCO<sub>2</sub> этилстеарата на катализаторе Pd/C [71]. С другой стороны, мезитилен образует продукты с более высоким содержанием промежуточных соединений, таких как стеариновая кислота. Также отмечается быстрая дезактивация Pd/C при деоксигенации лауриновой кислоты, когда додекан используется в качестве растворителя [145]. Таким образом, использование растворителей с низкой температурой кипения, таких как мезитилен и декан увеличивает активность катализаторов в экспериментах по деоксигенации [71,145].

## 1.3.2.8 Влияние соотношения Н2/сырье

Еще одним характерным параметром, оказывающим влияние на протекание реакций гидрирования, деоксигенации и крекинга и на экономическую целесообразность процесса является соотношение водород:сырье.

Веzergianni и соавт. [147] исследовали влияние изменения соотношения H<sub>2</sub>/масло (543, 712 и 890 Hm<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>) на выход и состав жидкого продукта, образующегося при гидроочистке отработанного масла на NiMo-катализаторе. Авторы наблюдали максимальную конверсию сырья (72,9 %) при значении показателя 543 Hm<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>. Увеличение соотношения приводит к снижению конверсии из-за интенсификации реакций крекинга и гидрирования, которые конкурируют с реакциями гидродеоксигенации. В связи с чем, увеличение соотношения H<sub>2</sub>/масло от 543 до 890 Hm<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> снижает селективность по отношению образования углеводородов дизельной фракции от 96,8% до 95,1 %.

Сhen и соавт. [136] получили аналогичные результаты, варьируя мольное отношение  $H_2$ /масло от 3,75 до 30. Наибольшая конверсия (85,1 %) наблюдается при соотношении равном 15. Дальнейший рост соотношения приводит к снижению конверсии сырья.

В работе [46] варьировали соотношение  $H_2$ /масло от 500 до 1000 Нмл/мл для гидроочистки МЭЖК. Авторы наблюдали небольшое влияние на реакции изомеризации за счет изменения отношений  $H_2$ /масло. Тем не менее, произошло небольшое снижение выхода углеводородов  $C_{15-18}$ . Влияние изменения отношения водорода к маслу от 250 до 2000  $Hcm^3$ /см³ для гидроочистки пальмового масла было изучено Srifa et al. [14]. Авторы наблюдали разделение продукта на два слоя при комнатной температуре при соотношении 250  $Hcm^3$ /см³. Верхняя жидкая фаза была углеводородами, а твердая нижняя фаза - жирными кислотами, которые вызваны недостатком водорода. Наибольший выход продуктов наблюдался в диапазоне  $1000-1500~Hcm^3$ /см³  $H_2$ /масло, что говорит о том, что содержание водорода должно быть в 3-5 раз больше. Авторы также отметили, что увеличение отношения водорода к маслу усиливает реакции метанирования и способствует образованию более высоких количеств метана, тем самым снижая соотношения CO и  $CO_2$ . Выход олигомеризованного продукта снизился с 27 % до 7 %, а выход фракции  $C_{15-18}$  увеличился с 50 % до 80 % с ростом отношения водорода к маслу от

500 до 2000 Нл/л [129]. При соотношении Н<sub>2</sub>/сырье ниже 500 Нл/л образование олигомеров увеличивалось, но при объемной скорости менее 6 ч<sup>-1</sup> выход этих продуктов уменьшался. При соотношении Н<sub>2</sub>/сырья более 1500 Нл/л объемная скорость не влияла на выход олигомеров. Авторы также отметили, что выход более легких углеводородов подавляется с увеличением отношения Н<sub>2</sub>/сырья из-за более высокой скорости гидрирования ненасыщенных промежуточных соединений. Результат противоречив по сравнению с результатами других исследователей, в связи с тем, что авторы используют более высокое значение LHSV по сравнению с другими работами, что может сократить время контакта, тем самым снижая возможность образования продуктов крекинга.

Нимкарде и соавт. [102] выполнили испытания по гидропереработке масла каранджи при 633 К с катализатором СоМо и NiMo и соотношением H<sub>2</sub>/масло 400, 500 и 600 (об/об). При увеличении соотношения H<sub>2</sub>/масло с 400 до 600 конверсия выросла с 58,3 % до 73,1 % (СоМо) и с 69,4 % до 82,6 % (NiMo). Авторы объясняют это увеличение присутствием избытка водорода для достижения конверсии триглицеридов. Оба катализатора приводят к снижению выхода, но катализатор на основе Ni является предпочтительным из-за более высокой конверсии и выхода.

Ван и соавт. [132] сообщили об уменьшении конверсии жирных кислот с увеличением молярного отношения  $H_2$ /кислота на катализаторе Pd/C. При более высоких молярных отношениях  $H_2$ /кислота увеличивается выход и селективность основного продукта - н-гептадекана. Кроме того, более высокое молярное отношение позволяет увеличивать массовые скорости подачи сырья без потери выхода продуктов. Следовательно, можно сделать вывод, что для достижения максимального выхода продукта и селективности в экспериментах по деоксигенации необходимо использовать оптимальное мольное соотношение  $H_2$ /сырье, определяемое для каждой системы индивидуально. Стоит учитывать, что увеличение температур реакции требует более высоких соотношении, чтобы уменьшить вклад реакций крекинга.

## 1.4 Промышленные технологии получения биотоплива

Во многих странах в последние 20 лет интенсивно разрабатываются технологии переработки масложирового сырья (растительные масла, животные жиры) с получением углеводородных биотоплив, состав которых близок к составу топлива, полученного переработкой нефтяного сырья. Наиболее эффективной технологией производства

возобновляемого реактивного и дизельного топлива считается каталитическая гидропереработка растительных масел.

Такие гидропроцессы, как гидроочистка и гидрокрекинг, в целом являются хорошо изученными и успешно коммерчески реализованными процессами в нефтепереработке. На нефтеперерабатывающих заводах их эффективно применяют для удаления гетероатомов (серы, азота и кислорода) из сырья или для расщепления длинных углеводородов на более короткие.

Процесс гидроочистки для производства биотоплива применяется не так давно, но уже хорошо известен. В мире существует порядка 30 коммерческих проектов, и шесть компаний, предлагающих процесс гидроочистки для производства биотоплива в качестве лицензии (Таблица 2). Бразильская нефтяная компания Petrobras разработала собственный процесс, называемый H-BIO, но на данный момент неизвестно, доступен ли он для лицензии третьим сторонам.

Существует несколько подходов к производству биотоплива путем переработки возобновляемой биомассы. Первый – переработка исключительно сырья растительного происхождения. Такой подход используют компании Neste Oil и ENI, а также два американских производителя, Renewable Energy Group и Valero. На их промышленных заводах для производства биотоплива применяется исключительно растительное сырье. Другой способ заключается в совместной переработке растительного сырья и нефтяных фракций. Пять нефтеперерабатывающих заводов - испанская CEPSA, португальская Galp, ирландская IrvingOil, шведская PREEM и испанская Repsol - это обычные нефтеперерабатывающие заводы, которые совместно перерабатывают нефтяные фракции совместно с сырьем растительного происхождения в соотношении примерно 70:30 по массе. Известно, что и другие переработчики изучают эту возможность: Naftna Industrija Srbije в Нови-Саде, Сербия, ÖMV и PKNOrlen. Они используют применяемые в нефтепереработке технологии и катализаторы гидроочистки/гидрокрекинга, которые были модифицированы условий переработки Необходимость ДЛЯ смесевого сырья. модифицирования существующих технологий гидропереработки обусловлена присутствием большого количества кислородсодержащих соединений в сырье. PREEM, как известно, применил процесс Hydroflex от Haldor Topsoe для своих модификаций. Считается, что Total использовал процесс VEGAN от Axens/IFP (Institut Français du Petrole).

Таблица 2 – Промышленные процессы гидроочистки/гидрокрекинга для получения биотоплива [148].

Владелец	Страна/	Процесс	Лицензиар	Сырье
Влиделед	Производительность,	Продосс	Jingenshap	Сыры
	тыс. т/год			
Alt Air Fuels	США / 130	Гидрокрекинг	UOP	Животный жир
		(UOP		
		RenewableJet		
		FuelProcess <sup>TM</sup> )		
Eni	Италия / 1080	Гидроочистка	UOP/Eni	Отработанные
		(Ecofining <sup>TM</sup> )		масла и жиры
Irving Oil	Ирландия / 46	Гидрирование,	ConocoPhilli	Соевое масло
		совместная	ps	
		переработка		
Neste Oil	Финляндия / 380	Гидроочистка	Neste-Jacobs	Масла и жиры
	Нидерланды / 1000	(NexBTL <sup>TM</sup> )		(80% сырья – отработанныеж
	Сингапур / 1000			иры и масла)
PREEM	Швеция / 300	Гидрирование,	Haldor-	Талловое
		совместная	Topsoe	масло,
		переработка		триглицериды
		(Hydroflex)		
Renewable	США / 270	Гидроочистка	Syntroleum	Свободные
Energy Group				жирные
				кислоты,
				животный жир
Hitachi Zosen	Япония / 1	Гидроочистка	Nippon Oil	Масла и жиры
			or Hitachi	
			Zosen	
Total	Франция / 650	Гидроочистка	Axens/IFP	Масла и жиры
		(Vegan)		_
BSBios	Бразилия / 460	Гидроочистка(Н-	Petrobras	Масла и жиры,
		Bio)		метиловые
				эфиры жирных
				кислот
	1			

Также существуют некоторые проекты, использующие жирные кислоты в качестве сырья. Чаще всего жирные кислоты обычно смешиваются с масложировым сырьем, но в некоторых случаях исходным сырьем являются исключительно жирные кислоты:

- PFAD (дистиллят жирных кислот пальмового масла) сырое пальмовое масло содержит фракцию жирных кислот, которая обычно удаляется дистилляцией и продается отдельно.
- Талловое масло побочный продукт варки целлюлозы, представляющий собой смесь жирных кислот.

Известно, что только один производитель проводит гидропереработку, используя в качестве сырья только сырые жирные кислоты: UPM, лесоперерабатывающая компания на своем заводе в Лаппеенранте, Финляндия. По сообщениям, компания PREEM на своем нефтеперерабатывающем заводе в Гетеборге, Швеция, работало только на талловом масле, когда оно начало свою деятельность, но в данный момент перешло на триглицериды. Другие производители используют некоторую долю жирных кислот вместе с маслами, часто в виде кислотно-масляных смесей. Эти смеси, как правило, дешевле, не используются в пищевых целях и иногда классифицируются как отходы.

Принципиальным недостатком описанных выше способов получения компонентов моторных топлив с улучшенными низкотемпературными свойствами из масложирового сырья, является их двухстадийность, что требует последовательного применения двух катализаторов различной природы, имеющих разные условия эксплуатации. В большей части таких процессов для гидродеоксигенации масложирового сырья используются традиционные катализаторы гидроочистки, в некоторых случаях сырье дополнительно подвергаться предварительному гидрированию или гидроочистке для удаления примесей, которые могут привести к дезактивации катализаторов [149]. В качестве продуктов гидродеоксигенации на катализаторах гидроочистки получают смеси углеводородов С<sub>15</sub>-С<sub>18</sub> с высоким содержанием н-алканов, главный недостаток которых – высокие температуры застывания, что делает невозможным их использованиев качестве компонентов зимних дизельных топлив [130]. Для улучшения низкотемпературных характеристик такие компоненты дополнительно подвергают изомеризационной депарафинизации на цеолитсодержащих катализаторах [150-152]. Однако, состав катализаторов и особенности их использования в процессах переработки масложирового сырья являются предметом «know-how» компаний разработчиков и в открытой литературе не описаны. Более привлекательными являются процессы гидропереработки растительных масел, позволяющие в одну стадию получать топливные компоненты моторных топлив с

характеристиками, позволяющими применять их непосредственно в двигателях внутреннего сгорания без дополнительного переоборудования последних.

Попытки реализации одностадийной схемы переработки возобновляемого сырья с целью получения углеводородного биотоплива с улучшенными низкотемпературными свойствами предпринимались в работах [44,141,153,154]. В качестве носителей для катализаторов одностадийной переработки рассматривались системы на основе цеолитсодержащих систем типа ZSM, SAPO-11, SAPO-31 [44,141,154,155] и алюмосиликатов [46,156] используемые в качестве носителей для катализаторов селективной изомеризации н-алканов, а также смесей оксида алюминия с SBA-15 [157,158] и В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> [93,159].

В работе [160] при тестировании на стабильность катализатора 7 мас.% Ni/SAPO-11 в ГДО пальмового масла в течение 35 ч при 633 K, давлении  $H_2$  4,0 МПа и LHSV = 1,0 ч<sup>-1</sup> не наблюдалось явного снижения выхода жидкого углеводородного продукта (~58 мас.%), и селективности по отношению к изомерам (52 %) после 5-7 ч «приработки» катализатора.

Признаки дезактивации не обнаружены и для сульфидированных NiMo-катализаторов в работе [157] после 5 часов в деоксигенации метилстеарата при 300-375 °C, давлении водорода 3 МПа, LHSV равной 10 ч<sup>-1</sup> и отношении H<sub>2</sub>/сырье 600 (об/об). Преимущественное содержание Бренстедовских кислотных центров слабой и средней силы в составе носителей Al-SBA-15 и SAPO-11 способствует интенсивному протеканию реакций изомеризации с образованием 5-50 % изо-C<sub>17-18</sub>, среди которых содержание монозамещенных изомеров в 2-9 раз превышает содержание ди- и тризамещенных. Общая кислотность катализаторов на данных носителях существенно превышает кислотность Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что приводит к протеканию побочных реакций крекинга разветвленных алканов с выходом более короткоцепочечных алканов 10-44 мас.%.

Кихтянин и соавт. исследовали возможность использования катализатора Pd/SAPO-31 для одностадийной конверсии подсолнечного масла при  $T=330-350~{}^{\circ}\mathrm{C}$ , давлении 2,0 МПа и WHSV = 0,9-1,2 ч<sup>-1</sup> [166]. В условиях процесса катализатор обеспечивает  $\sim 100~{}^{\circ}\mathrm{C}$  степень конверсии масла с содержанием фракции  $C_{17}$ - $C_{18}$  в углеводородном продукте 75-80 мас.%. При оптимальных условиях реакции соотношение i- $(C_{17}+C_{18})$ /п- $(C_{17}+C_{18})$  может превышать 10. По мере увеличения времени реакции содержание изомеров уменьшается до  $\sim 0$ , а скорость снижения определяется условиями реакции. Изучение физико-химических свойств образцов показало, что после процедуры регенерации отработанных катализаторов на воздухе при 450 °C адсорбционные и кислотные свойства отработанного катализатора Pd/SAPO-31 практически полностью

соответствуют показателям для исходного образца. Тем не менее, дисперсность Pd уменьшается с 50 % до 11 % за время процесса, что может быть основной причиной дезактивации катализатора. Низкая дисперсность Pd не только снижает активность бифункционального катализатора в изомеризации углеводородов, но также может приводить к неполной конверсии промежуточных кислородсодержащих продуктов, которые блокируют кислотные центры SAPO-31. Похожие результаты описаны в работе [161].

Экологически чистый продукт, содержащий 20 % изомеров, получен при переработке рапсового масла при температуре 300 °C, давлении водорода 6,0 МПа, массовом соотношении водород/сырье = 1200 : 1 и массовой скорости подачи сырья 1,0 ч<sup>-1</sup> на катализаторе Pt-Pd/Al-HMS [156]. При этом в работе не уточняется время проведения эксперимента и стабильность работы катализатора.

Одностадийный гидрокрекинг подсолнечного масла на Pt катализаторах, нанесенных на модифицированный добавкой 20 мас.% оксида бора  $Al_2O_3$ , позволяет получить углеводородный продукт с выходом дизельной фракции до 75,1 мас.%, содержащей 84,6 % изо-алканов. Активность катализатора монотонно снижается в течение 20 часов, выражающаяся в уменьшении содержания изомеров до значений 76,1 % [162].

В настоящее время в России отсутствует производство топлива из возобновляемого сырья в промышленных масштабах, но оно может быть реализовано в случае разработки катализатора, позволяющего в одну стадию получать топливные компоненты дизельных топлив необходимого фракционного состава и с заданными температурами помутнения и застывания. Для организации одностадийного получения низкозастывающих компонентов дизельных топлив из масложирового сырья очевидно необходим бифункциональный катализатор, который наряду с эффективным и стабильным удалением кислорода из триглицеридов и производных от них продуктов, должен обладать кислотными свойствами, необходимые для протекания реакций изомеризации.

Разработка бифункциональных катализаторов должна основываться на данных о влиянии состава активного компонента катализаторов на активность и селективность превращения триглицеридов жирных кислот; а также о влиянии состава носителя на каталитические свойства бифункциональных катализаторов, отличающихся природой гидрирующего компонента, в совместных реакциях гидродеоксигенации и изомеризации масложирового сырья. Выбор носителя катализатора имеет особое значение, потому что он выступает не только как подложка для активного компонента, но и сам может принимать участие в реакциях деоксигенации, а также вторичных реакциях изомеризации

и крекинга. Кроме того, носитель играет важную роль в диспергировании активных фаз катализаторов. Следовательно, выбор носителя является одним из ключевых факторов для определения активности и селективности по углеводородам при исследовании различных нанесенных катализаторов. С другой стороны, в силу специфики химического состава биомассы, открытым остается вопрос о сроке службы катализаторов применяемых для переработки возобновляемого растительного сырья. Именно стабильность каталитических систем является ключевым фактором, ограничивающим применимость растительного сырья для производства топлив в условиях действующих промышленных условий.

## 1.5 Анион-модифицированный оксид алюминия: свойства и применение

Модифицирование оксидов металлов анионами металлов или неметаллов приводит к увеличению концентрации и силы кислотных центров, позволяя эффективно применять их в качестве носителей для катализаторов в кислотно-контролируемых реакциях.

Различными физико-химическими методами было установлено, что анионмодифицированные оксидыметаллов содержат Бренстедовские и Льюисовские кислотные центры. При этом соотношение кислотных центров по типу и силе для получаемых материалов зависит как от природы модифицирующего аниона и его количества, так и от способа получения и условий термообработки.

Анион-модифицированные оксиды металлов исследованы в качестве катализаторов и носителей для катализаторов в реакциях дегидратации спиртов [163–165], изомеризации олефинов [166], диспропорционирования толуола [164], бекмановской перегруппировки [167], неполного окисления этана [168], гидроизомеризации модельных смесей гептанбензол [169] и бензолсодержащих фракций риформата [170–172], метатезиса [173,174], гидроочистки [175,176], гидрирования циклогексена [177], олигомеризации этилена [173,178], а также гидродеоксигенации модельных соединений [83,179,180], растительных масел [159,181] и отходов пищевой промышленности [93].

Јапатреlli и соавт. обнаружили, что каталитическая активность и активность по пути прямой гидродеоксигенации Pt катализаторов в реакции деоксигенации жирных кислот значительно возрастает при промотировании их добавками  $WO_x$ . Носитель ( $SiO_2$ - $Al_2O_3$ ,  $Al_$ 

Pt нанесенных катализаторов промотированных  $WO_x$ значительно выше непромотированных и располагается в следующем порядке: 4Pt-8WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>(100 мол.%) >  $4Pt-8WO_x/AlPO_4-5$  (93 мол.%) >  $4Pt-8WO_x/Al_2O_3(86$  мол.%) >  $4Pt-8WO_x/SA$  (82 мол.%) после 5 ч испытаний в процессе гидродеоксигенации олеиновой кислоты (ОК) при 260 °C и давлении H<sub>2</sub> 20 бар. Независимо от носителя, промотированные Pt катализаторы показали значительно более высокую селективность по отношению к углеводородам С18 (71-91 %), чем к  $C_{17}$  (8,2-21,8 %). Авторы обнаружили, что катализаторы с массовым соотношением Рt: W равным 1:2 являются наиболее активными, обеспечивая 100% степень превращения и деоксигенации ОК при 320 °C и давлении H<sub>2</sub> 20 бар. В отсутствие WO<sub>x</sub>, кислотные центры Льюиса на носителе активируют ОК через группу C=O и Pt способствует расщеплению связи С-С и образованию С<sub>17</sub> углеводородов – продуктов реакций deCO<sub>x</sub>. Авторы не исключают возможности образования C<sub>17</sub> углеводородов в результате термического разложения кислоты или промежуточных продуктов ее превращения. Для катализатора 4Pt-8WO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> увеличение температуры реакции от 260 до 320 °C, давления водорода от 0 до 20 бар и времени реакции от 0,5 до 5 ч увеличивает степень превращения и полноту деоксигенации кислоты, а также приводит к росту доли углеводородов  $C_{18}$  в продуктах. Данный катализатор проявляет высокую активность независимо от типа используемого модельного соединения. Авторы отмечают, что система 4Pt-8WO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является достаточно стабильной, обеспечивая 100% конверсию ОК после 5 циклов испытаний при 320 °C и давлении H<sub>2</sub> 25 бар с регенераций катализатора между циклами.

Этой же группой авторов исследовано влияние других оксидов металлов на конверсию и направления превращения ОК. Промотирующий эффект оксидов металлов ( $MeO_x/Al_2O_3$ ) уменьшался в следующем порядке:  $MoO_x > ReO_x > WO_x > SnO_x$ , а селективность образования продуктов реакции прямой гидродеоксигенации коррелировала со степенью восстановления оксида металла. Зависимости конверсии и селективности от температуры, давления, времени и количества катализатора для системы промотированной  $MoO_x$  аналогичны, как и для систем промотированных  $WO_x$ .

Твердокислотный носитель состава  $B_2O_3$ - $Al_2O_3$ , содержащий 15 мас.%  $B_2O_3$ , использовался для гидродеоксигенации низкокачественных отработанных масел [93]. Носитель ускоряет образование изопарафинов и приводит к образованию продуктов с улучшенными низкотемпературными свойствами. Более высокие температуры 300-350 °C при давлении 7 МПа и времени реакции 3 ч способствуют более стабильной работе катализаторов и обогащению продуктов изопарафинами (выход 7,5 %) при полном

отсутствии кислородсодержащих соединений. Отмечается, чтокомпонентный состав сырья не оказывает влияния на активность катализаторов в гидродеоксигенации.

Анион-модифицированный оксид алюминия, содержащий 20 мас.% В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>, эффективно использовался в качестве носителя для катализаторов гидрокрекинга подсолнечного масла при температурах 350-400 °C, давлении 4,0 МПа, массовой скорости подачи сырья 1,0 и 5,0 ч<sup>-1</sup>, объемном соотношении водород : сырье, равном 1400 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> [181,182]. Удаление кислорода из масла на Pt и Pd катализаторах протекает с преобладанием реакций deCO<sub>x</sub> с выходом углеводородов дизельной фракции 63,7-54,2 мас.%. Стабильность системы 0,5Pt/BA-20 при температуре 400 °C, давлении 4,0 МПа и массовой скорости подачи сырья 1,0 ч<sup>-1</sup> составляет не менее 20 часов и сопровождается выходом дизельной фракции не менее 82,0 мас.% с содержанием изоалканов не менее 76,1 мас.%. Добавка 20 мас.% В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> в состав ZrO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> увеличивает преимущественно долю кислотных центров средней силы и способствует образованию на поверхности носителей кислотных центров Бренстеда, отсутствующих на немодифицированных носителях. Основными направлениями превращения кислородсодержащего сырья для боратсодержащих Pt-катализаторов являются реакции гидродекарбонилирования и гидрирования-дегидратации.

Скорость дегидратации 2-бутанола (на атом W) растет с увеличением поверхностной плотности WO<sub>x</sub> и достигает максимальных значений при поверхностных плотностях  $WO_x$  (9-10 W нм<sup>-2</sup>), аналогичных тем, которые требуются для двумерных поливольфраматов, что также было обнаружено для систем WO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub>. Селективное титрование кислотныхцентров Бренстеда стерически затрудненным 2,6-ди-третбутилпиридином во время реакции дегидратации 2-бутанола показало, что эта реакция происходит преимущественно на Бренстедовских кислотных центрах для  $WO_x$ , нанесенных на  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  и  $SnO_2$ . Временные кислотные центры,состоящие из кислых частиц  $H^{\delta+}(WO_3)_n^{\delta-}$  обычно образуются из нейтральных предшественников  $WO_x$ на всех носителях. Образование *in situ* этих активных центров подчеркивается температурной зависимостью плотности кислотных центров Бренстеда. В результате электронной изоляции кластеров WO<sub>x</sub> на более изолирующих и невосстанавливаемых носителях (например,  $Al_2O_3$ ) и восстановленные центры, и кислотные центры Бренстеда более распространены на носителях на основе ZrO<sub>2</sub>. Региоселективность дегидратации на Бренстедовских кислотных центрах сильно зависит от носителя, причем более электроположительные катионы носителя приводят к более сильным взаимодействиям между а-водородами в реагентах и атомами кислорода в решетке, благоприятствуя

стерически затрудненным переходным состояниям, необходимых для формирования цисизомеров [165].

Исследования олигомеризации олефинов  $C_2$ — $C_4$  термодесорбционным методом [183] показали увеличение выхода димеров изобутилена для изученных катализаторов в следующем порядке:  $\gamma$ - $A1_2O_3 < WO_3 < 2$  мас.%  $WO_3$ – $A1_2O_3 < 15$  мас.%  $MoO_3$ – $A1_2O_3$ . Отсутствие активности катализаторов в олигомеризации этилена и пропилена является результатом низкой адсорбции этих олефинов. Продукты десорбции содержат углеводороды с более низкой молекулярной массой, чем адсорбированные соединения, а также CO и  $CO_2$ , что указывает на протекание реакций крекинга и реакций высокомолекулярных продуктов олигомеризации с катализатором. Авторами [184] показано, что катализаторы  $WO_3$ - $A1_2O_3$  (от 4 до 32 %  $WO_3$ ) проявляют максимальную активность в олигомеризации изобутилена при содержании оксида вольфрама 32% и активации в токе воздуха при 600-800 °C. Максимальный выход продуктов олигомеризации — 75 % наблюдался при температуре реакции 150 °C, объемной скорости изобутилена 1000  $\mathbf{q}^{-1}$  и давлении 0,1 МПа.

В работах [169–172] изучалось влияние состава анион-модифицированного оксида алюминия. приготовленного смешением пептизированного псевдобемита предшественниками кислотой, метавольфраматом (твердой ортоборной И гептамолибдатом амммония и ортофосфорной кислотой), на активность Pt катализаторов (0,3 мас.% Рt) в реакциях гидроизомеризации модельных смесей гептан (80 мас.%) бензол (20 мас.%) и бензолсодержащих фракций риформата при давлении 1,5-3,0 МПа, температурах 300-375 °C, массовой скорости подачи смеси н-гептан-бензол 0,5-3,0 ч<sup>-1</sup> и мольном соотношении  $H_2$ : сырье равном 5. Общая кислотность носителей, оцененная по данным метода ТПД аммиака, при одинаковых содержаниях модификаторов возрастает в WO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><MoO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Наибольшую активность реакциях изомеризации гептана И циклогексана тонкивкодп катализаторы, модифицированные добавками B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и WO<sub>3</sub>, обеспечивая близкую к равновесной степень превращения бензола в условиях процесса с суммарным выходом метилциклопентана и изомеров  $C_7$  56 и 73 мас.% соответственно. Авторы отмечают, что добавка  $B_2O_3$  к оксиду алюминия приводит к появлению Бренстедовских кислотных центров, а с ростом содержания модификатора происходит переход от кислотно-основного характера поверхности к кислотному.

Испытания на стабильность в процессе гидроизомеризации бензолсодержащей фракции риформата при температуре 325 °C, давлении 2 МПа и массовой скорости подачи сырья 2  $^{-1}$  показали, что катализаторы содержащие 27,5 мас.%  $B_2O_3$  или 25,3 мас.%  $WO_3$ 

обеспечивают полное гидрирование бензола с выходом углеводородов  $C_{5+}$  более 98,4 мас.% в течение не менее 100 часов, изменяя октановое число продукта на 1-1,5 пункта [172].

Борат- и вольфраматмодифицированные Рt катализаторы не уступают по своим каталитическим характеристикам системам на основе цеолитсодержащих носителей и сульфатированного диоксида циркония в реакциях гидроизомеризации модельной смеси гептан-бензол и гидроизодепарафинизации декана и продуктов гидродеоксигенации подсолнечного масла. В работах [185-187] кислотность данных носителей и ее связь с результатами каталитических испытаний оценивали по данным метода спектроскопии ЭПР с использованием в качестве молекул зондов 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила (ТЕМПО), антрацена и перилена. Для серии исследованных образцов обнаружена тенденция по изменению типа поверхностных кислотных центров: при увеличении содержания оксида бора количество БКЦ растет, а число ЛКЦ уменьшается. Нанесение 0,3 мас. % Рт на исследованные боратсодержащие системы не приводит к значимым изменениям в их кислотных свойствах. Полученные корреляции активности катализаторов с концентрацией БКЦ, определённой как количество катион-радикалов молекул зондов, подтверждают непосредственное влияние БКЦ на степень превращения бутенов и выходов продуктов олигомеризации, а также селективность образования продуктов изомеризации (МЦП и изогептанов) в реакции гидроизомеризации модельной смеси гептан-бензол. На основе обобщенных данных выдвинуто предположение, что метод может применяться в качестве экспресс-оценки активности систем на основе оксида алюминия в условиях кислотно-контролируемых реакций.

Эти результаты согласуются с данными других исследований [166,188–192], в которых добавление оксида бора к оксиду алюминия приводит к уменьшению числа основных и Льюисовских кислотных центров на поверхности оксида алюминия.

В зависимости от способа получения боратсодержащего оксида алюминия и типа исследуемой реакции максимальную каталитическую активность проявляют системы, содержащие как 4,5-5 мас.%  $B_2O_3$ , так и 20-30 мас.%  $B_2O_3$  и прокаленные при 500-600 °C. К преимуществам системы  $B_2O_3$ - $Al_2O_3$  по сравнению с другими анион-содержащими оксидами алюминия относится низкая стоимость, простота получения и высокая стабильность, благодаря которой данный материал можно применять в промышленных процессах с окислительной регенерацией катализатора.

## 1.6 Применение ЭПР-спектроскопии для исследования кислотных свойств и поверхности катализаторов

Одним из современных методов изучения полифункциональных катализаторов является спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), которую можно эффективно применять как в исследовании материалов, содержащих парамагнитные центры, в том числе углеродных и углерод-металлоксидных систем [193,194], так и для охарактеризования систем на основании данных, полученных при обработке исследуемых объектов растворами молекул-зондов. Данный метод обладает высокой чувствительностью, а также возможностью широкого выбора различных зондов, отличающихся химической природой и позволяющих селективно определять природу центров на поверхности образцов.

Использование метода ЭПР в его классическом исполнении позволяет изучать структуру углеродных отложений на отработанных катализаторах и сопоставить результаты исследования с данными классического подхода изучения дезактивированных катализаторов – термогравиметрического анализа. Известны работы [195–197], в которых предпринимались попытки использования теоретической базы ЭПР-спектроскопии углеродных материалов в изучении свойств закоксованных гетерогенных катализаторов в комплексе другими методами исследования (термическими, кинетическими и т.д.). Однако количество подобных исследований невелико, и глубокого развития это направление не получило. Комбинирование классических методик и подходов, основанных на применении молекул-зондов, позволяет расширить возможности исходного/отработанного/регенерированного исследования катализатора для установления механизмов каталитического действия и процессов дезактивации.

#### Заключение к литературному обзору

В существующих на данный момент процессах гидропереработки масложирового сырья в компонены дизельных топлив используются сульфидные катализаторы, аналогичные катализаторам гидроочистки нефтяных фракций. Продукты деоксигенации – углеводородные смеси, состоящие преимущественно из н-алканов, характеризуются низким содержанием серосодержащих соединений и ПАУ, и высоким цетановым индексом, однако имеют плохие низкотемпературные свойства.

Из литературы известны бифункциональные системы, прежде всего на основе цеолитов, позволяющие получать из масложирового сырья углеводородные продукты с

высоким содержанием изоалканов. Разработка бифункциональных катализаторов должна основываться на данных о влиянии состава активного компонента катализаторов на активность и селективность превращения триглицеридов жирных кислот; а также о влиянии состава носителя на каталитические свойства бифункциональных катализаторов, природой гидрирующего компонента, в совместных отличающихся гидродеоксигенации и изомеризации масложирового сырья. Выбор носителя катализатора имеет большое значение, поскольку не только отвечает за формирование определенного состояния активного компонента, но и сам может принимать участие в реакциях деоксигенации, а также реакциях изомеризации и крекинга образующихся углеводородов. Кроме того, носитель играет важную роль в диспергировании активных фаз катализаторов. Следовательно, выбор носителя является одним из ключевых факторов для определения активности и селективности по углеводородам при исследовании различных нанесенных катализаторов. С другой стороны, в силу специфики химического состава биомассы, открытым остается вопрос о сроке службы катализаторов применяемых для переработки возобновляемого растительного сырья. Именно стабильность каталитических систем является ключевым фактором, ограничивающим применимость растительного сырья для производства топлив в условиях действующих промышленных условий.

Одним из эффективных способов управления соотношением кислотных и гидродегидрогенизационных свойств бифункциональных катализаторов является анионное
модифицирование носителя, например, с использование борной, вольфрамовой,
фосфорной, молибденовой кислот, или их солей. Преимуществом таких систем является
возможность варьирования их текстурных характеристик и кислотных свойств в широком
диапазоне значений путем изменения содержания оксида модификатора. Простота синтеза
в совокупности с высокой активностью данных систем в кислотно-контролируемых
реакциях позволяют рассматривать их в качестве перспективных носителей для
катализаторов в процессе гидропереработки масложирового сырья.

#### ГЛАВА 2

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

## 2.1 Материалы и реактивы для приготовления катализаторов и исследования их каталитических свойств

Для синтеза носителей в качестве исходных реагентов использовались:

- псевдобемит с влажностью  $\sim$  74-79 мас.% (ЗАО «Промышленные катализаторы», г. Рязань);
  - кристаллическая H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> («х.ч.», OOO «Омскреактив»);
  - метавольфрамат аммония  $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40}$ ·  $H_2O$  («ч.д.а», Fluka);
  - парамолибдат аммония (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>· 4H<sub>2</sub>O («ч.д.а», Fluka);
  - ортофосфорная кислота H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> («о.с.ч.», Вектон).

Для синтеза катализаторов в качестве исходных реагентов использовались:

- лимонная кислота (ГОСТ 908-04, Реахим);
- парамолибдат аммония (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>· 4H<sub>2</sub>O («ч.д.а», Fluka);
- ацетат никеля  $Ni(CH_3COO)_2$ ·  $4H_2O$  («х.ч.», Peaxим);
- гексахлороплатиновая (IV) кислота  $H_2PtCl_6$ ·  $6H_2O$  (> 99 %, OAO «Красцветмет»);

Для тестирования каталитических свойств использовали следующие вещества:

- диметилдисульфид (не менее 99 мас.%, Acros Organics, США);
- гидроочищенная бензиновая фракция с установки гидроочистки (ПАО Газпромнефть);
- масло подсолнечное рафинированное дезодорированное (ООО «МЭЗ Юг Руси»,
   г. Ростов-на-Дону).

Для проведения каталитических испытаний, хроматографического анализа и работы анализаторов использовали следующие газы:

- водород технический сжатый (марка Б, ГОСТ 3022-80);
- аргон газообразный высокой чистоты (ГОСТ 10157-79);
- гелий газообразный высокой чистоты (марка 60, ТУ-0271-001-45905715-02);
- воздух технический.

## 2.2 Приготовление носителей

Приготовление носителей заключалось в смешении предварительно гомогенизированной суспензии псевдобемита с водными растворами соответствующих предшественников модификаторов и их последующей термической обработке. Вначале

лепешку псевдобемита с влажностью  $\sim 74\text{-}79$  мас.% растворяли в воде до состояния жидкой пасты, а затем пропускали через гомогенизатор для получения однородной суспензии. Далее суспензию при постоянном перемешивании обрабатывали водным раствором соответствующего предшественника модификатора и упаривали получившуюся смесь при температуре 80-90 °C до полного удаления свободной воды. Затем проводили сушку образцов при 120 °C в течение 16 часов и прокаливание в муфельной печи при соответствующей температуре. Выбор температуры и времени прокаливания осуществлялся исходя из литературных данных. Прокаливание образцов  $\text{МоO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{MoA})$  и  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  (BA) вели при 500 °C и 550 °C в течение 4 и 16 часов, соответственно. Системы  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$  (PA) и  $\text{WO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  (WA) подвергали температурной обработке при 600 и 750 °C в течение 5 и 4 часов, соответственно.

Готовые носители различного химического состава обозначили следующим образом: ВА-х, WA-х, MoA-х и PA-х, где x – номинальное содержание  $B_2O_3$ ,  $P_2O_5$ , MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, выраженное в мас. %. Образцы сравнения ВА-0 и WA-0 представляют собой чистые оксиды алюминия, прокаленные соответственно при температурах 550 °C и 750 °C и приготовленные аналогичным образом, но без добавления модификаторов.

## 2.3 Приготовление нанесенных бифункциональных анион-модифицированных катализаторов

Бифункциональные катализаторы для процесса гидродеоксигенации подсолнечного масла готовили методом пропитки по влагоемкости фракции носителей с размером частиц 0,2-0,5 мм водными растворами, содержащие рассчитанные количества предшественников активного компонента.

При приготовлении NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> образцов использовали два различных способа пропитки и получения сульфидной формы активных компонентов катализатора, что позволило исследовать влияние способа приготовления на каталитические свойства в процессе гидродеоксигенации подсолнечного масла. Первый способ заключался в последовательной пропитке по влагоемкости фракции носителя растворами солей предшественников Мо и Ni с термической обработкой при 550 °C в течение 4 часов после нанесения молибдена и при 500 °C в течение 3 часов после нанесения никеля.

При приготовлении NiMo-катализаторов вторым способом использовали пропиточные растворы, приготовленные растворением в дистиллированной воде при постоянном перемешивании и нагревании рассчитанного количества лимонной кислоты  $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$  ( $\Gamma$ OCT 908-04), парамолибдата аммония ( $NH_4$ ) $_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$  («ч.д.а.») и

ацетата никеля  $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$  («х.ч»). Все растворы готовили при повышенной температуре ( $\sim 60$  °C), готовый раствор подавали в сосуд, содержащий фракцию носителя. Влажный катализатор сушили в сушильном шкафу при температуре 110 °C в течение 8 часов, а затем при 220 °C в течение 2 часов. Концентрации никеля и молибдена в растворе подбирались таким образом, чтобы катализаторы после прокаливания при температуре 500 °C в течение 3 часов содержали приблизительно 4 мас.% Ni и 12,0 мас.% Мо.

Монометаллические Pt-катализаторы получали пропиткой по влагоемкости фракции носителей растворами гексахлороплатиновой (IV) кислоты ( $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ ). Содержание металла в приготовленных катализаторах после их сушки при  $120^{\circ}C$  в течение 12 часов и прокаливания при 500 °C в течение двух часов составляло 0.5 мас.%.

## 2.4 Исследование физико-химических свойств носителей и катализаторов

## 2.4.1 Определение химического состава образцов

Количественное содержание оксидов бора, молибдена и фосфора в исследуемых носителях, а также содержание гидрирующих компонентов в готовых катализаторах определяли методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) на спектрометре Varian 710-ES «Agilent Technologies». Условия разложения исследуемых образцов были выбраны исходя из их химического состава.

Навески образцов носителей и катализаторов на их основе массой около 0,1 г растворяли в кварцевых стаканах в 10 мл  $H_2SO_4$  ( $\sim 60$  %) при нагревании. При разложении катализаторов к растворам добавляли по 1 мл  $H_2O_2$  и концентрированной соляной кислоты, после чего кипятили около 30 мин для удаления избытка  $H_2O_2$  [198]. Полученные в ходе разложения образцов растворы переносили в мерные колбы вместимостью 50 мл и доводили объем до метки бидистиллированной водой.

Количественное содержание В, Р, Мо, Ni и Рt в исследуемых растворах определяли на спектрометре при следующих условиях измерения: мощность плазмы — 1,1 кВт, давление распылителя — 240 кПа, плазмообразующий поток аргона — 13,5 л/мин, аксиальный поток аргона — 1,5 л/мин, аналитические длины волн — 249,678 нм (В); 213,618 нм (Р); 284,824 нм (Мо); 221,647 нм (Ni); 214,424 нм (Pt). Стандартные растворы бора, фосфора, молибдена, никеля и платины для построения градуировочных зависимостей готовили путем разбавления соответствующих ГСО. За результат анализа принимали среднее арифметическоетрех параллельных определений.

Содержание оксида вольфрама в составе носителей серии WA-x определяли гравиметрическим методом. Взвешенную на аналитических весах навеску носителя  $(\sim 0.5000 \text{ г WO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3)$  переносили в химический стакан вместимостью 200-250 мл и приливали 100 мл разбавленной (1:1) Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Растворение проводили при нагревании до 80-90 °C в течение 12-14 часов. Не растворившийся в серной кислоте осадок (WO<sub>3</sub>) отделяли от раствора путем фильтрования через бумажный беззольный фильтр «синяя Промывание осадка на фильтре проводили небольшими дистиллированной воды, подкисленной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, общим объемом 100 мл. Влажный фильтр с осадком подсушивали перед помещением в тигель. Подсушенный фильтр с осадком осторожно складывали и переносили в тигель, масса которого предварительно доведена до постоянной в условиях прокаливания осадка. Фильтр с осадком в тигле прокаливали в муфельной печи при температуре 750 °C в течение 4 часов до получения постоянной массы тигля с гравиметрической формой. Для исключения возможного влияния примесей, параллельно проделывали «холостой» эксперимент с немодифицированным у-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в идентичных условиях. Определение потерь при прокаливании для всей серии носителей предварительно проводили в условиях прокаливания осадка и рассчитывали по формуле:

$$w_{\Pi\Pi\Pi} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100\%,\tag{1}$$

где  $m_1$  — масса навески носителя до прокаливания, г;  $m_2$  — масса навески носителя после прокаливания, г.

Содержание WO<sub>3</sub>в пробах рассчитывали по формуле:

$$w_{WO_3} = \frac{m_{WO_3}}{m_{\text{HaB.}} \cdot w_{\Pi\Pi\Pi}} \cdot 100\%, \tag{2}$$

где  $m_{WO_3}$  — масса осадка  $WO_3$  после прокаливания в тигле с учетом результата холостого опыта, г;  $m_{\rm hab.}$  — масса навески носителя, взятая для анализа, г.

За результат определения содержания WO<sub>3</sub> в исследуемых пробах принимали среднеарифметическое значение трех параллельных определений.

## 2.4.2 Низкотемпературная адсорбция азота

Текстурные характеристики носителей изучали методом низкотемпературной адсорбции азота на объемной вакуумной статической установке ASAP 2020 «Місготегітіся». Измерение изотерм адсорбции-десорбции азота проводили при температуре –195,7 °C (77 К) в диапазоне равновесных относительных давленийот 0,005 до 0,996. Перед проведением адсорбционных измерений образцы вакуумировали при

 $300^{\circ}$ С в течение 6 часов. Величину удельной площади поверхности ( $S_{yд}$ ) рассчитывали по методу БЭТ по изотерме адсорбции в интервале равновесных относительных значений паров азота 0,05-0,25. Значение адсорбционного объема пор ( $V_{nop}$ ) определяли по величине адсорбции азота при равновесном относительном давлении 0,990 или 0,996. Средний диаметр пор ( $D_{cp}$ ) оценивали по отношению  $4V_{nop}/S_{yд}$ . Погрешность метода составляла  $\pm$  10%.

## 2.4.3 Рентгенофазовый анализ

Фазовый состав носителей исследовали методом рентгенофазового анализа на порошковом дифрактометре D8 Advance («Вгикег») в монохроматическом Сика излучении ( $\lambda = 1,5418$  Å). Образцы сканировали при комнатной температуре в области углов 20 от 5 до 80 градусов с шагом сканирования  $0,1^{\circ}$  и временем накопления 7 с в каждой точке, напряжении 40 kV и токе накала 40 mA. Расшифровка полученных дифрактограмм проводилась в программном комплексе EVA («Вгикег») с использованием базы данных по порошковой дифракции ICDDPDF-2 2006 года. Обработка спектров выполнялась в программе TOPAS 3.0.50. Расчет средних размеров кристаллитов (D) проводили по области когерентного рассеяния (ОКР) с использованием уравнения Селякова-Шеррера [199].

## 2.4.4 Температурно-программируемая десорбция аммиака

Общую кислотность оценивали ПО данным методов температурнопрограммируемой десорбции аммиака (ТПД-NH<sub>3</sub>). Измерение общей кислотности носителей проводили на анализаторе AutoChem-2920 «Micromeritics» с детектором по теплопроводности. Для экспериментов использовали смесь 10 об.% аммиака с гелием. Скорость потока через реактор с образцом составляла 30 см<sup>3</sup>/мин. Перед экспериментом образцы предварительно восстанавливали в потоке 10 об. Не – 90 об. Аг (чистота 99,999 об. %) при 500 °C в течение 0,5 часа и затем охлаждали в токе гелия до температуры 100°С. Адсорбцию аммиака проводили при температуре 100°С в течение 1 часа. Слабосвязанный аммиак убирали продувкой гелия при температуре 100-150 °C в течение 1 часа. Десорбцию аммиака осуществляли в температурной области 100(150)-500 °C со скоростью нагрева 10 °C/мин. Для выхода спектра на базовую линию образец выдерживали при температуре 500 °C 1 час.

## 2.4.5 Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР)

Концентрацию кислотных центров Бренстеда для носителей и катализаторов оценивали по данным метода ЭПР-спектроскопии молекул-зондов с использованием перилена. ЭПР-измерения выполняли при температуре 25 °C на спектрометре Bruker EMXplus (Германия), работающем в X-диапазоне (~9,7 ГГц), с использованием резонатора ER 4105 DR при мощности микроволнового излучения 2,0 мВт счастотой модуляции 100 кГц и амплитудами модуляции 1-3 Гс. Количественный анализ проводили с использованием эталонов для ЭПР-спектроскопии на основе ультрадисперсного алмаза (УДА) с числом спинов  $1{,}44 \times 10^{16}$  и  $1{,}35 \times 10^{18}$ . Для точного определения g-факторов применяли маркер Bruker ER 4119HS-2100 с паспортным значением  $g = 1,9800 \pm 0,0006$ . Полученные ЭПР-спектры обрабатывали с применением программы WinEPR Processing, моделирование спектров проводили в программе WinEPR SimFonia. Перед началом спектроскопических исследований образцы (тивески ~20 мг) прокаливали на воздухе в кварцевых ампулах при 500 °C и далее помещали в эксикатор. В охлажденные до комнатной температуры ампулы с образцом добавляли 1,0 мл раствора перилена в гексане (0,001 моль/л), после чего осуществлялась продувка сухим азотом. Регистрации ЭПР спектров предшествовала выдержка обработанных зондом образцов в закрытых ампулах без доступа воздуха в течение 1 часа. В качестве зонда был использован перилен, который для проведения измерений предварительно растворяли в гексане.

ЭПР-спектры отработанных катализаторов записывали при 25 °C, используя навески (~30 мг), помещенные в кварцевые ампулы с внешним диаметром 5 мм после процедуры удаления остатков растительного масла и адсорбированных продуктов реакции с поверхности отработанных катализаторов последовательной промывкой на фильтре Шотта гексаном, толуолом и ацетоном, и последующей продувкой арогоном при 120 °C.

## 2.4.6 Термический анализ

Термический анализ исходных и дезактивированных образцов катализаторов проводили в области 20-750 °C на приборе STA-449C Jupiter ("Netzch", Германия). Измерения выполняли в потоке (35 мл/мин) смеси  $O_2$  (22  $\pm$  1 об.%) и Ar со скоростью нагрева образцов 10 °C/мин. Чувствительность термовесов – 0,1 мкг.

## 2.4.7 Температурно-программируемое восстановление

Температурно-программируемое восстановление (ТПВ) исследуемых образцов проводили на хемосорбционном анализаторе AutoChem II 2920 "Micromeritics" с детектором по теплопроводности. Образцы были предварительно прокалены при 500 °C в течение 2 часов. Для восстановления использовали калиброванную смесь 10 об.% Н<sub>2</sub> в аргоне. ТПВ проводили в температурной области 35-500 °C со скоростью нагрева измерительной ячейки с образцом 10 °C/мин. Скорость потока через реактор с образцом составляла 30 см<sup>3</sup> (STP)/мин.

## 2.4.8 Импульсная хемосорбция СО

Для определения дисперсности металлов использовали метод импульсной хемосорбции СО. Хемосорбцию проводили после температурно-программируемого восстановления при 500 °C и охлаждения образца в потоке инертного газа до комнатной температуры. Смесь 10 об.% СО–Не импульсами через равные промежутки времени подавалась в поток инертного газа-носителя. Объем калиброванной петли составлял 0,5 мл. В расчет дисперсности металла (Ме) заложено следующее стехиометрическое соотношение СО: Ме=1:1.

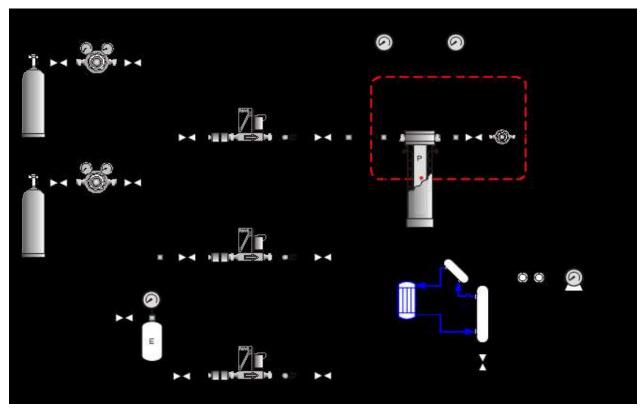
#### 2.4.9 Просвечивающая электронная микроскопия

Исследование структуры и морфологии образцов проводили с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEM 2100 "JEOL" (ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешение по кристаллической решетке 0,14 нм), оснащенного энергодисперсионным рентгеновским спектрометром INCA-250 "Oxford Instruments". Образцы предварительно растирали в агатовой ступке. Затем спиртовые суспензии порошков, полученных после растирания, подвергали ультразвуковому диспергированию с последующим осаждением на перфорированную углеродную пленку, закрепленную на медной сетке. Данные сетки помещали в колонну микроскопа и проводили исследования методом ПЭМ.

## 2.5 Исследование каталитических свойств бифункциональных катализаторов в процессе гидродеоксигенации подсолнечного масла

Исследование каталитических свойств образцов в процессе гидродеоксигенации подсолнечного масла проводили впроточном реакторе с неподвижным слоем катализатора. Установка для тестирования катализаторов в процессе гидродеоксигенации масложирового сырья (рис. 1) состоит из следующих блоков:

- Блок дозировки газов и жидкого сырья (БДГЖ);
- Система регулирования и контроля температуры (СРКТ);
- Реакторный блок (РБ);
- Узел разделения продуктов (УРП).



РДПС – регулятор давления «после себя»; РДДС – регулятор давления «до себя»; РРГ – регулятор расхода газа; РРЖ – регулятор расхода жидкости; Р – реактор; П – печь; М-1–М-3 – манометр; Е - емкость; ГЧ – газовый барабанный счетчик; Х – холодильник; С – сепаратор; ОК – обратный клапан; К-1–К-13 – кран запорный.

Рисунок 1-Схема лабораторной установки для тестирования катализаторов в процессе гидродеоксигенации масложирового сырья. Блок дозировки газов и жидкого сырья состоит из емкостей для газов (аргон и водород) и жидкого сырья (Е), запорных кранов К-1–11, манометра (М-1), регуляторов давления после себя для водорода и аргона (РДПС-1;РДПС-2), регуляторов расходаводорода (РРГ-1), аргона (РРГ-2) и жидкого сырья (РРЖ), подключенных к цифровой системе индикации, управления и питания (СУ) (на схеме не указана), обратных клапанов (ОК). Блок предназначен для хранения, подготовки, очистки и стабильной дозировки газов и жидкого сырья на смешение в реакторный блок.

Система регулирования и контроля температуры (на схеме не указана) состоит из регуляторов и измерителей температуры. Система предназначена для тщательного контроля и регулировки температуры в реакторном блоке.

Реакторный блок состоит из реактора (Р), печи (П), термошкафа, манометров на входе (М-2) в реактор и на выходе (М-3) из него, регулятора давления до себя (РДДС) и запорного крана (К-12). Реакторный блок предназначен для проведения испытаний катализаторов в широких интервалах загрузок катализатора, температур, давлений, объемных скоростей подачи сырья и циркуляций водорода. РДДСпредназначен для поддержания в технологическом оборудовании заданных значений давления, обеспечения плавного выхода продуктов реакции из зоны высокого давления в зону разделения, работающую при давлении, близком к атмосферному.

Узел разделения продуктов состоит из холодильника (X) типа «труба в трубе» и сепаратора (C), подключенных к термостату, двух шестиходовых кранов, газового барабанного счетчика (ГЧ) и запорного крана (К-13).

Термостат необходим для поддержания температуры охлаждающей жидкости не ниже температуры застывания продуктов реакции гидродеоксигенации масложирового сырья. Сепаратор обеспечивает разделение продуктов на жидкие и газообразные при нормальных условиях углеводороды. Из сепаратора жидкость сливается с помощью запорного крана. Шестиходовые краны служат для отбора газообразных продуктов реакции в режиме «on line» с последующим анализом на двухканальном газовом хроматографе Хромос ГХ–1000. Газовый барабанный счетчик предназначен для определения общего объема газов образующихся в ходе реакции.

Сульфидирование NiMo-катализаторов проводили на установке непосредственно перед экспериментом. Для получения активных NiMo сульфидных фаз использовали два способа. Первый способ заключался в предварительной сушке катализатора в атмосфере водорода при температуре 150 °C в течение 1 часа и последующей обработке газовой смесью  $(1,0\% \pm 0,5\%$  об./об.  $H_2S/H_2)$  при атмосферном давлении и температурах 280 °C и 420 °C в течение 2 часов при каждой температуре. Второй способ заключался в обработке

катализаторов гидроочищенной прямогонной бензиновой фракцией, содержащей дополнительно 0,6% серы в виде диметилдисульфида (ДМДС), по методике, включающей этапы сушки в потоке водорода (120 °C, 5 ч) и сульфидирования при 230 °C (5 ч) и 340 °C (8 ч) при давлении 3,5 МПа, объемной скорости подачи бензиновой фракции 2 ч<sup>-1</sup> и соотношении водород/сырье, равном 300. При испытании катализаторов в сульфидной форме в реакционную смесь дополнительно дозировали сероводород в количестве 0,04% от объема подаваемого водорода для предотвращения потерь серы в ходе процесса и поддержания катализатора в сульфидной форме.

Восстановление Рt-катализаторов перед началом эксперимента проводили в реакторе при температуре 500 °C в течение 1 часа в токе водорода.

Процесс гидродеоксигенации подсолнечногомасла проводили при температуре 380  $^{\circ}$ С и давлении 4,0 МПа, массовой скорости подачи сырья 1  $^{-1}$ , соотношение  $^{1}$  сырье = 2500  $^{1}$   $^{1}$   $^{3}$ .

## 2.6 Методы анализа исходного сырья и продуктов реакции

## 2.6.1 Анализ состава сырья

Состав подсолнечного масла определяли в соответствии с ГОСТ 30418-96 [200]. Для этого пробу исследуемого масла растворяли в гексане и смешивали с раствором этилата натрия в этаноле. После перемешивания, реакционную смесь отстаивали и фильтровали через бумажный фильтр.

Таблица 3 - Жирнокислотный состав рафинированного подсолнечного масла

Кислота	Массовая доля кислоты, масс. %		
Миристиновая (С14:0)	0,05		
Пальмитиновая (С16:0)	6,40		
Пальмитолеиновая (С16:1)	0,07		
Стеариновая (С18:0)	3,20		
Олеиновая (С18:1)	25,70		
Линолевая (С18:2)	63,50		
Арахиновая (С20:0)	0,29		
Бегеновая (С22:0)	0,79		

Получившийся фильтрат анализировали с использованием одноканального газового хроматографа Хромос ГХ-1000 согласно условиям анализа масел, прописанных в  $\Gamma$ OCTe.

Триглицериды, входящие в состав сырья, содержат жирнокислотные остатки исключительно с четным числом атомов углерода в цепи. В сырье в пересчете на кислоты содержится 92,40 % кислот  $C_{18}$  и 6,40 % кислот  $C_{16}$ . При этом основной вклад вносят непредельные кислоты (линолевая и олеиновая), концентрация которых в сырье 89,27 %. Доля кислот  $C_{20+}$  составляет 0,79 % (табл. 3).

## 2.6.2 Анализ продуктов превращения подсолнечного масла

Для каждой точки аналитического контроля определяли следующие параметры и показатели:

- Объем газообразных продуктов, отведенных с верха сепаратора, определяли с помощью газового барабанного счетчика.
- Компонентный состав газообразных продуктов, включая  $H_2$ ,  $H_2S$ , CO,  $CO_2$ ,  $H_2O$ , углеводороды  $C_1 C_4$  и  $C_{5+}$ , определяли в режиме *on line* с использованием двухканального газового хроматографа Хромос ГХ-1000. Неорганические компоненты газовой фазы ( $H_2$ ,  $H_2S$ , CO,  $CO_2$ и  $H_2O$ ) анализировали с применением двух насадочных колонок (3 м × 4 мм), заполненных сорбентом Рогарак R и активированным углем, в комбинации с детектором по теплопроводности. Углеводородные компоненты газовой фазы ( $C_1 C_4$ ,  $C_{5+}$ ) анализировали с применением капиллярной колонки (J&W DB-1, 60 м) и пламенно-ионизационного детектора. Для анализа использовали следующий температурный режим колонки: 40 °C выдержка 5 мин; нагрев со скоростью 4 °C/мин до 150 °C; 150 °C выдержка 15 мин.

В основу расчета состава газообразных продуктов было положено определение относительной мольной доли каждого компонента газовой фазы  $(n_i)$  относительно этана, для пика которого на обеих хроматограммах, полученных с использованием ДТП и ДИП детекторов, достигается высокая степень разделения.

Мольную долю относительно этана для органических компонентов газовой фазы вычисляли по формуле:

$$n_i = \frac{S_i \cdot M_{C_2 H_6}}{S_{C_2 H_6} \cdot M_i},\tag{3}$$

где  $S_i$  и  $S_{C_2H_6}$ — площади пиков i-компонента газовой фазы и этана на хроматограмме;  $M_i$ и $M_{C_2H_6}$  — молярные массы i-компонента газовой фазы и этана соответственно.

Мольную долю относительно этана для неорганических компонентов газовой фазы рассчитывали по формуле:

$$n_i = \frac{S_i \cdot K_{M_i}}{S_{C_2 H_6}},\tag{4}$$

где  $S_i$  и  $S_{C_2H_6}$ — площади пиков*i*-компонента газовой фазы и этана на хроматограмме;  $K_{M_i}$  — мольный коэффициент чувствительности относительно этана. Значения  $K_{M_i}$  — мольный коэффициент чувствительности относительно этана. Значения  $K_{M_i}$ : водород — 35,3; сероводород — 2,69; монооксид углерода — 1,07; диоксид углерода — 1,22; вода — 2,44.

Мольный процент і-компонента газовой фазы компонента ( $\mathcal{C}_{M_i}$ ) вычисляли по формуле:

$$C_{M_i} = \frac{n_i}{\sum n_i} \cdot 100\%,\tag{5}$$

где  $\sum n_i$  – сумма мольных долей относительно этана для всех компонентов газовой фазы.

Общее количество моль газа ( $v_{2a3}$ ) рассчитывали по формуле:

$$v_{\text{ras}} = \frac{V_{\Gamma \text{Y}}}{22.4} \tag{6}$$

где  $V_{\Gamma \Psi}$  – объем газообразных продуктов, измеренный газовыми часами и приведенный к нормальным условиям, л; 22,4 – объем, занимаемый одним молем газа при нормальных условиях, л.

Количество вещества для i-компонента газовой фазы ( $v_i$ ) определяли по формуле:

$$v_i = \frac{C_{M_i} \cdot v_{\text{ras}}}{100} \tag{7}$$

Массу i-компонента газовой фазы  $(m_i)$  рассчитывали по формуле:

$$m_i = v_i \cdot M_i \tag{8}$$

Массу поглощенного водорода  $(m_{H_2(\Pi \circ \Gamma_1)})$  рассчитывали по формуле:

$$m_{H_2(\Pi \cap \Gamma , \Pi)} = m_{H_2(B \times \circ , \Pi)} - m_{H_2(B \mapsto X \circ , \Pi)},$$
 (9)

где  $m_{H_2(\Pi \cap \Gamma \Pi)}$  — масса поданного водорода, г;  $m_{H_2(\text{выход})}$  — масса водорода, вышедшего с установки, г.

Расход водорода ( $D_{H_2}$ ) рассчитывали по формуле:

$$D_{H_2} = \frac{m_{H_2(\Pi \text{O}\Gamma J)}}{m_{\text{MACJJA}}} \cdot 100\%, \tag{10}$$

где  $m_{H_2(\Pi \cap \Gamma \Pi)}$  – масса поглощенного водорода, г;  $m_{\text{масла}}$  – масса поданного масла, г.

Массовую долю каждого компонента ( $w_i$ ) в составе газа вычисляли по формуле:

$$w_i = \frac{m_i}{m_{H_2S} + m_{CO} + m_{CO_2} + m_{C_1 - C_4}} \cdot 100\%, \tag{11}$$

где  $m_{H_2S}$  — масса сероводорода;  $m_{CO}$  — масса монооксида углерода;  $m_{CO_2}$  — масса диоксида углерода;  $m_{C_1-C_4}$  — сумма масс углеводородных газов  $C_1$  —  $C_4$ , г.

Выход газов ( $Y_{ras}$ ) в расчете на поданное масло рассчитывали по формуле:

$$Y_{\text{ras}} = \frac{m_{\text{ras}}}{m_{\text{масла}}} \cdot 100\%, \tag{12}$$

где  $m_{\rm газ}$  — общая масса газов ( $H_2S+CO+CO_2+C_{1-4}$ ), г;  $m_{\rm масла}$  — масса поданного масла, г.

Выход воды с газообразными продуктами  $(Y_{H_2O({\rm ras})})$  в расчете на поданное масло рассчитывали по формуле:

$$Y_{H_2O(\Gamma a3)} = \frac{m_{H_2O(\Gamma a3)}}{m_{\text{масла}}} \cdot 100\%, \tag{13}$$

где  $m_{H_2O(\Gamma a3)}$  – масса воды в газообразных продуктах, г;  $m_{\text{масла}}$  – масса поданного масла, г.

Выход жидких углеводородов с газообразными продуктами ( $Y_{C_{5+}(\Gamma a3)}$ ) в расчете на поданное масло рассчитывали по формуле:

$$Y_{C_{5+}(\text{ra3})} = \frac{m_{C_{5+}(\text{ra3})}}{m_{\text{MaC/Ja}}} \cdot 100\%, \tag{14}$$

где  $m_{\mathcal{C}_{5+}(\Gamma a3)}$ — масса жидких углеводородов в газовой фазе, г;  $m_{\text{масла}}$  — масса поданного масла, г.

Масса стабильного жидкого продукта, накопленного в сепараторе.

Собранный в сепараторе стабильный жидкий продукт (углеводороды и вода) сливали в колбу и взвешивали на аналитических весах.

Содержание воды в стабильном жидком продукте.

Содержание воды в жидких продуктах определяли в соответствии с ГОСТ 2477—65. Метод заключается в азеотропной перегонке пробы жидкого продукта в смеси с растворителем и измерении объема воды, сконденсированной в приемнике-ловушке (ловушка Дина-Старка). Перед анализом жидкий продукт, содержащий воду, помещали в круглодонную колбу, добавляли к нему 50 мл растворителя (толуол) и перемешивали. Затем собирали аппарат для перегонки, включали нагреватель и доводили содержимое колбы до кипения. Процесс отгонки останавливали, когда объем воды, собранной в приемнике-ловушке, достигал постоянного значения. После этого регистрировали объем воды, собранной в приемнике.

Выход воды с жидкими продуктами ( $Y_{H_2O(\text{жидк})}$ ) в расчете на поданное масло рассчитывали по формуле:

$$Y_{H_2O(\text{жидк})} = \frac{m_{H_2O(\text{жидк})}}{m_{\text{масла}}} \cdot 100\%, \tag{15}$$

где  $m_{H_2O({\rm жидк})}$ — масса воды в стабильном жидком продукте, г;  $m_{{\rm масла}}$  — масса поданного масла, г.

Общий выход воды  $(Y_{H_2O})$  в расчете на поданное масло рассчитывали по формуле:

$$Y_{H_2O} = Y_{H_2O(ra3)} + Y_{H_2O(жидк)}, \tag{16}$$

где  $Y_{H_2O({\rm газ})}$ — выход воды с газообразными продуктами, мас.%;  $Y_{H_2O({\rm жидк})}$ — выход воды с жидкими продуктами, мас.%.

Выход стабильного жидкого углеводородного продукта.

Выходстабильного жидкого углеводородного продукта ( $Y_{C_{5+}(\text{жидк})}$ ) в расчете на поданное масло рассчитывали по формуле:

$$Y_{C_{5+}(\text{жидк})} = \frac{m_{\text{жидк}} - m_{H_2O(\text{жидк})}}{m_{\text{масла}}} \cdot 100\%, \tag{17}$$

где  $m_{\text{жидк}}$  — масса стабильного жидкого продукта, накопленного в сепараторе, г;  $m_{H_2O(\text{жидк})}$  — масса воды в стабильном жидком продукте, г;  $m_{\text{масла}}$  — масса поданного масла, г.

Общий выход жидких углеводородов  $(Y_{C_{5+}})$  в расчете на поданное масло рассчитывали по формуле:

$$Y_{C_{5+}} = Y_{C_{5+}(\Gamma a3)} + Y_{C_{5+}(\mathcal{W} U \mathcal{J} K)}$$
(18)

где  $Y_{C_{5+}(\text{газ})}$ — выход жидких углеводородов с газообразными продуктами, мас.%;  $Y_{C_{5+}(\text{жидк})}$ — выход жидких углеводородов с жидкими продуктами, масс.%.

- Компонентный состав стабильного жидкого углеводородного продукта.

Состав стабильного жидкого углеводородного продукта определяли с использованием газового хроматографа Хромос ГХ-1000, снабженного капиллярной колонкой (RestekRtx-1,длина 100 м) и пламенно-ионизационным детектором. Для анализа использовали следующий температурный режим: 40 °C — выдержка 5 мин; нагрев со скоростью 4 °C/мин до 250 °C; 250 °C — выдержка 133 мин. Температура испарителя и детектора составляла 250 °C.

Расчет содержания н-алканов ( $C_{\text{н-алк}}$ ) в дизельной фракции выполняли по формуле:

$$C_{\mathrm{H-a}_{\mathrm{J}_{\mathrm{K}}}} = \frac{\sum S_{\mathrm{H-a}_{\mathrm{J}_{\mathrm{K}}}}}{\sum S_{D}} \cdot 100\%,\tag{19}$$

где  $\sum S_{\text{н-алк}}$ — сумма площадей пиков н-алканов, входящих в состав дизельной фракции (с числом атомов углерода от 10 до 20 включительно);  $\sum S_D$ — сумма площадей пиков углеводородов, относящихся к дизельной фракции.

Расчет содержания суммы остальных компонентов ( $C_{ocm}$ ) в дизельной фракции, включающая изоалканы, алкены, нафтены, и арены, проводили по формуле:

$$C_{\text{ост}} = 100\% - C_{\text{H-алк}}$$
 (20)

Для качественного анализа состава стабильного жидкого углеводородного продукта (присутствие отдельных классов органических соединений: н-алканов, изоалканов, циклоалканов, ароматических углеводородов), а также для оценки полноты протекания процесса гидродеоксигенации (отсутствие кислородсодержащих соединений в целевом продукте) использовали метод газовой хроматографии – масс-спектрометрии (ГХ-МС). Анализ проводили на приборе 6890/5973N («Agilent Technologies»). Разделение компонентов осуществляли в колонке HP-5ms (длина 30 м, неподвижная жидкая фаза – смесь 5 % фенила и 95 % полидиметилсилоксана). При выполнении анализа использовали следующую температурную программу: 40 °С – выдержка 2 мин; нагрев со скоростью 10 °С/мин до 250 °С; 250 °С – выдержка 15 мин. Температура ионного источника – 230 °С. Температура квадруполя – 150 °С. В качестве газа-носителя использовали гелий (чистота 99,999%) с объемной скоростью потока 1 мл/мин. Идентификацию соединений проводили по данным стандартной библиотеки масс-спектров NIST 11.

– Фракционный состав стабильного жидкого углеводородного продукта.

Фракционный состав стабильного жидкого углеводородного продукта рассчитывали из данных газохроматографического анализа. В составе жидкого углеводородного продукта выделяли три фракции:  $C_5 - C_9$  — бензиновая фракция;  $C_{10} - C_{20}$  — дизельная фракция;  $C_{21+}$  — тяжелый остаток. Расчет массовой доли каждой фракции (C) в составе стабильного жидкого углеводородного продукта проводили по формуле:

$$C = \frac{\sum S_t}{\sum S} \cdot 100\% \tag{21}$$

где  $\sum S_t$  – сумма площадей пиков углеводородов, относящихся к отдельной фракции;  $\sum S$  – сумма площадей всех пиков на хроматограмме.

Bыход дизельной фракции ( $Y_{\partial u_3}$ ) в расчете на поданное масло рассчитывали по формуле:

$$Y_{\text{диз}} = \frac{Y_{C_{5+}(\text{жидк})} \cdot C_{\text{диз}(\Gamma X)}}{100},\tag{22}$$

где  $Y_{C_{5+}(\text{жидк})}$  – выходстабильного жидкого углеводородного продукта в расчете на поданное масло, мас.%;  $C_{\text{диз}(\Gamma X)}$  – содержание дизельной фракции в стабильном жидком углеводородном продукте, определенное по данным газохроматографического анализа, мас.%.

Определение йодного числа стабильного жидкого углеводородного продукта.

Йодное число в жидких продуктах определяли в соответствии с ГОСТ 2070-82 [201]. Сущность методов заключается в обработке испытуемого нефтепродукта спиртовым раствором йода, оттитровывании свободного йода раствором тиосульфата натрия и определении йодного числа в граммах йода, присоединяющегося к 100 г нефтепродукта. Наливают в коническую колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup> с притертой пробкой 15 см<sup>3</sup> ацетона и опускают туда стаканчик с продуктом, слегка приоткрывая крышку стаканчика. Из бюретки добавляют 25 см<sup>3</sup> спиртового раствора йода, плотно закрывают колбу пробкой, предварительно смоченной раствором йодистого калия. осторожно встряхивают колбу. Прибавляют 150 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, быстро закрывают колбу пробкой, содержимое колбы встряхивают в течение 5 мин и оставляют в темноте еще на 5 мин. Обмывают пробку и стенки колбы небольшим количеством дистиллированной воды. Добавляют 20-25 см<sup>3</sup> раствора йодистого калия и титруют раствором тиосульфата натрия. Когда жидкость в колбе примет светло-желтый цвет, прибавляют от 1 до 2 см<sup>3</sup> раствора крахмала и продолжают титровать до исчезновения синевато-фиолетового окрашивания. Для вычисления йодного числа контрольный опыт без продукта.

Йодное число (X) испытуемого продукта, г йода на 100 г нефтепродукта, вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(V - V_1) \cdot F \cdot 0,01269}{m} \cdot 100 \tag{23}$$

где V-объем раствора тиосульфата натрия 0,1 моль/дм<sup>3</sup>, израсходованный на титрование в контрольном опыте, см<sup>3</sup>;

 $V_I$ —объем раствора тиосульфата натрия 0,1 моль/дм<sup>3</sup>, израсходованный на титрование испытуемого нефтепродукта, см<sup>3</sup>;

F—фактор раствора тиосульфата натрия 0,1 моль/дм $^3$ ;

0,01269-количество йода, эквивалентное 1 см $^3$  раствора тиосульфата натрия точно 0,1 моль/дм $^3$ :

m-масса испытуемого нефтепродукта, г.

За результат определения йодного числа испытуемого нефтепродукта принимают среднее арифметическое значение двух последовательных определений, округляя его до первого десятичного знака.

Наличие кислородсодержащих соединений в жидких продуктах также контролировали методом ЯМР-спектроскопии на ядрах  $^{1}$ H и  $^{13}$ C. Спектры ЯМР были получены на спектрометре «Avance-400» фирмы «Bruker». Регистрацию одномерных спектров ЯМР  $^{1}$ H проводили в импульсном режиме. Перед Фурье-преобразованием

использовали взвешивание с фильтром преобразования лоренцевой формы линии в гауссову с целью повышения разрешения (спектры ЯМР <sup>1</sup>Н) Перед Фурьепреобразованием проводили дополнение нулями массива данных до 512°К. Регистрацию спектров ЯМР проводили для растворов в хлороформе (Aldrich) при температуре 303 К.

## ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

# 3.1 Физико-химические характеристики анион-модифицированных носителей и катализаторов на их основе

Третья глава посвящена исследованию влияния природы и содержания модификатора и активного компонента катализатора на текстурные, структурные и кислотные свойства анион-модифицированных алюмооксидных носителей состава  $B_2O_3$ - $Al_2O_3$ ,  $WO_3$ - $Al_2O_3$ ,  $MoO_3$ - $Al_2O_3$  и  $P_2O_5$ - $Al_2O_3$ , а также платиновых и никельмолибденсульфидных катализаторов, синтезированных на их основе.

## 3.1.1 Текстурные характеристики анион-модифицированных носителей

Состав и физико-химические характеристики исследованных носителей представлены в табл. 4. Как видно из представленных данных, фактический химический состав синтезированных носителей не имеет существенных различий с составом, предварительно рассчитанным в процессе синтеза образцов.

Исследование текстурных характеристик образцов носителей показало, что все носители являются мезопористыми материалами со средним размером пор 5,5–13,1 нм и объемом пор 0.21-0.59 см<sup>3</sup>/г. Такие текстурные характеристики типичны для  $\gamma$ -оксида алюминия. При введении до 5 мас. % модификатора в состав носителя возрастает его удельный объем пор и удельная поверхность, при этом средний диаметр пор изменяется незначительно. Дальнейшее увеличение содержания  $B_2O_3$  и  $MoO_3$  приводит к монотонному снижению  $S_{va}$  и  $V_{aac}$ . В случае модифицирования  $WO_3$  удельная поверхность возрастает вплоть до содержания 11,6 мас.%, а при больших содержаниях снижается, однако, даже для образцов с массовой долей оксида 25-30 мас. % ее величина близка к  $S_{yz}$  исходного оксида алюминия и составляет 141-148 м $^2$ /г. Снижение значений  $S_{yд}$  и  $V_{nop}$  с увеличением содержания модификаторов до 30 мас.% может быть связано с взаимодействием исходных реагентов и образованием продуктов или отдельной фазы модификатора в результате термической обработки, которые блокируют пористую структуру, ОТР подтверждается данными рентгенофазового анализа ДЛЯ вольфраматсодержащего носителя, а также литературными данными для борат-[171,173], молибдат-и фосфорсодержащегооксидов алюминия [171]. Это наиболее ярко выражено для фосфатмодифицированных образцов. Содержание  $P_2O_5$  в количестве 25,5 мас.%

существенно снижает удельную поверхность и объем пор носителя до  $63 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $0,21 \text{ см}^3/\text{г}$  соответственно, увеличивая средний диаметр пор до 13,1 нм (табл. 4).

Таблица 4 – Текстурные и кислотные характеристики носителей

Образец	Содержание Э <sub>х</sub> О <sub>у</sub> , мас. %	Текстурные характеристики носителей			
		$S_{y_{A}},  M^{2}/\Gamma$	$V_{aдc}$ , $cm^3/\Gamma$	D <sub>ср</sub> , нм	
BA-0	0,0	219	0,54	9,9	
BA-5	$5,1\pm0,1$	292	0,59	8,1	
BA-10	$9,9\pm0,4$	257	0,55	8,6	
BA-15	$15,3\pm0,7$	228	0,51	9,0	
BA-20	$19,8\pm0,3$	210	0,47	8,9	
BA-25	$25,0\pm0,2$	_	_	_	
BA-30	$28,7\pm0,9$	168	0,40	9,5	
WA-0	0,0	145	0,40	11,0	
WA-5	$4,8\pm0,1$	170	0,49	11,4	
WA-10	11,6±0,3	179	0,44	9,9	
WA-15	$16,1\pm0,1$	173	0,43	9,8	
WA-20	21,2±0,4	161	0,39	9,8	
WA-25	$25,3\pm0,2$	148	0,33	8,9	
WA-30	$30,1\pm0,2$	141	0,29	8,5	
MoA-5	5,2±0,3	285	0,45	6,3	
MoA-10	$10,9\pm0,2$	279	0,41	5,9	
MoA-15	$16,9\pm0,3$	272	0,38	5,5	
PA-10	8,3±0,5	154	0,36	9,4	
PA-25	$25,5\pm0,4$	63	0,21	13,1	

## 3.1.2 Фазовый состав анион-модифицированных носителей

Результаты рентгенофазового анализа подтверждают взаимодействие оксида алюминия с модификаторами. Введение оксидов вольфрама в состав алюмооксидных носителей приводит к изменению соотношения интегральных интенсивностей основных пиков фазы  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. На рентгеновских дифрактограммах образцов носителей с содержанием WO<sub>3</sub> 25 мас.% и менее присутствуют исключительно рефлексы, характерные для фазы  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и лишь в образце WA-30 наблюдается образование отдельной фазы  $\alpha$ -WO<sub>3</sub> (рис. 2). Размер кристаллитов (ОКР) фазы  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>значительно не изменяется во всей серии образцов. Рассчитанные параметры решетки  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> увеличиваются с ростом содержания WO<sub>3</sub> от 7,917 Å для WA-5 до 7,924 Å для WA-30 в результате частичного вхождения ионов W<sup>6+</sup> в структуру оксида алюминия.

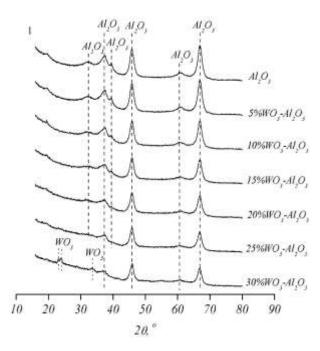


Рисунок 2 – Влияние содержания WO<sub>3</sub> (мас.%) на фазовый состав носителей.

## 3.1.3 Кислотные свойства анион-модифицированных носителей

Исследование анион-модифицированных алюмооксидных носителей методом ТПД аммиака показало широкое распределение кислотных центров по силе. Для оценки количественного распределения кислотных центров применяли дифференцирование по силе на слабые (с температурой десорбции до 250 °C), средние (с температурой десорбции 250-350 °C) и сильные (с температурой десорбции выше 350 °C) [170].

Для всех анион-модифицированных образцов общее содержание кислотных центров выше по сравнению с исходным оксидом алюминия (табл. 5). Максимум общего числа кислотных центров приходится на образцы с содержанием 5 мас.% для борат- и 10 мас.% для вольфраматсодержащих носителей. Образование объемной фазы модифицирующих оксидов бора и вольфрама с увеличением их концентрации в носителях до 30 мас.% приводит к снижению общей кислотности. При этом поверхностная плотность кислотных центров монотонно увеличивается с ростом содержания модификатора. Для алюмомолибдатных носителей общее количество кислотных центров увеличивается прямо пропорционально содержанию MoO<sub>3</sub>.

Модифицирование приводит к росту кислотных центров слабой и средней силы на 27-52 отн.% и соответствующему снижению доли сильных центров. При этом добавки  $B_2O_3$ ,  $MoO_3$ ,  $P_2O_5$  увеличивают главным образом долю слабых кислотных центров, а введение  $WO_3$  - к росту кислотных центров слабой и средней силы. Наибольший прирост

слабых кислотных центров отмечается в случае модифицирования оксидом фосфора (табл. 5).

Таблица 5 – Текстурные и кислотные характеристики носителей

	Содержание $Э_x O_y$ , масс.%	Кислотные характеристики носителей				
Образец		Десорбция NH <sub>3</sub>		Доля аммиака, десорбируемая в		
				интервалах температур		
		мкмоль/г	мкмоль/м <sup>2</sup>	**до 250°С	250-350°C	выше 350°С
BA-0*	0,0	347	1,6	0,23	0,35	0,42
BA-5	5,1±0,1	468	1,6	0,35	0,35	0,30
BA-10	9,9±0,4	458	1,8	0,38	0,38	0,24
BA-15	15,3±0,7	451	2,0	0,38	0,38	0,24
BA-20	19,8±0,3	390	1,9	0,38	0,38	0,24
BA-25	25,0±0,2	_	_	_	_	_
BA-30	28,7±0,9	401	2,4	0,31	0,39	0,30
WA-0	0,0	375	2,6	0,37	0,23	0,40
WA-5	4,8±0,1	425	2,5	0,44	0,29	0,27
WA-10	11,6±0,3	475	2,7	0,41	0,28	0,31
WA-15	16,1±0,1	458	2,7	0,44	0,29	0,27
WA-20	21,2±0,4	452	2,8	0,44	0,32	0,24
WA-25	25,3±0,2	410	2,8	0,45	0,32	0,23
WA-30	30,1±0,2	439	3,1	0,46	0,32	0,22
MoA-5	5,2±0,3	568	2,0	0,44	0,27	0,29
MoA-10	10,9±0,2	662	2,0	0,43	0,27	0,30
MoA-15	16,9±0,3	692	2,4	0,47	0,27	0,26
PA-10	8,3±0,5	358	2,5	0,74	0,14	0,12
PA-25	25,5±0,4	459	2,3	0,76	0,17	0,07

\*температуры прокаливания для серий MoA, BA, PA и WA составляли 500, 550, 600, 750  $^{\circ}$ C соответственно;

\*\*десорбций аммиака для серии BA осуществлялась в температурном интервале 150-550 °C; для серий PA и WA - 100-550 °C; для серии MoA - 100-500 °C.

Так как метод ТПД  $NH_3$  определяет общее количество кислотных центров и косвенно позволяет распределить последние по силе без возможности их дифференцирования по типу (льюисовские и бренстедовские), образцы носителей и

катализаторов исследовались методом ЭПР-спектроскопии с применением перилена в качестве зонда.

На рис. 3 представлены зависимости концентрации катион-радикалов перилена, образующихся после адсорбции на поверхности предварительно активированных борат- и вольфраматсодержащих носителей и катализаторов, от содержания модификатора. Регистрируемая концентрация катион-радикалов перилена соответствует, согласно литературным данным [186], бренстедовским кислотным центрам (БКЦ) слабой и средней силы, представленные для данных систем поверхностными -ОН группами связанными с атомами В или W.

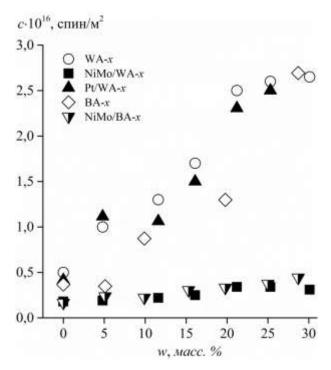


Рисунок 3 — Зависимость концентрации катион-радикалов перилена ( $c \cdot 10^{16}$ , спин/м<sup>2</sup>) на единицу поверхности для носителей и моно- и биметаллических катализаторов от содержания модификатора (w, мас.%).

Для борат- и вольфраматмодифицированных носителей в интервале содержаний 0-30 мас.% наблюдается рост концентрации катион-радикалов, что коррелирует с данными по содержанию общего количества центров и их силой, полученные методом ТПД  $NH_3$ . Полученные результаты свидетельствуют о повышении концентрации БКЦ не только для анион-модифицированных носителей по сравнению с исходным  $\gamma$ - $Al_2O_3$  в 2-5 раз, но и сохранении тенденции для нанесенных NiMo-катализаторов: кислотность модифицированных образцов выше в 1,5-2 раза. Снижение концентрации катионрадикаловв 3-9 раз для систем с нанесённым никелем и молибденом по сравнению с

исходным носителем вполне ожидаемо и связано с заполнением поверхности носителя металлами, приводящим к блокировке значительного количества кислотных центров, что характерно для подобных систем [178,187]. Тем не менее, линейная зависимость сохраняется. Нанесение Pt в количестве 0,5 мас. % на поверхность носителей BA-х и WA-х не влияет на вид получаемых ЭПР спектров, а значения концентраций не имеют существенных различий с таковыми, полученными для исходных носителей с учетом погрешности (±10 %) использованных ЭПР-методик.

#### 3.1.4 Просвечивающая электронная микроскопия для NiMoC<sub>itr</sub>S<sub>x</sub>-катализаторов

Морфологию и распределение сульфидного компонента в катализаторах, нанесенных на  $Al_2O_3$  и 20 мас.%  $B_2O_3$ - $Al_2O_3$ , оценивали с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Изображения ПЭМ (рис. 4) показывают наличие пластин сульфидных частиц, характерных для MoS<sub>2</sub>. Большая часть частиц имеет вид однослойных или двухслойных пластин. Кроме того, несульфидные формы активного компонента, а также сульфидов никеля не наблюдается. Активная фаза равномерно распределена по поверхности носителя в катализаторах. Различия в локализации сульфидного компонента в образцах  $NiMo_{Citr}S_x/Al_2O_3$  и  $NiMo_{Citr}S_x/BA-20$  не обнаружено. Морфология активной фазы нанесенных на оксид алюминия сульфидных Ni(Co)Мо катализаторов хорошо описана в литературе [202,203]. Известно, что для Ni(Co)Мо-катализаторов морфология и размер частиц сульфидного компонента сильно Как правило, зависят от условий приготовления и сульфидирования [204]. высокоактивные катализаторы гидроочистки имеют среднюю длину пластин 3-4 нм и среднее число стопок (среднее число слоев в пачке) 2 и выше. Согласно полученным результатам, представленным в табл. 6, средняя длина слоя составляет для  $NiMo_{Citr}S_x/Al_2O_3$  4,0-4,7 нм, а для  $NiMo_{Citr}S_x/BA-20$  - 3,0-3,5 нм. Во всех катализаторах присутствуют как однослойные, так и многослойные частицы дисульфида молибдена, среднее количество слоёв в упаковке варьируется от 2-2,1 для NiMo<sub>Citr</sub>S<sub>x</sub>/BA-20 и 2,7-3,2 для  $NiMo_{Citr}S_x/Al_2O_3$ .

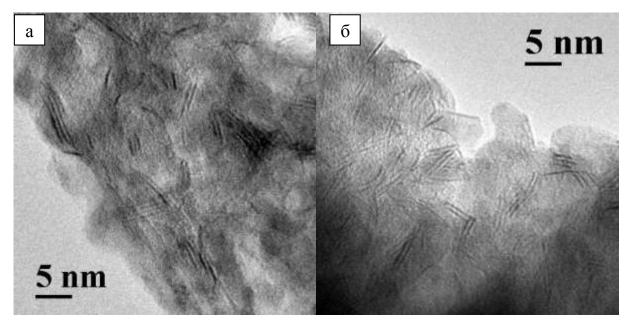


Рисунок 4 - ПЭМ-снимки  $NiMo_{Citr}S_x$ -катализаторов: (a)  $NiMo_{Citr}S_x/Al_2O_3$  и (б)  $NiMo_{Citr}S_x/BA-20$ .

 Катализатор
 Морфология сульфидных наночастиц (ПЭМ)

 Длина частиц, нм
 Число слоев в частице

 NiMo<sub>Citr</sub>S<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
 4,3
 2,9

 NiMo<sub>Citr</sub>S<sub>x</sub>/BA-20
 3,2
 2,1

Таблица 6 - Морфология активной фазы на различных носителях

### 3.1.5 Температурно-программируемое восстановление Рt-катализаторов и дисперсность нанесенной платины

Результаты температурно-программируемого восстановления для исследованных катализаторов представлены на рис. 5. На профилях Pt-катализаторов, модифицированных  $B_2O_3$ , наблюдается только один пик восстановления в температурном интервале 193-237 °C, который характеризует восстановление частиц  $PtO_x$  до  $Pt^0$  (рис. 5a). Снижение температурного максимума с ростом концентрации  $B_2O_3$  свидетельствует о более легком восстановлении частиц металла, расположенных на поверхности носителя.

На ТПВ профиле носителя WA-25 наблюдается пик при температуре выше 377 °C (рис. 5б). Этот пик относят к началу восстановления октаэдрически скоординированных форм вольфрама, при концентрациях WO<sub>3</sub> в катализаторе превышающих монослой [205–207]. Профили ТПВ нанесенных вольфраматсодержащих катализаторов обнаруживают

две области поглощения водорода: низкотемпературную ( $\sim$ 200 °C) и высокотемпературную ( $\sim$ 350 °C) (рис. 5б).

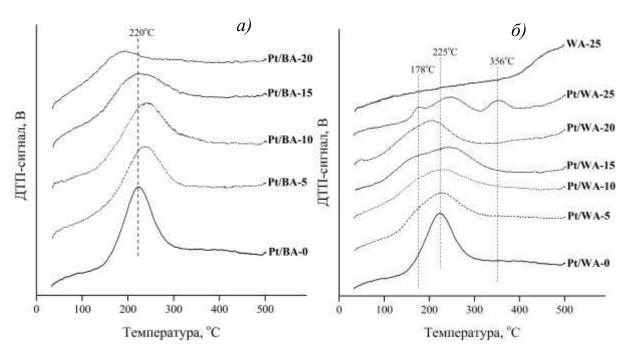


Рисунок 5 - Профили температурно-программируемого восстановления для катализаторов Pt/BA-x (*a*) и Pt/WA-x (*б*).

Первая, как и в случае катализаторов Pt/BA-х, показывает восстановление слабо связанных с поверхностью комплексов платины до металлического состояния. При этом увеличение концентрации WO<sub>3</sub> в носителе приводит к расширению пиков восстановления и постепенному смещению их в область более высокой температуры, что объясняется сильным взаимодействием электронов между частицами PtO<sub>x</sub> и WO<sub>x</sub>. Вторая область, может быть связана как с восстановлением прочно связанных с носителем форм платины, так и к поэтапному восстановлению  $WO_3$  (от + 6 до + 5/4) на поверхности. Способность вольфрама образовывать множество оксидных форм различной степени окисления, а также стабильные субстехиометрические фазы с переменным содержанием кислорода затрудняет интерпретацию пиков на кривых ТПВ. Согласно литературным данным обнаружены три основных пика восстановления, которые соответствуют последовательному восстановлению частиц оксида вольфрама: 300-500 °С (WO $_3$   $\rightarrow$  $WO_{2.9}$ ), 550-700 °C ( $WO_{2.9} \rightarrow WO_2$ ) и 750-850 °C ( $WO_2 \rightarrow W$ ). Однако в присутствии нанесенных металлов (Pt) его восстанавливаемость усиливается, а температура восстановления снижается. Это объясняется синергией между нанесенным металлом и WO<sub>3</sub> и частичным восстановлением поверхности в результате спилловера водорода от Pt до WO<sub>3</sub> [83].

Снижение общего потребления водорода с увеличением содержания модификатора указывает на уменьшение количества потенциально восстанавливаемых частиц. Согласно данным импульсной хемосорбции СО, WO<sub>3</sub> оказывает существенное влияние на дисперсность металлических частиц и приводит к образованию более крупных кристаллитов Pt с ростом содержания добавки. Данные показали снижение дисперсности металла от 88 % для 0,5%Pt/WA-0 до 25 % для 0,5%Pt/WA-25. Причиной снижения дисперсности нанесенного металла может служить блокировка центров для координационного связывания предшественника металла с носителем в результате модифицирования оксида алюминия ионами метавольфрамата. Это приводит к тому, что гексахлорплатинат и промежуточный хлорид платины (II) образуют крупные кристаллы, которые затем самовосстанавливаются до грубодисперсных частиц Pt<sup>0</sup> при температурах близких к 500 °C по реакциям [208]:

$$\begin{aligned} H_2Pt^{IV}Cl_6 &\rightarrow Pt^{II}Cl_2 + 2HCl + Cl_2, \\ Pt^{II}Cl_2 &\rightarrow Pt^0 + Cl_2. \end{aligned}$$

В случае немодифицированного оксида алюминия гексахлорплатинат необратимо адсорбируется на поверхности носителя с образованием гидролизованных форм  $[(AlOH)_2PtCl_4]^0$ , которые являются более стабильными и предотвращают процесс самовосстановления Pt.

Для боратмодифицированных катализаторов с ростом доли  $B_2O_3$  наблюдается снижение дисперсности Pt от 87 до 68-71 %.

Образец	Соотношение H <sub>2</sub> /Pt, моль/моль	D <sub>CO</sub> *,%	d**, нм
0,5%Pt/BA-0	2,1	87	1,3
0,5%Pt/BA-5	2,4	85	1,3
0,5%Pt/BA-10	1,8	77	1,5
0,5%Pt/BA-15	1,5	68	1,7
0,5%Pt/BA-20	1,2	71	1,6
0,5%Pt/WA-0	2,1	88	1,2
0,5%Pt/WA-5	2,5	91	1,2
0,5%Pt/WA-10	2,0	86	1,3
0,5%Pt/WA-15	2,3	85	1,3
0,5%Pt/WA-20	-	40	2,8
0,5%Pt/WA-25	1,7	25	4,5

Таблица 7 - Результаты ТПВ и хемосорбции СО.

<sup>\*</sup>Дисперсность нанесенного металла по данным импульсной хемосорбции CO (Pt:CO=1:1).

<sup>\*\*</sup>Диаметр частиц нанесенного металла. При расчете диаметра использовалась сферическая модель частиц.

Поскольку определение размера металлических частиц с помощью метода хемосорбции СО основано на использовании величины активной поверхности металла, то данные хемосорбции в данном случае свидетельствуют, прежде всего, об уменьшении активной поверхности металла с ростом среднего объемно-поверхностного диаметра частиц от 1,3 до 1,7 нм для серии ВА и от 1,2 до 4,5 нм для WA (табл. 2).

#### Заключение к главе 3

Результаты исследований анион-модифицированных носителей и NiMoS- и Рткатализаторов на их основе показали, что варьирование содержания и природы модификатора приводит к изменению текстурных характеристик и кислотности носителей, а также изменению дисперсности нанесенных гидрирующих компонентов.

Показано, что зависимость текстурных характеристик от содержания модификатора имеет экстремальный характер с максимумом при 5-10 мас.% добавки. Снижение удельной поверхности и удельного объема пор при содержаниях 15-30 мас.% модификатора обусловлено взаимодействием с оксидом алюминияи образованием отдельных фаз оксидов-модификаторов в результате температурной обработки носителей.

По данным ТПД аммиака установлено, что для модифицированных носителей общее содержание кислотных центров выше по сравнению с исходным оксидом алюминия. Максимум общего числа кислотных центров приходится на образцы с содержанием 5-10 мас.% добавки. При этом добавки В2О3, МоО3, Р2О5 увеличивают главным образом долю слабых кислотных центров, а введение WO<sub>3</sub> – к росту кислотных центров слабой и средней силы. При исследовании борат- и вольфраматсодержащих образцов методом ЭПР-спектроскопии с применением перилена в качестве зонда, обнаружен рост концентрации слабых и средних по силе бренстедовских кислотных центров, представленные для данных систем поверхностными -ОН группами связанными с атомами В или W. Снижение концентрации БКЦ для нанесенных NiMoS-катализаторов обусловлено высокими концентрациями никеля И молибдена, блокирующие поверхностные кислотные центры. Различий в концентрации БКЦ между носителями и платиновыми катализаторами не обнаружено.

Результаты исследования катализаторов методами ПЭМ и хемосорбции СО показали, что модифицирование алюмооксидного носителя оксидами бора вольфрама приводит к увеличению дисперсности сульфида молибдена для NiMoS-катализаторов, при этом дисперсность платины снижается с ростом содержания модификатора, в наибольшей степени проявляется для вольфраматсодержащих образцов.

#### ГЛАВА 4

Каталитические свойства платино- и никель-молибденсульфидных анионмодифицированных алюмооксидных катализаторов в процессе гидродеоксигенации масложирового сырья.

### 4.1 Влияние способа приготовления NiMo-катализаторов на выход и состав продуктов в процессе гидродеоксигенациимасложировогосырья

Для изучения влияния способа приготовления исследовали катализаторы NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, приготовленные путем последовательной пропитки растворами солей предшественников Ni и Мо и пропиткой раствором биметаллического цитратного комплекса никеля и молибдена. Для исследования влияния метода получения активной формы катализатора проводили предварительное восстановление и осернение катализатора установке реакторе непосредственно перед на испытанием. Восстановленную и сульфидную форму катализаторов получали по методикам, описанным в разделе 2.5. Испытания катализаторов в процессе гидродеоксигенации подсолнечного масла проводились при одинаковых условиях, описанных в разделе 2.5.

Характеристики катализаторов, использованных на данном этапе работы, приведены в Таблице 8. Текстурные характеристики и содержание активных компонентов определены для оксидной формы катализаторов, полученной при прокаливании образцов при температуре 500°C в течение 3 часов.

Таблица 8 - Характеристики носителя  $Al_2O_3$  и NiMo-катализаторов, использованных для исследования закономерностей превращения подсолнечного масла

Образец	Содержание активных компонентов, мас. %		Текстурные характеристики		
	Ni	Mo	$S_{E\ni T}$ , $M^2/\Gamma$	$V_{\text{nop}}, \text{cm}^3/\Gamma$	D <sub>пор</sub> , нм
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	219	0,54	9,9
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,6±0,7	11,9±0,5	131	0,22	6,8
NiMo <sub>Citr</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,7±0,2	12,1±0,6	128	0,21	6,6

Удельные площади поверхности и объем пор катализаторов полученные разными методами пропитки отличаются незначительно, составляя  $128-131 \text{ m}^2/\text{г}$  и  $0,21-0,22 \text{ cm}^3/\text{г}$ , соответственно. Средний диаметр пор катализаторов составляет 6,8 и 6,6 нм для катализатора полученного последовательной пропиткой и пропиткой биметаллическим

цитратным комплексом, соответственно. Согласно данным химического анализа оба катализатора содержат сопоставимые количества Ni и Mo. Уменьшение  $S_{yg}$ ,  $V_{nop}$  и  $D_{nop}$ , по сравнению с исходными оксидом алюминия, по-видимому, происходит из-за блокировки узких пор активным компонентом в процессе приготовления.

Зависимости выхода и состава продуктов превращения подсолнечного масла от времени проведения реакции на оксидных и сульфидных NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторах представлены на рисунках 6-9.

Для оксидной формы  $NiMo/Al_2O_3$  катализатора выход жидких продуктов процесса гидродеоксигенации в течение 24 часов эксперимента составляет 82,0-85,6%, что хорошо согласуется с теоретически возможным выходом продукта (рис. 6). Основными компонентами жидких продуктов являются углеводороды дизельной фракции ( $C_{10}$ - $C_{20}$ ), содержание которых растет со временем от 77,2 до 80,3 %. Выход углеводородов бензиновой фракции и тяжелого газойля практически не изменяются с течением времени и составляют 2,3-2,8 % и 2,0-2,6 % соответственно.

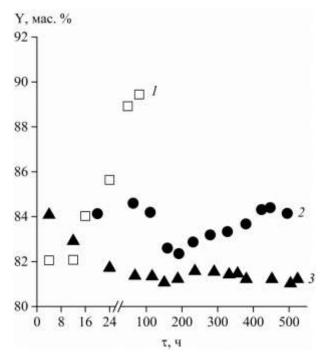


Рисунок 6 — Влияние времени работы  $(\tau, \tau)$  на выход жидкого продукта (Y, %) для катализаторов:  $I = NiMoO_x/Al_2O_3$ ,  $2 = NiMoS_x/Al_2O_3$ ,  $3 = NiMoC_{itr}S_x/Al_2O_3$ .

Выход углеводородов  $C_{21+}$  превышает содержание жирных кислот в исходном сырье с числом атомов углерода в цепи более 20 (0,79 %). Во время процесса возможно протекание реакций конденсации и этерификации с образованием промежуточных кислородсодержащих соединений, последующая деоксигенация которых приводит к

образованию высокомолекулярных углеводородов. В данном промежутке времени высокая интенсивность протекания реакций гидрокрекинга и гидрогенолиза обеспечивает высокие выходы углеводородных газов  $C_1$ - $C_4$  6,1-11,2 %, основной вклад в состав которых вносят метан и пропан.

Оценка селективности образования углеводородов с нечетным числом атомов углерода в цепи по соотношению  $S_{deCO_X} = \frac{C_{15}+C_{17}}{\sum C_{15-18}}$ , % (рис. 7) показало, что основным направлением удаления кислорода из жирных кислот для оксидной формы NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора является путь «прямой» гидродеоксигенации. Если пренебречь протеканием вторичных реакций, то можно утверждать, что преимущественным направлением образования продуктов с нечетным числом атомов углерода в цепи является реакция декарбоксилирования. Высокие концентрации H- $C_{15}$  и H- $C_{17}$  в первые 8 часов эксперимента при относительно низком выходе моно- и диоксида углерода, обусловлены не только интенсивным протеканием реакций декарбонилирования/декарбоксилирования, но и вторичных реакций крекинга, что согласуется с выходами метана и этана в данный промежуток времени. Одним из возможных направлений образования  $CO_2$  может быть термический крекинг адсорбированного на поверхности катализатора промежуточного карбоксильного иона с образованием алкена, содержащего на один атом углерода меньше, чем в исходной кислоте.

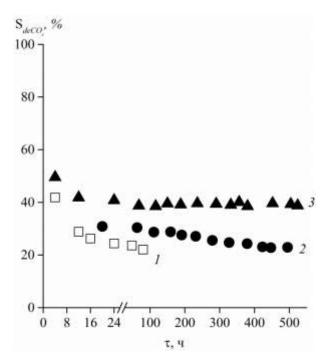


Рисунок 7 — Влияние времени работы  $(\tau, \mathbf{q})$  на селективность  $deCO_x$  ( $S_{deCO_x}$ , %) для катализаторов:  $I - NiMoO_x/Al_2O_3$ ,  $2 - NiMoS_x/Al_2O_3$ ,  $3 - NiMo_{Citr}S_x/Al_2O_3$ .

Увеличение времени проведения эксперимента с 24 до 80 часов показало, что выход жидких продуктов становится 88,9-90,6 %, что существенно превышает теоретически возможный, указывая на вероятную неполноту превращения подсолнечного масла, а также на возможное присутствие продуктов неполной деоксигенации сырья.

Увеличение длительности пробега способствует росту выхода компонентов по температурам кипения относящихся к тяжелому газойлю при неизменном выходе бензиновой фракции. В составе дизельной фракции наблюдается дальнейшее снижение содержания н-алканов с одновременным ростом йодного числа до значений 10,7 г  $I_2$  на 100 г продукта (рис. 8).

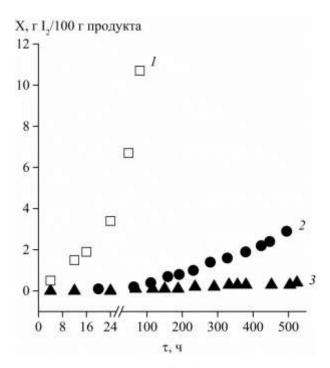


Рисунок 8 — Влияние времени работы  $(\tau, \tau)$  на йодное число продукта  $(X, \varepsilon I_2/100 \ \varepsilon npodykma)$  для катализаторов:  $I = NiMoO_x/Al_2O_3$ ,  $2 = NiMoS_x/Al_2O_3$ ,  $3 = NiMoC_{itr}S_x/Al_2O_3$ .

Селективность образования углеводородов с нечетным числом атомов углерода в цепи снижается. При этом все эти углеводороды получены исключительно по реакциям декарбонилирования/декарбоксилирования, так как отношение их мольного выхода к мольному выходу газов  $C_1$  составляет 0,99-1,03.

Выходы н-гептадекана и н-октадекана снижаются со временем. При этом общее содержание  $C_{17}$  углеводородов снижается, а  $C_{18}$  увеличивается. Это объясняется ростом доли продуктов неполного гидрирования и деоксигенации. Присутствие промежуточных продуктов процесса, таких как спирты, альдегиды, кислоты, алкены и диены способствует

более интенсивному протеканию побочных реакций, увеличивая долю высокомолекулярных соединений в составе жидких продуктов.

Использование сульфидных форм NiMo-катализаторов обеспечивают полную деоксигенацию масложирового сырья на протяжении не менее 500 часов. При этом способ введения гидрирующего компонента оказывает влияние на выход и состав продуктов гидродеоксигенации.

Катализатор NiMoS<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученный последовательной пропиткой растворами индивидуальных солей предшественников, показал высокую активность в реакции гидродеоксигенации подсолнечного масла, обеспечивая полную конверсию сырья и 100% степень удаления кислорода на протяжении не менее 500 часов работы. Согласно данным метода спектроскопии ЯМР на ядрах <sup>1</sup>Н и <sup>13</sup>С жидкие продукты содержат преимущественно алифатические углеводороды – алканы нормального и изостроения. Кислород- и серосодержащие соединения отсутствуют в составе. Концентрация нафтеновых и ароматических углеводородов, а также непредельных соединений в продуктах не превышает 1 % на момент отбора первой пробы, но с увеличением продолжительности эксперимента растет.

Выход основных и побочных продуктов процесса существенно не изменяется от времени процесса и составляет 82,4-85,3 %, 6,6-9,4 % и 7,3-8,8 % для жидкого углеводородного продукта, газообразных продуктов и воды соответственно (рис. 6). На протяжении всего эксперимента в продуктах преобладает содержание н-алканов, концентрация которых монотонно снижается в течение 500 часов от 96,3 до 90,3 %. Одновременно растет значение йодного числа продукта от 0,1 до 2,9 г I<sub>2</sub> на 100 г продукта (рис. 8).

Основными компонентами газообразных продуктов являются моно- и диоксид углерода, метан и пропан. Выход углеводородных газов ниже, чем для оксидной формы и практически не изменяется со временем. Соотношение мольных выходов газов  $C_1$  к сумме нечетных углеводородов превышает теоретически возможное значение и составляет 1,25-1,62. Помимо крекинга, еще одним возможным путем образования метана может быть разложение исходных триглицеридов с образованием метана и этана и свободных жирных кислот. Данное предположение согласуется со значением соотношения мольных выходов пропана и жидких продуктов процесса равное 0,22-0,27, что ниже теоретически возможного.

Выход  $CO_2$  не имеет существенных расхождений со значениями, полученными для оксидной формы, и составляет 1,4-1,6 %. Выход CO увеличивается со временем от 1,0 до 2,4 %. Основной вклад в состав жидких продуктов вносят  $C_{17}$  и  $C_{18}$  углеводороды,

содержание которых монотонно снижается от 87,7 до 73,2 %. Главным образом снижается содержание С<sub>17</sub> углеводородов с 27,1 до 16,2 %. Во-первых, основной причиной может служить уменьшение вклада направления декарбонилирования/декарбоксилирования, связанное с постепенной дезактивацией в результате закоксовывания. Согласно представлениям о механизмах деоксигенации Ni, расположенный на краях MoS<sub>2</sub> слоев в сульфидных катализаторах, принимает активное участие в деоксигенации карбоновых кислот, увеличивая вклад направления декарбонилирования и способствуя тем самым преимущественному удалению кислорода в виде СО [91]. Во-вторых, это может быть связано со снижением гидрирующей активности катализатора со временем. В связи с чем, образующиеся в результате деоксигенации алкены вступают в реакции конденсации с образованием углеводородов с числом атомов углерода в цепи больше 18.

Использование хелатных комплексов металлов для приготовления NiMoкатализаторов снижает взаимодействие активных NiMoS-фаз с носителем, увеличивая тем самым их дисперсность, а, следовательно, количество SH групп на поверхности, образующихся в результате осернения, обладающих Бренстедовской кислотностью [209].

Высокая дисперсность NiMoS-фаз и в частности высокая доступность Ni, способствует протеканию реакций декарбонилирования/декарбоксилирования, снижая тем самым выход жидкого углеводородного продукта до 81,0-84,0% (рис. 6). Низкому выходу жидкого углеводородного продукта и соответствующему более низкому выходу углеводородов дизельной фракции соответствует высокое содержание  $C_{15}$  и  $C_{17}$  углеводородов. Их концентрация в составе продуктов монотонно снижается от 42,8 до 32,8% (рис. 7). Преобладание  $C_{16}$  и  $C_{18}$  углеводородов указывает на преимущественное протекание реакций «прямой» гидродеоксигенации, но при этом доля реакций декарбонилирования/декарбоксилирования в 2 раза выше, чем для NiMoS<sub>x</sub>-катализатора, полученного методом последовательной пропитки растворами индивидуальных солей. Сравнивая состав газов, стоит отметить, что для NiMoC<sub>itt</sub>S<sub>x</sub>-катализатора углеводороды с нечетным числом атомов углерода в цепи образуется в равной степени как по реакции декарбонилирования, так и по реакции декарбоксилирования, если пренебречь протеканием побочных реакций с участием CO и  $CO_2$ . В то время как, для NiMoS<sub>x</sub>-катализатора преобладает путь декарбонилирования.

Выход пропана составляет 3,7-4,7 %, что ниже теоретического значения, указывая на дополнительное протекание гидрокрекинга триглицеридов с образованием метана и этана в качестве побочных продуктов.

В продуктах, как и в случае NiMoS<sub>x</sub>-катализатора, преобладают н-алканы, концентрация которых увеличивает от 88,0 до 92,6% в интервале времени от 4 до 308

часов (рис. 9). Далее наблюдается снижение их концентрации, вызванное ростом доли углеводородов и продуктов ИХ взаимодействия. непредельных Более высокая гидрирующая активность  $NiMoS_x$ -компонента, полученного ИЗ цитратных предшественников косвенно подтверждается данными определения йодного числа продуктов деоксигенации при разном времени работы катализатора. Для образца  $NiMo_{Citr}S_x/Al_2O_3$  этот показатель не превышает 0,3 г  $I_2/100$  г продукта при времени работы 500 часов, тогда как для  $NiMoS_x/Al_2O_3$  он составляет 0,4 уже при 111 часах, а при 500 часах достигает  $2.9 \Gamma I_2/100 \Gamma$  продукта (рис. 8).

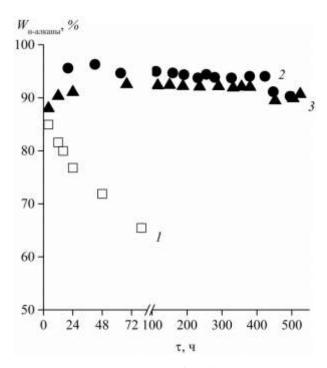


Рисунок 9 — Влияние времени работы  $(\tau, \tau)$  на содержание н-алканов в жидком углеводородном продукте продукта  $(W_{\text{н-алканы}}, \%)$  для катализаторов:  $I - \text{NiMoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $2 - \text{NiMoS}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $3 - \text{NiMo}_{\text{Citr}}\text{S}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Таким образом, оксидная форма NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора проявляет низкую активность и стабильность в процессе гидродеоксигенации подсолнечного масла, обеспечивая полноту превращения и деоксигенации в течение не более 24 часов. Взаимодействие активного компонента катализатора с носителем в результате термической обработки с образованием неактивных в реакциях шпинелей и трудность восстановления последних не обеспечивают должного количества и распределения активных компонентов на поверхности катализатора, что приводит к быстрой дезактивации.

Исходя из полученных результатов, применение сульфидных NiMo-катализаторов является более привлекательным, а метод нанесения активных компонентов из биметаллических цитратных комплексов с последующей обработкой диметилдисульфидом был выбран в качестве оптимального, и использован для приготовления катализаторов на дальнейших этапах работы.

## 4.2. Влияние типа и содержания модификатора на свойства катализаторов состава $NiMo_{Citr}S_x/\partial_xO_v-Al_2O_3$

Анализ жидких продуктов процесса методам ЯМР-спектроскопии на ядрах <sup>1</sup>Н показал, что независимо от времени работы катализатора в течение 150 часов в спектрах всех продуктов присутствуют исключительно пики с химическими сдвигами, характерными алифатических протонов. Пики химическими ДЛЯ c сдвигами, характерными для протонов, входящих в состав кислородсодержащих молекул и непредельных углеводородов не обнаружены. При этом содержание ароматических углеводородов не превышает 1%. Таким образом, можно констатировать, что на всех испытанных катализаторах протекает полная деоксигенация сырья, также исчерпывающее гидрирование двойных связей в жирнокислотных остатках непредельных кислот, содержащихся в масле.

Основными продуктами превращения подсолнечного масла являются жидкие углеводороды  $C_{5+}$ , газообразные вещества и вода. Выход жидких углеводородов на поданное масло на всех катализаторах практически не зависит от природы и содержания модификатора в катализаторе, и составляет 82,2-83,6 %, что находится в пределах интервала значений теоретического выхода. Выходы основных продуктов с течением времени существенно не изменяются за исключением первых 4-х часов эксперимента. В данный период времени наблюдается интенсивное протекание реакций крекинга, что выражается в повышении выхода легких  $C_5$ - $C_9$  углеводородов и  $C_1$ - $C_4$  газов. Повидимому, в данный период происходит дезактивация наиболее активных кислотных центров катализатора.

Основная доля продуктов приходится на углеводороды  $C_{10}$ - $C_{20}$  выход которых после "периода приработки" катализаторавыходит на стационарный уровень 78-82 % после первых суток испытаний. Выход продуктов крекинга не превышает 2 %, за исключением образцов серии  $NiMo_{Citr}S_x/BA$  с содержание оксида бора 15 мас. % и выше, на которых он может достигать 3,9 %. Следует отметить, что в составе продуктов, полученных на всех катализаторах, присутствуют углеводороды  $C_{21+}$ , хотя в сырье не содержится жирных

кислот с числом атомов углерода более 20. Максимальный выход углеводородов  $C_{21+}$  наблюдается на немодифицированных катализаторах (2,7 %) и образцах содержащих оксиды вольфрама (1,9-2,6 %), молибдена (2,5-2,8 %) и фосфора (2,2-2,7 %). Вероятнее всего, образование таких углеводородов связано с изначальным присутствием в сырье олигомеров непредельных жирных кислот, которые подвергаются гидрированию, а затем крекингу на испытываемых образцах катализаторов. Выход  $C_{21+}$  для боратмодифицированных образцов не превышает 1,6 %, что обусловлено более высокой кислотность данных систем.

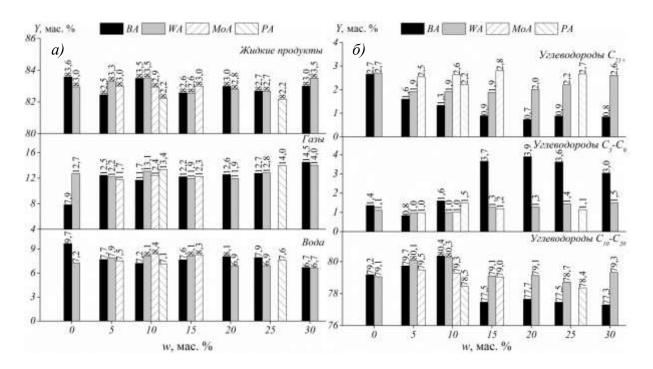


Рисунок 10 — Влияние содержания модификатора (w, мас.%) на выход основных продуктов (a) и состав жидкого углеводородного продукта ( $\delta$ ) (Y, мас.%) в процессе ГДО ПМ на катализаторах NiMo<sub>Citr</sub>S<sub>x</sub>/BA-x, NiMo<sub>Citr</sub>S<sub>x</sub>/WA-x, NiMo<sub>Citr</sub>S<sub>x</sub>/MoA-x и NiMo<sub>Citr</sub>S<sub>x</sub>/PA-x.

Выход газообразных продуктов, основными компонентами которых являются пропан, CO и  $CO_2$  на модифицированных NiMo<sub>Citr</sub>S<sub>x</sub>-катализаторах не превышает 14,5 %. Выход пропана составляет 4,7-5,1 % для всех образцов, что соответствует стехиометрическому значению выхода, рассчитанному для случая полного гидрирования всех глицерольных остатков (5,0 %). С учетом отсутствия (за исключением следовых количеств) этана в продуктах, это позволяет заключить, что первичное превращение триглицеридов жирных кислот протекает через стадию разрыва связи C-O в глицерольных остатках. Сопоставление выхода пропана и суммарного выхода жидких

углеводородов ( $C_3/C_{y/B}$ , моль/моль), показало, что их молярное соотношение для всех катализаторов составляет 0,32-0,34, что близко к молярному соотношению глицерольных фрагментов и жирнокислотных остатков в маслах (1/3).

В условиях исследуемого каталитического процесса образование метана возможно по двум маршрутам.

Первый маршрут связан с восстановлением оксидов углерода по реакциям:

$$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O (24)$$

$$CO_2 + 4H_2 = CH_4 + 2H_2O, (25)$$

термодинамическое равновесие которых допускает их протекание в условиях эксперимента.

Также метан может образовываться в результате реакций гидрогенолиза углеводородов  $C_{15}$ - $C_{18}$ , протекающих на поверхности нанесенного металла. Определить интенсивность их протекания можно, исходя из соотношения  $C_1/C_{n-1}$ , где  $C_{n-1}$  - суммарный выход (моль) углеводородов  $C_{15}$  и  $C_{17}$ , а  $C_1$  – CO,  $CO_2$  и  $CH_4'$ , где  $CH_4'$  – количество моль метана, образующегося в результате вторичных превращений. Найти величину  $CH_4'$  можно, вычтя из общего количества метана, образующегося в эксперименте, количество метана, образующегося в результате разложение триглицеридов жирных кислот:

$$n(CH_4') = n(CH_4^{\text{OGIII}}) - n(CH_4^{\text{T}}), \tag{26}$$

где  $n(CH_4^{\text{общ}})$  - общее количество метана в продуктах, моль;  $n(CH_4^{\text{TГ}})$  - количество метана (моль), образующегося в результате разложение триглицеридов жирных кислот, моль.

Количество метана (моль), образующегося в результате разложение триглицеридов жирных кислот, оценивали по количеству этана (моль) получившегося в условиях эксперимента, так как метан и этан образуются в эквивалентных количествах. При этом учитывалось, что суммарное содержание этана и пропана в газе примерно соответствует молярному соотношению глицерольных фрагментов и жирнокислотных остатков в маслах (1/3).

Для всех катализаторов на анион-модифицированных носителях соотношение  $C_1/C_{n-1}$ , близко к стехиометрическому (0,95–1,05), и свидетельствует об образовании основной части метана в результате метанирования оксидов углерода, и минимальном вкладе реакций гидрогенолиза и крекинга углеводородов в этот процесс (рис. 11a).

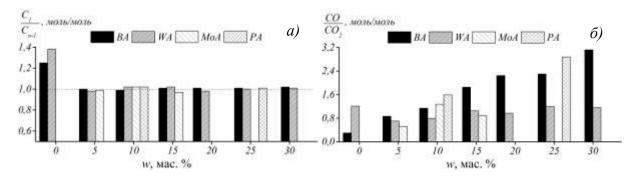


Рисунок 11 — Влияние содержания модификатора (w, мас.%) на мольное соотношение  $C_1/C_{n-1}$  (моль/моль) (a) и  $CO/CO_2$  (моль/моль) ( $\delta$ ) в процессе ГДО ПМ.

На немодифицированных катализаторах интенсивность протекания гидрогенолиза существенно выше — соотношение  $C_1/C_{\rm n-1}$  составляет 1,25-1,38 для систем NiMo<sub>Citr</sub>S<sub>x</sub>/A с температурой прокаливания носителя 550-750 °C, что, по-видимому, связано с присутствием в этих образцах восстановленных форм никеля, не входящих в состав NiMoS<sub>x</sub>-фаз.

Выход монооксида углерода с ростом содержания оксида бора в образцах возрастает, а выход  $CO_2$ , напротив, снижается (рис. 11б). Вероятнее всего, с изменением кислотности носителя меняется соотношение скоростей реакций декарбоксилирования и декарбонилирования, обусловленное изменением дисперсности нанесенных  $NiMoS_x$ -фаз, при снижении размеров которых закономерно возрастает доля атомов на гранях слоёв сульфида молибдена, а следовательно и доля активных центров, содержащих Ni, на которых протекают реакция deCO. Похожая тенденция наблюдается для алюмофосфатных образцов. Для вольфрамат- и молибдатсодержащих катализаторов влияние кислотности менее выражено, что может быть связано с образованием сульфидов Mo и W в процессе активации данных образцов.

Одним из важных показателей для оценки одностадийной переработки масложирового сырья для производства компонентов дизельного топлива с улучшенными низкотемпературными характеристиками является содержание изо-алканов в продуктах. Для оценки активности катализаторов в реакциях изомеризации использовалось содержание разветвленных алканов в жидких продуктах процесса. На рис. 12 представлена зависимость содержание изопарафинов в составе продуктов от времени работы катализатора для исследованных образцов.

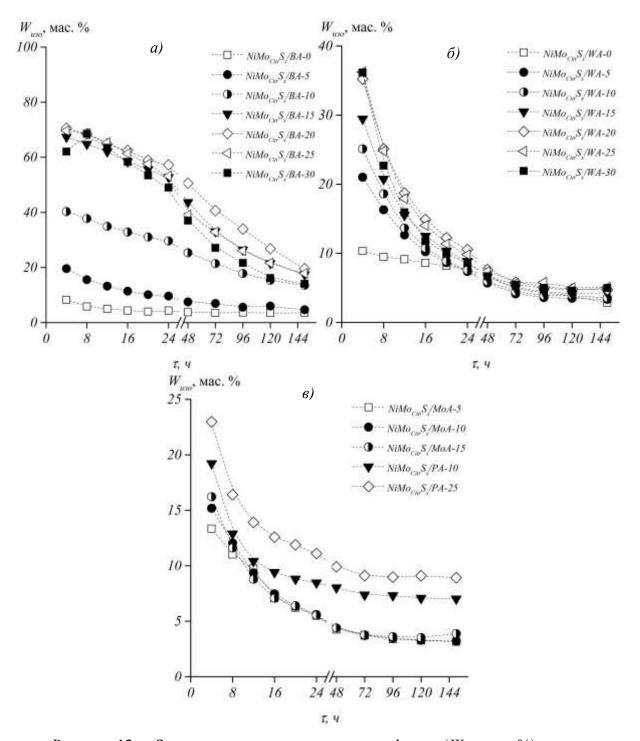


Рисунок 12 — Зависимость содержания изопарафинов ( $W_{\rm изо}$ , мас.%) в продуктах процесса от времени работы ( $\tau$ , ч) для катализаторов NiMo<sub>Citr</sub>S<sub>x</sub>/BA-x (a), NiMo<sub>Citr</sub>S<sub>x</sub>/WA-x ( $\delta$ ), NiMo<sub>Citr</sub>S<sub>x</sub>/MoA-xи NiMo<sub>Citr</sub>S<sub>x</sub>/PA-x ( $\epsilon$ ).

Как видно из представленных данных, содержание изоалканов зависит от концентрации модификатора, а, следовательно, от концентрации бренстедовских кислотных центров на его поверхности, и для образцов с максимальной кислотностью носителя (20-30 мас.% модификатора) их содержание может достигать 67-71 % (ВА) и 35-36 % (WA) в начальные моменты времени. Катализаторы на основе фосфат- и

молибдатсодержащих носителей существенно уступают им в изомеризующей активности – доля монометилзамещенных изомеров в сумме октадеканов для них не превышает 23%.

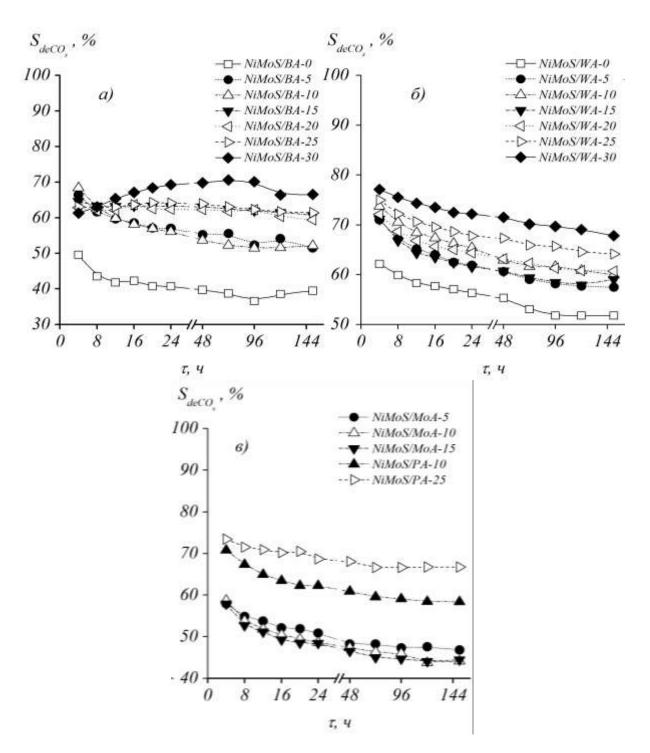


Рисунок 13 — Зависимость селективности образования продуктов реакций  $deCO_x$  ( $S_{deCO_x}$ , %) от времени работы ( $\tau$ , ч) для катализаторов  $NiMo_{Citr}S_x/BA-x$  (a),  $NiMo_{Citr}S_x/WA-x$  ( $\delta$ ),  $NiMo_{Citr}S_x/MoA-x$ и  $NiMo_{Citr}S_x/PA-x$  ( $\epsilon$ ).

Кислотность носителей оказывает значительное влияние на правления деоксигенации сырья. С ростом концентрации БКЦ, определенной по результатам зондовой ЭПР-спектроскопии, наблюдается увеличение выхода продуктов реакций  $deCO_x$ , а одновременное повышение соотношения  $CO/CO_2$  в газовой фазе указывает на преимущественное протекание реакций декарбонилирования (deCO). Массовая доля углеводородов с нечетным числом атомов углерода в продуктах возрастает от 40 до 70 % и от 60 до 80 % при увеличении содержания модификатора в носителе от 0 до 30 мас.% для ВА и WA соответственно (рис. 13a и b). Для молибден- и фосфорсодержащих образцов наблюдается аналогичное влияние (рис. 13a).

С течением времени для всех образцов наблюдается монотонное снижение доли углеводородов с нечетным числом атомов углерода, а также доли изоалканов в жидких продуктах гидродеоксигенации, при сохранении общей гидрирующей активности катализатора (отсутствие алкенов), что указывает на преимущественную дезактивацию кислотных центров катализатора.

## 4.3. Влияние типа и содержания модификатора на свойства борат- и вольфраматсодержащих платиновых катализаторов

На всех исследуемых платиновых катализаторах, независимо от содержания модификатора, в условиях проведения эксперимента была достигнута полная конверсия подсолнечного масла и 100% степень деоксигенации образующихся жирных кислот и промежуточных продуктов их превращения на протяжении не менее 24 ч работы. Полнота деоксигенации подтверждается данными по анализу жидких продуктов процесса методом ЯМР на ядрах <sup>1</sup>Н и <sup>13</sup>С. Согласно полученным результатам, в жидких продуктах, главным образом, содержатся алканы линейной и разветвленной структуры, преимущественно монометилзамещенные углеводороды. В продуктах, полученных при испытании Рткатализаторов с содержанием WO<sub>3</sub> 10 мас.% и более, в жидких продуктах дополнительно обнаружено присутствие нафтеновых и ароматических углеводородов, а также непредельных соединений, концентрация которых монотонно возрастает с увеличением времени проведения эксперимента.

Основными продуктами превращения подсолнечного масла являются жидкие углеводороды  $C_{5+}$ , углеводородные газы  $C_1$ - $C_4$ , неорганические газы CO и  $CO_2$ , а также вода. Выход и углеводородный состав продуктов зависит от содержания модификатора (мас.%) в составе катализатора и дисперсности нанесенной платины.

Выход жидких продуктов на катализаторах серии Pt/BA-x составляет 81,5-83,5 %, для серии Pt/WA-x он несколько выше — 82,4-85,8 %, что хорошо согласуется с расчетными значениями выхода жидких продуктов при переработке сырья данного состава. При этом наблюдаемый рост выхода жидких продуктов с увеличение концентрации модификатора можно объяснить увеличением доли продуктов с четным числом атомов углерода в углеводородной цепи, образующихся по направлению «прямой» гидродеоксигенации. Выход продуктов крекинга (углеводородов  $C_5$ - $C_9$ ) для образцов с низким содержанием модификатора не превышает 2 %, однако существенно возрастает до 23,2% для катализаторов с концентрацией  $B_2O_3$  20 мас.% и до 12,7-12,9 % для образов, содержащих 15-25 мас.% WO<sub>3</sub>. При этом для катализаторов Pt/WA-15-Pt/WA-25 в продуктах с увеличением времени эксперимента растет доля углеводородов  $C_{21}$ - от 1,7 до 3,9 %, а на  $^1$ H спектрах обнаружены пики, химические сдвиги которых соответствуют водороду, входящему в состав непредельных, нафтеновых и ароматических соединений, что указывает на снижение гидрирующей активности катализаторов.

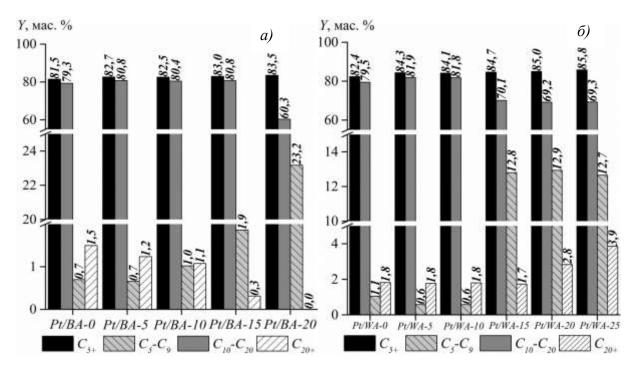


Рисунок 14 — Влияние содержания модификатора на выход и состав жидкого углеводородного продукта (Y, мас.%) в процессе ГДО ПМ на катализаторах Pt/BA-x (a) и Pt/WA-x ( $\delta$ ).

Для серии боратмодифицированных катализаторов отсутствие высокомолекулярных соединений в составе жидких продуктов объсняется кислотностью образцов при

одновременно высоких значениях дисперсности нанененной платины, что способствует интенсивному протеканию реакций крекинга гидрирования И непредельных углеводородов В реакционной Отсутствие непредельных соединений смеси. подтверждается результатами определения йодного числа жидких продуктов процесса.

Выход газообразных продуктов для образцов Pt/WA-0-Pt/WA-15 не превышает 9,3-11,5 % и с ростом концентрации модификатора до 25 мас.% снижается до 6,0-7,7 %. Для боратмодифицированных систем выход газов составляет 12,6-12,8% и лишь для образца обладающего наибольшей кислотностью Pt/BA-20 достигает 15,1 %. Основными компонентами газообразных продуктов являются метан, этан, пропан и неорганические СО и СО<sub>2</sub>.

В состав газообразных продуктов процесса гидродеоксигенации подсолнечного масла на немодифицированном образце Pt/WA-0 основной вклад вносят метан (2,9-4,1 %) и этан (1,4-1,7 %). Введение  $WO_3$  в количестве 5-10 мас.% в состав катализатора приводит к снижению выхода метана и этана. Одновременно происходит рост выхода CO и  $CO_2$ . Увеличение концентрации модификатора до 15-25 мас.% уменьшает выход CO до 0,8-1,9 %,  $CO_2$  до 0,7-1,5 %, метана до 0,1-0,5 % и этана до 0,4-0,6%. Выход пропана для модифицированных систем составляет 3,6-4,9 % и существенно превышает данный показатель для Pt/WA-0 – 1,6-2,0 %. Для серии боратмодифицированных катализаторов наблюдается монотонное увеличение выход пропана от 2,2 до 2,8 % при соответствующем снижении выходов метана (от 5,3 до 3,0 %) и неизменном выходе этана (1,8-2,0 %) с ростом доли  $B_2O_3$  в катализаторе от 0 до 20 мас.%.

Сопоставление выходов пропана и суммарного выхода жидких углеводородов, показало, что их молярное соотношение для Pt/WA-0 катализатора составляет 0,13, что ниже соотношения глицерина и жирнокислотных остатков в маслах -0,33. Таким образом, гидрокрекинг ТЖК на немодифицированном катализаторе протекает главным образом с разрывом связи C-C и образованием метана и этана в качестве побочных продуктов. Рост концентрации  $WO_3$  в катализаторе увеличивает соотношения  $C_3/C_{y/8}$  до значений 0,22-0,33, а, следовательно, приводит к изменению направления гидрокрекинга ТЖК, способствуя разрыву C-O связи. Данное соотношение для боратсодержащих Pt-катализаторов ниже, чем для  $NiMo_{Citr}S_x$ -катализаторов и составляет 0,17-0,21. Кроме того, в газообразных продуктах процесса присутствуют заметные количества этана, из чего следует, что, в отличие от  $NiMo_{Citr}S_x$ -катализаторов, на платиновых боратсодержащих образцах значительная часть сырья превращается по пути разрыва C-C-связи в глицерольных остатках.

Мольное соотношение  $C_1/C_{n-1}$  для образцов с содержанием модификатора  $B_2O_3$  0-15 мас.% и  $WO_3$  0-10 мас.% составляет 1,25-1,40 и 1,15-1,35 соответственно, и свидетельствует о протекании реакций гидрогенолиза, который, по-видимому, протекает на поверхности восстановленных частиц нанесенной платины (рис. 15). С ростом содержания  $WO_3$  до 25 мас.% активность в реакциях гидрогенолиза снижается до значений 0,96-1,04, указывая на то, что все газы  $C_1$  образуются в результате реакций  $deCO_x$ . Высокое значение этого соотношения для катализатора Pt/BA-20 может объясняться более низким выходом углеводородов  $C_{15}$  и  $C_{17}$  в результате их крекинга и образования более легких углеводородов  $C_5$ - $C_{14}$ . При этом выход метана, образующегося в результате вторичных превращений моно- и диоксида углерода, снижается от 0,078 до 0,038 моль для боратсодержащих и от 0,046 до 0 моль для вольфраматсодержащих систем (рис. 16).

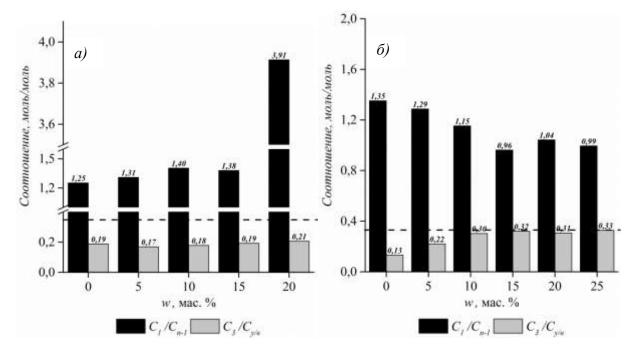


Рисунок 15 — Влияние содержания модификатора (w, мас.%) на мольное соотношение  $C_1/C_{n-1}$  (моль/моль) и  $C_3/C_{y/B}$  (моль/моль) в процессе ГДО ПМ на катализаторах Pt/BA-x (a) и Pt/WA-x ( $\delta$ ).

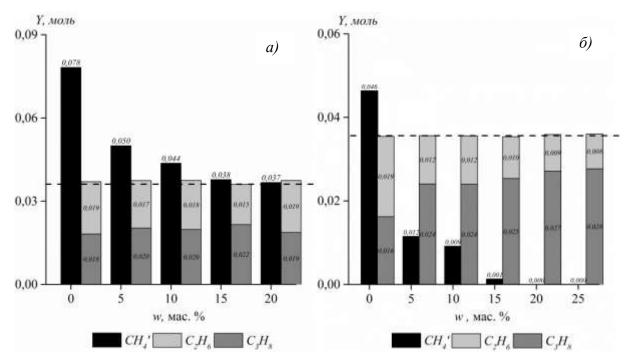


Рисунок 16 — Влияние содержания модификатора (w, мас. %) на выход метана ( $CH_4'$ ), этана и пропана (Y, моль) в процессе ГДО ПМ на катализаторах Pt/BA-x (a) и Pt/WA-x (a).

Жидкие продукты, полученные при испытании немодифицированных катализаторов Pt/BA-0 и Pt/WA-0, на протяжении всего эксперимента содержат 1,9-7,7 % разветвленных алканов. Введение до 5 мас. % модификатора не приводит к существенному изменению группового состава продуктов, сохраняя долю монометилзамещенных изопарафинов на 1,9-7,2 %. Увеличение содержания изоалканов с ростом концентрации модификатора коррелирует с концентрацией бренстедовских кислотных центров в катализаторах. Для образца Pt/BA-20, обладающего наибольшей кислотностью, доля изопарафинов может достигать 86,3 %. Для серии вольфраматмодифицированных катализаторов наибольшее содержание изоалканов получено на образце Pt/WA-15 – 74,2 % (рис. 17). Для систем, содержащих 20-25 мас.% WO<sub>3</sub> кроме н- и изоалканов в продуктах отмечено появление нафтенов, аренов и алкенов. Содержание непредельных соединений растет с увеличением содержания модификатора в катализаторе и времени проведения эксперимента, что объясняется низкой дисперсностью платины в этих образцах. Для всех систем изомеризующая способность всех образцов снижается, что может быть связано с постепенной дезактивацией кислотных центров катализаторов в результате закоксовывания. Через 24 часа испытаний концентрация изо-алканов для вольфраматмодифицированных образцов не превышает 35,7 %. Высокие показатели дисперсности нанесенной платины и концентрации бренстедовских кислотных центров

для образца Pt/BA-20 обеспечивают высокую активность катализатора в реакциях изомеризации. Это позволяет сохранять практически неизменным долю изопарафинов в составе продуктов на протяжении всего времени эксперимента.

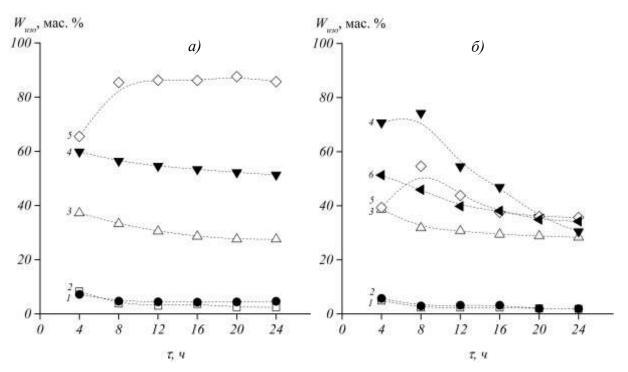


Рисунок 17 — Зависимость содержания изопарафинов ( $W_{\text{изо}}$ , мас.%) в продуктах процесса от времени работы ( $\tau$ , ч) для катализаторов Pt/BA-x (a) и Pt/WA-x ( $\delta$ ) с содержанием модификатора (мас.%): I– 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 20;  $\delta$  – 25...

Зависимость соотношения  $(C_{15}+C_{17})/(\sum C_{15-18})$  от кислотности носителя для Pt-катализаторов существенно отличается от таковой для NiMo<sub>Citr</sub>S<sub>x</sub>-систем (рис. 18). Доля продуктов de $CO_x$ , полученных на немодифицированных катализаторах превышает 80 %. При введении обоих типов модификаторов происходит снижение этого показателя, причем для Pt/BA оно наблюдается во всём интервале содержаний оксида бора. Эту закономерность можно объяснить повышением вклада "прямой" гидродеоксигенации через промежуточное образование высших спиртов и их последующей дегидратацией, которой способствует рост кислотности носителя. Схожая закономерность наблюдается для систем на основе оксида вольфрама. Низкая дисперсность Pt для катализаторов с содержанием WO<sub>3</sub> 20-25 мас.% не обеспечивает необходимую степень гидрирования образующихся на промежуточных стадиях непредельных углеводородов. Алкены способны вступать в реакции конденсации и полимеризации с образованием высокомолекулярных соединений, а также адсорбироваться на поверхности катализатора в виде высококонденсированных структур - предшественников коксовых отложений,

блокируя тем самым доступ к активным центрам катализатора. Высокие показатели дисперсности нанесенного металла для образцов Pt/WA-0–Pt/WA-10 позволяют получать продукты, в которых отсутствуют алкены не только на протяжении 24 часов, но и не менее 150 часов эксперимента.

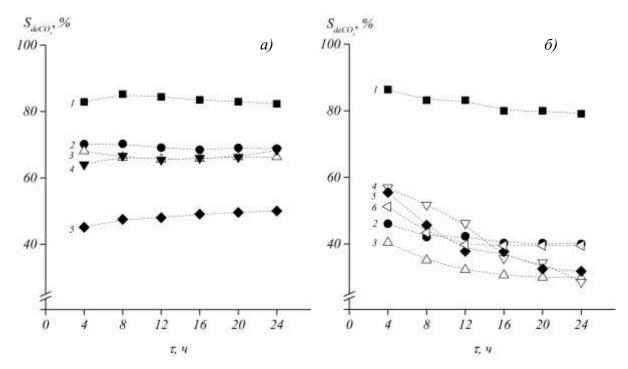


Рисунок 18 — Зависимость селективности образования продуктов реакций  $deCO_x$  ( $S_{deCO_x}$ , %) от времени работы ( $\tau$ , ч) для катализаторов Pt/BA-x (a) и Pt/WA-x ( $\delta$ ) с содержанием модификатора (мас.%): I– 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 20; 6 – 25.

Увеличение мольного соотношения  $CO/CO_2$  с ростом доли модификаторов в катализаторах (рис. 19) в совокупности со снижением доли метана, образующегося в результате вторичных превращений CO и  $CO_2$ , а также предположением, что скорость гидрирования оксидов углерода одинакова в условиях эксперимента, позволяет сделать вывод о том, что с увеличением концентрации кислотных центров Бренстеда увеличивается вклад реакций декарбонилирования в направление  $deCO_x$ . При этом снижение доли продуктов  $deCO_x$  с течением времени для вольфраматмодифицированных катализаторов и образцов с содержанием  $B_2O_3$  0-10 мас.% может быть связано с отложением кокса на металлических центрах катализатора и их постепенной дезактивацией. Для катализаторов Pt/BA-15 и Pt/BA-20 наблюдается рост содержания углеводородов  $C_{15}$  и  $C_{17}$  в продуктах процесса при сохранении высокой гидрирующей активности, что, скорее всего, указывает на преимущественную дезактивацию кислотных центров катализатора с увеличением продолжительности эксперимента.

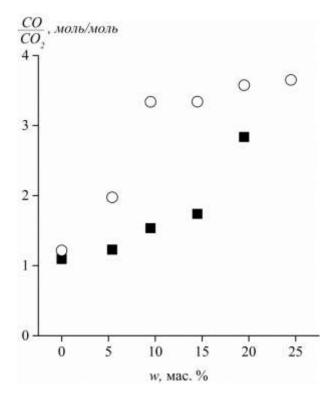


Рисунок 19 — Влияние содержания модификатора (w, мас.%) в составе катализатора на мольное соотношение  $CO/CO_2$ .

Таким образом, анионное модифицирование алюмооксидных платиновых катализаторов не только снижает долю н-алканов в продуктах переработки масложирового сырья, улучшая тем самым их низкотемпературные характеристики, но и приводит к изменению соотношения скоростей деоксигенации, увеличивая вклад "прямой" гидродеоксигенации, в которой кислород удаляется в виде воды.

#### Заключение к главе 4

Показано влияние состава анион-модифицированных оксидов алюминия  $B_2O_3$ - $Al_2O_3$ ,  $WO_3$ - $Al_2O_3$ ,  $MoO_3$ - $Al_2O_3$  и  $P_2O_5$ - $Al_2O_3$  на каталитические свойства Pt- и  $NiMo_{Citr}S_x$ - катализаторов в процессе гидродеоксигенации подсолнечного масла.

Процесс гидродеоксигенации подсолнечногомасла проводили при температуре  $380\,^{\circ}$ С и давлении  $4,0\,$  МПа, массовой скорости подачи сырья  $1\,^{\circ}$  ч $^{-1}$ , соотношении  $H_2$  сырье  $=2500\,$  нм $^3$ :м $^3$ . Показано, что метод нанесения активного компонента NiMoS<sub>х</sub>-катализаторов из биметаллических цитратных комплексов обеспечивает высокую активность и стабильность катализатора в процессе гидродеоксигенации масложирового сырья по сравнению с катализатором, полученным последовательной пропиткой

растворами индивидуальных солей молибдена и никеля и оксидной формой катализатора. Период стабильной работы образца в режиме полной гидродеоксигенации сырья составляет не менее 500 часов.

На всех  $NiMo_{Citr}S_x$ -катализаторах независимо от содержания модификатора на протяжении не менее 150 ч была достигнута полная конверсия и 100 % степень деоксигенации образующихся жирных кислот и промежуточных продуктов их превращения. Выход жидких углеводородных продуктов на поданное масло практически не зависит от природы и содержания модификатора в катализаторе и составляет 82,2-83,5 %. Основная доля продуктов приходится на углеводороды  $C_{10}$ - $C_{20}$ , а выход продуктов крекинга не превышает 2 % для всех систем за исключением образцов серии NiMo<sub>Citr</sub>S<sub>x</sub>/BA, для которых он может достигать 3,9 %. Содержание изопарафинов зависит от концентрации модификатора, а, следовательно, от концентрации бренстедовских кислотных центров на его поверхности, и для образцов с максимальной кислотностью носителя (20-30 мас.% модификатора) содержание изоалканов может достигать 67-71 % (BA) и 35-36 % (WA) в начальные моменты времени. Катализаторы на основе фосфат- и молибдатсодержащих носителей существенно уступают им в изомеризующей активности - доля изоалканов для них не превышает 23 %. Массовая доля  $C_{15}$  и  $C_{17}$  углеводородов в продуктах возрастает при увеличении содержания модификатора в носителе, а преимущественным направлением удаления кислорода является реакция декарбонилирования.

Активность Рt-катализаторов в процессе гидродеоксигенации подсолнечного масла исследовалась в течение 24 ч. Состав продуктов переработки масла зависит от содержания модификатора и дисперсности нанесенной платины. Для высокодисперсных платиновых алюмоборатных катализаторов значительная часть сырья превращается по пути разрыва *С-С*-связи в глицерольных остатках. При этом, для вольфраматмодифированных Рt-катализаторов соотношение выходов пропана и жидких углеводородов составляет 0,29-0,33, и не отличается от такового для NiMo<sub>Citr</sub>S<sub>x</sub>-катализаторов. При введении обоих типов модификаторов происходит повышением вклада реакций прямой гидродеоксигенации в общую схему деоксигенации сырья, которой способствует рост кислотности носителя. Углеводороды С<sub>15</sub> и С<sub>17</sub>, присутствующие в продуктах, образуются преимущественно по реакции декарбонилирования. Для образца содержащего 20 мас.% В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> содержание изомеров октадекана может достигать 86,3 %. Для серии вольфраматмодифицированных катализаторов наибольшее содержание изоалканов получено на образце Pt/WA-15–74,2 %, а при дальнейшем росте доли WO<sub>3</sub> до 20-25 мас.% растет содержание непредельных соединений, что объясняется низкой дисперсностью платины в этих образцах.

#### ГЛАВА 5

#### Исследование дезактивированных катализаторов

### 5.1 Данные термического анализа исходных и отработанных катализаторов NiMo- и Pt-катализаторов

Результаты ДТА-ТГА, полученные для серий исходных и отработанных NiMo $_{Citr}$ S $_x$ - и Pt- катализаторов, нанесенных на борат- и вольфраматмодифицированные носители, представлены на рис. 20-28.

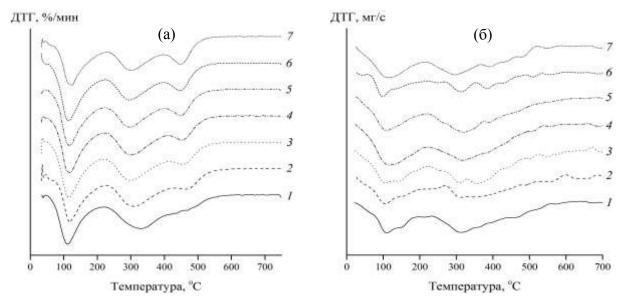


Рисунок 20- Профили ДТГ NiMoS/WA-x (a) и NiMoS/BA-x (б) катализаторов с содержанием модификатора, мас.%: I - 0; 2 - 5; 3 - 10; 4 - 15; 5 - 20; 6 - 25; 7 - 30.

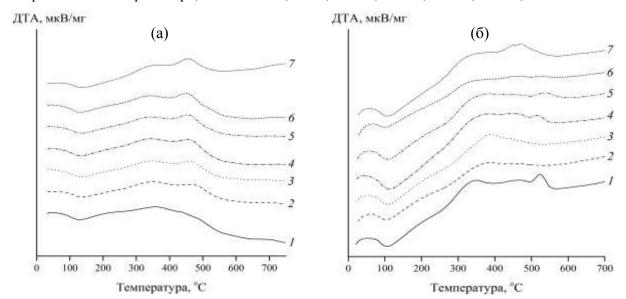


Рисунок 21- Профили ДТА NiMoS/WA-x(a) и NiMoS/BA-x (б) катализаторов с содержанием модификатора, мас.%: I-0; 2-5; 3-10; 4-15; 5-20; 6-25; 7-30.

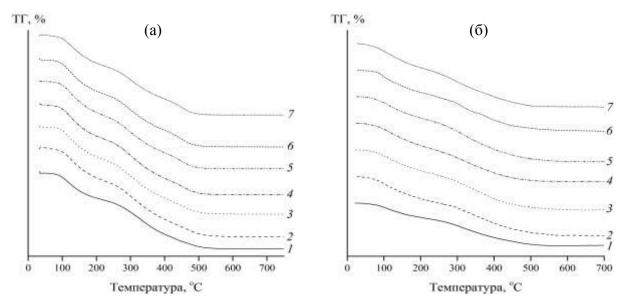


Рисунок 22- Профили ТГ NiMoS/WA-x (a) и NiMoS/BA-x (б) катализаторов с содержанием модификатора, мас.%: I-0; 2-5; 3-10; 4-15; 5-20; 6-25; 7-30.

На термограммах для непрокаленных NiMo<sub>Citr</sub>S<sub>x</sub>/WA-х катализаторов наблюдается три пика: 25-220 °C (1), 220-400 °C (2) и 400-550 °C (3). Уменьшение массы в диапазоне 25-220 °C с максимумом при ~ 110 °C происходит за счет удаления физически адсорбированной воды с поверхности катализаторов. Потеря массы в низкотемпературном интервале составляет 5,0-6,3 % и сопровождается эндотермическим эффектом. Интенсивная потеря массы образцов при 220-400 °C (6,1-7,3 %) связана с окислительным разложением цитратного комплекса и сопровождается экзотермическим эффектом с максимумом при ~ 350 °C. Разложение цитрата представляет собой многоступенчатый процесс, в котором этапы перекрывают друг друга, и поэтому они не видны отчетливо на кривых ТГ/ДТА. Дальнейшая деструкция органических фрагментов и окисление остаточного после их разложения углерода происходит в интервале температур 400-550 °C с потерей массы 2,3-2,9 %. Термограммы для серии  $NiMo_{Citr}S_x/BA-x$  катализаторов имеют аналогичный вид. Уширение пиков, соответствующих разложению цитратного комплекса в образцах, указывает на неоднородность разлагаемых соединений, которая может быть следствием частичного и неравномерного разрушения комплекса после термообработки при 220 °C. Таким образом, результаты ТГА показывают, что разложение лимонной кислоты начинается при ~ 200 °C и заканчивается примерно при 550 °C, и что почти весь комплекс, добавленный к катализаторам, разрушается в атмосфере воздуха при температурах до 550 °C.

ТГ и ДТГ профили для серии исходных Pt-катализаторов показали, что потеря массы была существенно меньше по сравнению с отработанными образцами. ДТГ профили показали линейные тренды с отсутствием максимумов и минимумов на них.

После испытания закоксованные катализаторы были исследованы с применением ДТА-ТГА и ЭПР спектроскопии. Результаты термического анализа образцов приведены на рис. 23-28. Перед проведением измерений образцы были отмыты от остатков растительного масла и адсорбированных продуктов реакции. Как следует из представленных дериватограмм для дезактивированных NiMo<sub>Citr</sub>S<sub>x</sub>/WA-x катализаторов, помимо широкого пика удаления различных форм воды ( $\sim$ 120 °C,  $\Delta m$  < 2 %, эндо-эффект) можно выделить две области потери массы. Экзотермические пики на кривой ТГА с максимумами в области 340-355 °C ( $\Delta m = 3-8$  %) относятся к окислению сульфидной серы [210], пики с максимумами в области 430-440 °С ( $\Delta m = 5-9$  %) связаны с окислением кокса [211]. Однако при окислении сульфидов Мо и Ni происходит замещение серы кислородом, при этом степень окисления металлов меняется, что не дает возможности связать потерю массы с однозначным изменением химического состава. Второй экзотермический пик однозначно связан с окислением кокса и удалением его с поверхности катализатора. Соотношение площадей пиков ДТГ-кривых в образцах исследованной серии катализаторов меняется, а общее содержание углеродных отложений составляет от 9 до 17 % и также зависит от содержания WO<sub>3</sub>. Отметим, что для образцов с содержанием WO<sub>3</sub> 0-10 мас.% наблюдается дополнительный сигнал в области 700 °C ( $\Delta m$ = 1-4 %), который, вероятно, появляется вследствие частичной сублимации МоО<sub>3</sub> при низком содержании модификатора оксидавольфрама в носителе [212]. На ДТА-кривой этот процесс для образца  $NiMo_{Citr}S_x/WA-0$  выражен в виде эндо-эффекта, тогда как в случае NiMo<sub>Citr</sub>S<sub>x</sub>/WA-5 и NiMo<sub>Citr</sub>S<sub>x</sub>/WA-10 на эндо-эффект накладываются слабые экзоэффекты. Термический анализ дезактивированных NiMo<sub>Citt</sub>S<sub>x</sub>/BA-х катализаторов также показал наличие двух чётких пиков окислительного разложения углеродных отложений с максимумами при температурах 310-330 °C и 400-430 °C. Потеря массы для образцов в серии меняется, а содержание углеродных отложений изменяется от 13 до 16 % и зависит ОТ содержания  $B_2O_3$ . При ЭТОМ В катализаторе, полученном на основе немодифицированного оксида алюминия, имеется дополнительный пик, смещённый в более высокотемпературную область (440-450 °C), а содержание углеродных отложений на нём выше, чем на модифицированных системах, и имеет значение 21 мас.%. Основная доля потери массы для каждого из образцов приходится на область выше 300 °C, т.е. углеродные отложения локализованы преимущественно на поверхности носителя и практически не блокируют гидрирующий компонент, о чем косвенно свидетельствует

сохранение активности образцов в гидрогенизационных процессах на протяжении всего цикла испытаний.

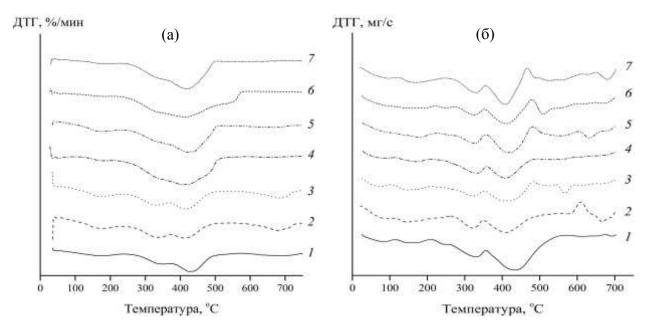


Рисунок 23 - Профили ДТГ дезактивированных Nі $Mo_{Citr}S_x/WA-x$  (a) и Nі $Mo_{Citr}S_x/BA-x$  (б) катализаторов с содержанием модификатора, мас.%: 1-0; 2-5; 3-10; 4-15; 5-20; 6-25; 7-30.

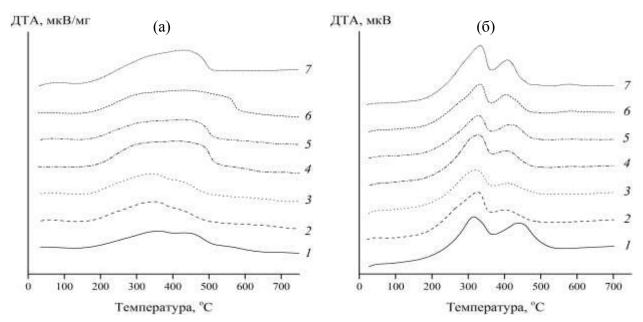


Рисунок 24 - Профили ДТА дезактивированных NiMo<sub>Citr</sub>S<sub>x</sub>/WA-x (a) и NiMo<sub>Citr</sub>S<sub>x</sub>/BA-x (б) катализаторов с содержанием модификатора, мас.%: 1-0; 2-5; 3-10; 4-15; 5-20; 6-25; 7-30.

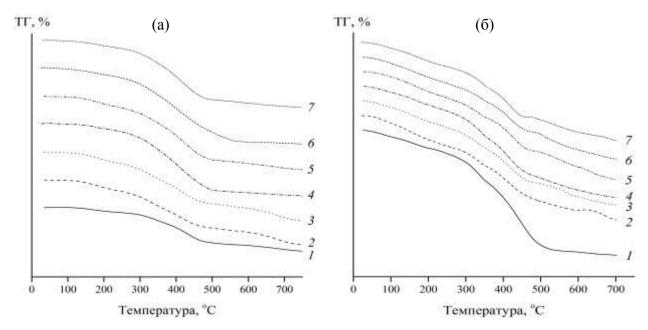


Рисунок 25 - Профили ТГ дезактивированных NiMo<sub>Citr</sub>S<sub>x</sub>/WA-x (a) и NiMo<sub>Citr</sub>S<sub>x</sub>/BA-x (б) катализаторов с содержанием модификатора, мас.%: 1-0; 2-5; 3-10; 4-15; 5-20; 6-25; 7-30.

Рассматривая форму и положение пиков на кривых ТГ/ДТГ для дезактивированных Рt-образцов, можно идентифицировать три преобладающих типа кокса, который формируется на катализаторах. Первый пик, который сосредоточен в диапазоне температур 120-300 °C, относят к коксу углеводородного типа, отложившийся на металлических центрах [213]. Данный тип кокса содержит большое количество водорода и является более реакционноспособным по отношению к кислороду. Второй пик (300-470 °C) относится к коксу с дефицитом водорода, который находится вблизи границы раздела металл/носитель [214,215]. Третий пик, максимум которого приходитсяна температуру  $\sim$ 525 °C, относят к графитоподобному коксу, осажденному на носителе, и почти не содержит водорода [216]. Потерю массы катализаторов до 120 °C ( $\Delta m = 0.24$ -0,42 %), сопровождающуюся эндотермическим эффектом, следует отнести к удалению физически адсорбированной воды с поверхности катализаторов.

В результате модифицирования катализаторов добавками WO<sub>3</sub> происходит изменение профиля кривых ДТГ и смещение максимумов пиков в более высокотемпературную область. Из данных обнаружено, что кокс на катализаторах с содержанием WO<sub>3</sub> 0-10 мас.% в основном расположен на металле и поблизости от него. Доля второго пика увеличилась с 1,40 до 8,31 %, а доля графитоподобного кокса увеличилась в 6 раз при увеличении концентрации модификатора от 10 до 25 мас.% в составе носителя.

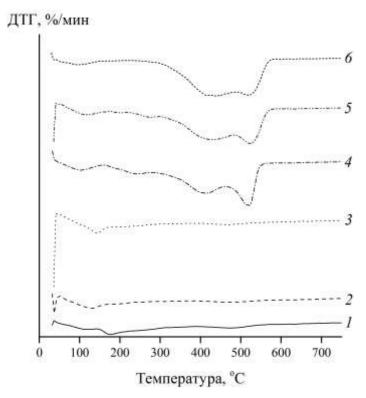


Рисунок 26 - Профили ДТГ дезактивированных Pt/WA-x катализаторов с содержанием WO<sub>3</sub>, мас.%: I-0; 2-5; 3-10; 4-15; 5-20; 6-25.

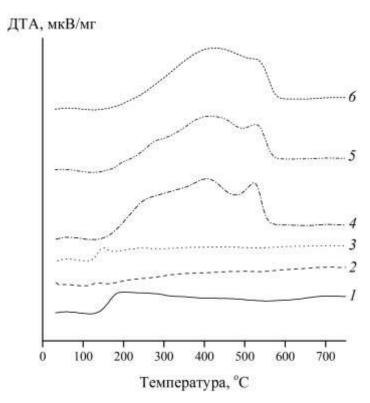


Рисунок 27 - Профили ДТА дезактивированных Pt/WA-x катализаторов с содержанием  $WO_3$ , мас.%: I-0; 2-5; 3-10; 4-15; 5-20; 6-25.

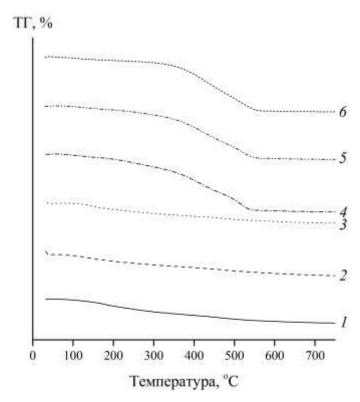


Рисунок 28 - Профили ТГ дезактивированных Pt/WA-x катализаторов с содержанием  $WO_3$ , мас.%: I-0; 2-5; 3-10; 4-15; 5-20; 6-25.

Основываясь на предыдущих исследованиях, можно предположить, что кокс сначала образуется на поверхности металла, а затем переносится на носитель с последующими реакциями дегидрирования и конденсации на кислотных центрах [217,218]. Следовательно, на носителе будет образовываться более конденсированные полиароматические составляющие кокса, которые будет труднее удалить путем выжигания, поскольку требуется более высокая температура окисления [219]. Результаты термического анализа согласуются с данными хемосорбции СО для данной серии катализаторов. Высокая дисперсность металла и его доступность на поверхности содержанием  $WO_3$ эффективно подавляет глубокое катализаторов c низким дегидрирование углеводородных фрагментов, образующих кокс с дефицитом водорода [220], и подавляет их отложение. Уменьшение активной поверхности металла с ростом содержания модификатора приводит к изменению распределения кокса, увеличивая интенсивность его формирования и локализацию на носителе. Как следует из представленных дериватограмм, максимумы экзопиков окисления коксовых отложений для немодифицированных образцов приходится на ~ 450 °C для серии NiMo<sub>Citr</sub>S<sub>x</sub>катализаторов и на ~525 °C для Pt систем, что свидетельствует о более высокой плотности коксовых отложений. Для серии катализаторов, испытанных в одинаковых условиях, это

может свидетельствовать о доступности внутренней поверхности гранулы для более высококонденсированных и непредельных молекул – коксогенов сырья.

### 5.2 Анализ углеродных отложений на поверхности дезактивированных NiMo- и Pt- катализаторов методом ЭПР-спектроскопии

ЭПР-спектр, полученный для дезактивированных  $NiMo_{Citr}S_x$ - и Pt-катализаторов, является типичным спектром парамагнитных центров (ПЦ), характерных для углеродных материалов [197,217]. При этом для всей серии исследованных дезактивированных катализаторов ЭПР-спектры похожи и имеют вид уширенного синглета с  $g_{cp} = 2{,}0025$  $(NiMo_{Citr}S_x/WA-x)$  и с  $g_{cp} = 2,0030$  (Pt/WA-x). Следует, однако, отметить различие в интегральной интенсивности отражающей концентрацию ПЦ, сигналов, исследованных образцов. Для сравнения спектр катион-радикалов, полученный при адсорбции ароматических молекул перилена на поверхности прокаленного оксида алюминия, содержит относительно узкий сигнал со сверхтонкой структурой (СТС), обусловленной расщеплением неспаренного электрона на трех типах протонов (g =2,0022; 3,10 Гс; 0,45 Гс; 3,90 Гс) [187], и значительно отличается от ПЦ отработанного катализатора. Наблюдаемые различия, тем не менее, не исключают факт возможного участия определяемых БКЦ в процессах дезактивации катализатора с формированием углеродногоматериала на поверхности, проходящих с образованием катион-радикальных интермедиатов. Спектры образцов  $NiMo_{Citr}S_x/BA-25$  и  $NiMo_{Citr}S_x/BA-30$  могут быть хорошо описаны двумя сигналами с g = 2,0000,  $\Delta H_{pp} = 30-40$  Гс и g = 2,0027,  $\Delta H_{pp} = 5,9$  Гс, тогда как в образцах серии  $NiMo_{Citr}S_x/BA-5-20$  добавляется третий сигнал (g=2,0029,  $\Delta H_{\rm pp} = 9.0 \, \Gamma {\rm c}$ ), а в NiMo<sub>Citr</sub>S<sub>x</sub>/BA-0 – g = 2.0027 и  $\Delta H_{\rm pp} = 3.0 \, \Gamma {\rm c}$ . Относительно узкие сигналы (5,9 и 9,0 Гс) с g-фактором 2,0027-2,0029 можно отнести к углеродным ПЦ, обусловленным дефектами в графеновых слоях углеродных отложений, тогда как широкий сигнал (30,0–40,0  $\Gamma$ c) с меньшим значением g=2,0000, вероятно, связан с наличием дефектов в окисленных формах углеродных отложений [221,222].

# 5.3 Сопоставление результатов, полученных методами ТГА и ЭПР, для дезактивированных катализаторов, а также с кислотными свойствами исходных образцов (по данным метода спектроскопии ЭПР молекул-зондов)

На основании интегральной интенсивности ЭПР-сигнала для каждого из образцов были рассчитаны концентрации ПЦ в дезактивированных катализаторах. Полученные

данные о концентрации ПЦ в отмытых катализаторах далее были сопоставлены с количеством углеродных отложений, определенных методом ТГА.

Исходя из анализа кривых ТГА и ДТГ, а также литературных данных [212], содержание углеродных отложений определяли как интеграл потери массы в интервале температур 220(120)-560 °C. При более низких температурах происходит удаление различных форм воды с поверхности, а при более высоких — для данной серии катализаторов прекращается потеря массы, обусловленная разложением кокса и его предшественников (сигналы при регистрации ТГА-кривых с масс-детекцией: m/z = 28 и 44 (СО и СО<sub>2</sub>) отсутствуют). Можно отметить, что для каждой из серии наблюдаются аналогичные зависимости концентрации ПЦ в отработанных катализаторах и потери массы, относимой к окислению сформированных на носителе углеродных отложений, от содержания кислотного модификатора в катализаторах. Таким образом, нами была установлена связь между содержанием углеродных отложений и концентрацией ПЦ для всех исследованных образцов (рис. 29). Данная связь может быть описана линейной функцией с коэффициентами корреляции  $R^2 = 0.85$ , 0,94 и 0,99 для серий катализаторов NiMo<sub>Citr</sub>S<sub>x</sub>/BA-x, NiMo<sub>Citr</sub>S<sub>x</sub>/WA-x и Pt/WA-x соответственно.

Похожие зависимости были получены в работах [197,223] для нанесенных металлоксидных катализаторов. Таким образом, ЭПР-спектроскопия оказывается перспективным методом экспресс-оценки степени дезактивации катализаторов, обусловленной углеродными отложениями на поверхности. Существование подобной корреляции, тем неменее, не раскрывает причин различной активности исследованных катализаторов в процессах, приводящих к формированию углеродных отложений. При этом необходимо отметить, что концентрация ПЦ в сериях отработанных катализаторов имеет близкие значения с концентрацией катион-радикалов перилена, определенной для этих же серий исходных катализаторов методом ЭПР-спектроскопии молекул-зондов. Предполагая, что механизм дезактивации связан с повышенной адсорбционной способностью определяемых БКЦ по отношению к исходным непредельным кислотам и их интермедиатам целевой реакции изомеризации c ИХ последующей (поли)конденсацией, можно ожидать прямую зависимость значений кислотных центров и содержания углеродных отложений, что и наблюдается на практике. Так, связь концентрации ПЦ в отработанном катализаторе с концентрацией кислотных центров, определяемых методом спектроскопии ЭПР молекул-зондов перилена, может быть аппроксимирована линейной функцией с  $R^2 > 0.89$ .

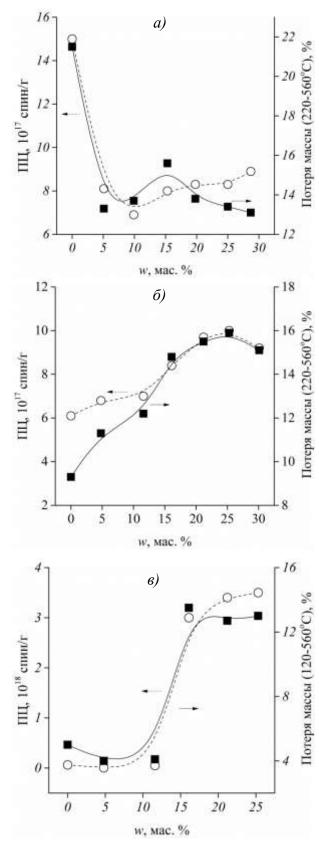


Рисунок 29 — Зависимость концентрации парамагнитных центров и содержания углеродных отложений от содержания модификатора (w, мас.%) для дезактивированных  $NiMo_{Citr}S_x/BA-x$  (a),  $NiMo_{Citr}S_x/WA-x$  (b) и Pt/WA-x (b) катализаторов.

Такой же вид и близкий коэффициент корреляции имеет связь содержания углеродных отложений (по данным ТГА) и концентрации катион-радикалов перилена в исходном катализаторе, что также может служить подтверждением преимущественного влияния кислотных центров на протекание процессов дезактивации катализаторов [221,222].

### Заключение к главе 5

Исследование исходных не прокалённых NiMo<sub>Citr</sub>S<sub>x</sub>-катализаторов методом термического анализа показало, что разложение цитратного комплекса происходит с потерей веса в диапазоне 25-220 °C, 220-400 °C и 400-550 °C, соответствующие удалению физически адсорбированной воды с поверхности катализаторов, окислительному разложению цитратного комплекса и окислению остаточного после их разложения углерода. По результатам термического анализа для отработанных NiMo<sub>Citr</sub>S<sub>x</sub>катализаторов установлено наличие двух пиков окислительного разложения углеродных отложений с максимумами при температурах 310-350 °C и 400-440 °C. Содержание углеродных отложений в сериях увеличивается с ростом содержания модификатора. Основная доля потери массы для каждого из образцов приходится на область выше 300 °C, т.е. углеродные отложения локализованы преимущественно на поверхности носителя и практически не блокируют гидрирующий компонент. Для отработанных Ptкатализаторов на кривых ТГ/ДТГ идентифицировано три пика, соответствующих коксу углеводородного типа (120-300 °C), коксу с дефицитом водорода (300-470 °C) и графитоподобному коксу (~525 °C). В результате модифицирования катализаторов добавками WO<sub>3</sub> максимумы пиков смещаются в более высокотемпературную область, а доля высокотемпературного кокса увеличивается в 6 раз, что требует более высоких температур окисления в случае регенерации образцов. На основании интегральной интенсивности ЭПР-сигнала для каждого из образцов были рассчитаны концентрации ПЦ в отработанных катализаторах. Полученные данные были сопоставлены сколичеством углеродных отложений, определенных методом ТГА. Зависимости содержания углеродных отложений и концентрацией ПЦ от содержания модификатора для всех исследованных образцов имеют схожий характер.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Исследование, представленное в данной работе, вызвано ужесточением экологических норм к моторным топливам и необходимостью получения экологически чистых компонентов, снижающих воздействие парниковых газов, образующихся при сгорании топлива, на климатические изменения. Быстро возобновляемая биомасса может служить одним из перспективных источников сырья для получения современных Существующие на сегодняшний топлив. день модифицированные дизельных схемыкаталитической гидропереработки, использующие катализаторы гидроочистки нефтяных фракций, обеспечивают получение углеводородных смесей обогащенных налканами, что негативно сказывается на низкотемпературных характеристиках товарных продуктов. Актуальной задачей является разработка бифункциональных катализаторов, позволяющих получать смеси углеводородов  $C_{15}$ - $C_{18}$  свысоким содержанием изоалканов, что обеспечивает приемлемые низкотемпературные характеристики.

В диссертационной работе на примере анион-модифицированных оксидов алюминия  $B_2O_3$ - $Al_2O_3$ ,  $WO_3$ - $Al_2O_3$ ,  $MoO_3$ - $Al_2O_3$  и  $P_2O_5$ - $Al_2O_3$  впервые исследовано влияние кислотности носителей с одинаковой природой поверхности на каталитические свойства нанесённых платиновых и никель-молибден-сульфидных катализаторов в процессе гидродеоксигенации масложирового сырья.

Установлены зависимости текстурных характеристик и кислотных свойств носителей и катализаторов от содержания анион-модификатора. Показано влияние состава носителя на основные показатели и стабильность катализаторов в процессе гидродеоксигенации масложирового сырья. Наиболее активными никель-молибден сульфидными катализаторами являются системы основе боратна И вольфраматсодержащего оксида алюминия, приготовленные из биметаллических цитратных комплексов. Максимальное содержание изомеров в составе продуктов для NiMo<sub>Citr</sub>S<sub>x</sub>-катализаторов достигается на образцах содержащих 19,8 мас.% В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> и 25,3 мас.% WO<sub>3</sub>. Разложение триглицеридов жирных кислот в присутствии данных катализаторов протекает с образованием пропана и свободных жирных кислот, преимущественным направлением превращения последних является реакция декарбонилирования с образованием  $C_{15}$  и  $C_{17}$ углеводородов. В качестве наиболее активных алюмоплатиновых катализаторов гидродеоксигенации масложирового сырья выбраны образцы с содержанием 19,8 мас.% В2О3 и 16,1 мас.% WO3 в присутствии которых разложение триглицеридов жирных кислот протекает с образованием газов  $C_1$ - $C_3$ 

и свободных жирных кислот, преимущественным направлением превращения последних является реакция «прямой» гидродеоксигенации с образованием  $C_{16}$  и  $C_{18}$  углеводородов.

Показано, что при сохранении высокой активности в реакциях удаления кислорода и гидрировании непредельных углеводородов на протяжении не менее 150 часов для  $NiMo_{Citr}S_{x^{-}}$  и 24 ч для Pt-катализаторов, со временем наблюдается постепенная дезактивация преимущественно кислотных центров образцов, приводящая к снижению доли изомеров в составе продуктов. Методами  $T\Gamma A$  и  $D\Pi P$ -спектроскопии установлена связь между кислотностью катализаторов и количеством углеродных отложений на их поверхности. Увеличение содержания модификатора независимо от типа гидрирующего компонента приводит к росту высокотемпературного графитоподобного кокса на катализаторе, что требует более высоких температур окисления в случае регенерации образцов.

## выводы

- 1. Впервые показано, что нанесенные платиновые и никель-молибденсульфидные катализаторы на основе оксида алюминия, модифицированного оксидами бора и вольфрама, обеспечивают полную гидродеоксигенацию подсолнечного масла с образованием смесей углеводородов нормального и изомерного строения. При этом наибольшей активностью в реакциях изомеризации обладают платиносодержащие катализаторы на носителях, содержащих 20 мас.% оксида бора и 15 мас.% оксида вольфрама, и обеспечивающих содержание изопарафинов в продуктах 86 и 74 мас. % соответственно.
- 2. Установлено, что дисперсность платины, нанесенной на оксид алюминия, модифицированный оксидами бора и вольфрама, зависит от содержания модификатора. Дисперсность более 70 %, при которой обеспечивается полное гидрирования сырья сохраняется вплоть до содержания оксида вольфрама в носителе 15 мас. % и во всём содержаний исследуемом интервале оксида бора. Также установлено, что модифицирование алюмооксидного носителя 20 мас. % оксида бора ведет к снижению среднего размера частиц нанесенного сульфида молибдена с 4,4 до 3,2 нм и среднего числа слоёв в упаковке сульфида молибдена от 3,0 до 2,0.
- 3. Установлено, что модифицирование алюмооксидного носителя оксидами бора и вольфрама, и соответствующий рост кислотности их поверхности, оказывает влияние на направления превращений масложирового сырья. Для NiMoSx-катализаторов с ростом кислотности растёт выход продуктов декарбоксилирования/декарбонилирования за счёт снижения размеров слоёв сульфида молибдена, тогда как для катализаторов на основе нанесённой платины увеличивается выход продуктов прямой гидродеоксигенации, обусловленный ростом скорости кислотно-катализируемых реакций дегидратации интермедиатов жирных спиртов.
- 4. По характеру изменения состава продуктов, а также по данным термогравиметрического анализа показано, что дезактивация катализаторов в процессе ГДО происходит за счет накопления кокса, образующегося на кислотных центрах катализатора. При этом в ходе дезактивации гидрирующая активность катализаторов сохраняется как для нанесённой платины, так и для никель-молибден-сульфидного активного компонента.

# БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую благодарность и признательность своему научному руководителю Булучевскому Евгению Анатольевичу, а также сотрудникам Центра новых химических технологий ИК СО РАН, принимавшим участие в проведении физико-химических исследований и обсуждении полученных результатов:

 Лавренову А.В.
 Дроздову В.А.
 Евдокимову С.Н.

 Леонтьевой Н.Н.
 Карповой Т.Р.
 Тренихину М.В.

 Потапенко О.В.
 Бабенко А.В.
 Яблоковой С.С.

Юрпалову В.Л. Измайлову Р.Р. Гуляевой Т.И. Кудре Е.Н.

Автор глубоко признателен рецензенту к.х.н. Мироненко Роману Михайловичу за полезные замечания и ценные рекомендации.

# Список сокращений и условных обозначений

ГОСТ - государственный стандарт

Н/С - соотношение водород/сырье, Нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>

ГДО - гидродеоксигенация

deCO<sub>x</sub> - реакции декарбоксилирования/декарбонилирования

deCO - реакция декарбонилирования

deCO<sub>2</sub> - реакции декарбоксилирования

HDO - реакция «прямой» гидродеоксигенации

ПМ - подсолнечное масло

ТЖК - триглицериды жирных кислот

БЭТ - метод Брунауэра-Эммета-Теллера

РФА - рентгенофазовый анализ

ОКР - область когерентного рассеивания [нм]

ПЭМ - просвечивающая электронная микроскопия

ТПВ - температурно-программируемое восстановление

ТПД - температурно-программируемая десорбция

ЯМР - ядерный магнитный резонанс

 $Э_xO_v$  - модификаторы  $B_2O_3$ ,  $WO_3$ ,  $MoO_3$ и  $P_2O_3$ ,

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Bergthorson, J.M. A review of the combustion and emissions properties of advanced transportation biofuels and their impact on existing and future engines / J.M. Bergthorson, M.J. Thomson // Renewable & Sustainable Energy Reviews. 2015. -V. 42. -P. 1393–1417.
- 2. Sajjadi, B. A comprehensive review on properties of edible and non-edible vegetable oil-based biodiesel: Composition, specifications and prediction models / B. Sajjadi, A.A.A. Raman, H. Arandiyan // Renewable & Sustainable Energy Reviews. 2016. -V. 63. -P. 62–92.
- 3. Othman, M.F. Green fuel as alternative fuel for diesel engine: A review / M.F. Othman and etc. //Renewable & Sustainable Energy Reviews. 2017. -V. 80.-P. 694–709.
- 4. Galadima, A. Catalytic upgrading of vegetable oils into jet fuels range hydrocarbons using heterogeneous catalysts: A review / A. Galadima, O. Muraza // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. 2015. V. 29. P. 12–23.
- 5. De Paz Carmona, H. Suitability of used frying oil for co-processing with atmospheric gas oil / H.De Paz Carmona and etc. // Fuel. 2018. V. 214. P. 165–173.
- 6. Tóth, C. Production of biocomponent containing gas oil with the coprocessing of vegetable oil-gas oil mixture / C. Tóth, P. Baladincz, J. Hancsók // Topics in Catalysis. 2011. V. 54. № 16–18. P. 1084–1093.
- 7. Huber, G.W. Synergies between bio- and oil refineries for the production of fuels from biomass / G.W. Huber, A. Corma // Angewandte Chemie International Edition. 2007. V. 46. N = 38. P. 7184 7201.
- 8. Bezergianni, S. Comparison between different types of renewable diesel / S. Bezergianni, A. Dimitriadis // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2013. V. 21. P. 110–116.
- 9. Mittelbach, M. Fuels from oils and fats: Recent developments and perspectives // European Journal of Lipid Science and Technology. 2015. V. 117. № 11. P. 1832–1846.
- 10. Kalnes, T.N. Renewable diesel and jet-fuel production from fats and oils / T.N. Kalnes, M.M. Mccall, D.R. Shonnard // Energy & Environmental Science journal. 2010. V. 2010. № 1. P. 468–495.
- 11. Donnis, B. Hydroprocessing of bio-oils and oxygenates to hydrocarbons. Understanding the reaction routes / B. Donnis and etc. // Topics in Catalysis. -2009. V. 52. N = 3. P. 229-240.

- 12. Veriansyah, B. Production of renewable diesel by hydroprocessing of soybean oil: Effect of catalysts / B. Veriansyah and etc. // Fuel. 2012. V. 94. P. 578–585.
- 13. Sonthalia, A. Hydroprocessed vegetable oil as a fuel for transportation sector: Areview / A. Sonthalia, N. Kumar // Journal of the Energy Institute. − 2019. − V. 92. − № 1. − P. 1–17.
- 14. Srifa, A. Production of bio-hydrogenated diesel by catalytic hydrotreating of palm oil over NiMoS $_2/\gamma$ -Al $_2$ O $_3$  catalyst / A.Srifa and etc.// Bioresource Technology. 2014. V. 158. P. 81–90.
- 15. Brillouet, S. Deoxygenation of decanoic acid and its main intermediates over unpromoted and promoted sulfided catalysts / S.Brillouet and etc.// Applied Catalysis B: Environmental. 2014. V. 148–149. P. 201–211.
- 16. Ruinart De Brimont, M. Deoxygenation mechanisms on Ni-promoted MoS<sub>2</sub> bulk catalysts: A combined experimental and theoretical study / M. Ruinart De Brimont and etc. // Journal of Catalysis. 2012. V. 286. P. 153–164.
- 17. Kaluža, L. The comparison of Co, Ni, Mo, CoMo and NiMo sulfided catalysts in rapeseed oil hydrodeoxygenation / L. Kaluža, D. Kubička // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2017. V. 122.– № 1. P. 333–341.
- 18. Peng, B. Towards Quantitative Conversion of Microalgae Oil to Diesel-Range Alkanes with Bifunctional Catalysts / B. Peng and etc. // Angewandte Chemie International Edition. 2012. V. 51. № 9. P. 2072–2075.
- 19. Peng, B. Stabilizing Catalytic Pathways via Redundancy: Selective Reduction of Microalgae Oil to Alkanes/ B. Peng and etc. //Journal of the American Chemical Society. 2012. V. 134. № 22. P. 9400–9405.
- 20. Peng, B.Manipulating Catalytic Pathways: Deoxygenation of Palmitic Acid on Multifunctional Catalysts / B. Peng and etc. // Chemistry A European Journal. 2013. V. 19. –№ 15. P. 4732–4741.
- 21. Haley, R.D. The surface chemistry of acetic acid on Pd{111} / R.D. Haley, M.S. Tikhov, R.M. Lambert // Catalysis Letters. 2001. V. 76.–№ 3–4. P. 125–130.
- 22. Gursahani, K.I. Reaction kinetics measurements and analysis of reaction pathways for conversions of acetic acid, ethanol, and ethyl acetate over silica-supported Pt / K.I. Gursahani and etc. // Applied Catalysis A: General. 2001. V. 222. № 1–2. P. 369–392.
- 23. Kaewmeesri, R. Deoxygenation of waste chicken fats to green diesel over  $Ni/Al_2O_3$ : Effect of water and free fatty acid content / R. Kaewmeesri and etc. // Energy and Fuels. American Chemical Society. -2015. V. 29. N 2. P. 833-840.
  - 24. Zuo, H. L. Catalytic hydrodeoxygenation of vegetable oil over Ni catalysts to

- produce second-generation biodiesel / H. –L. Zuo,Q. Liu, T. –J. Wang, N. Shi, J. Liu, L.–L. Ma // Journal of Fuel Chemistry and Technology. 2012. T. 40. № 9. P. 1067–1073.
- 25. Zuo, H. Hydrodeoxygenation of methyl palmitate over supported ni catalysts for diesel-like fuel production / H. Zuo and etc. // Energy and Fuels. − 2012. − V. 26. − № 6. − P. 3747–3755.
- 26. Kim, S.K. Production of renewable diesel via catalytic deoxygenation of natural triglycerides: Comprehensive understanding of reaction intermediates and hydrocarbons / S.K. Kim and etc.// Applied Energy. 2014. V. 116. P. 199–205.
- 27. Alcalá, R. DFT studies for cleavage of C-C and C-O bonds in surface species derived from ethanol on Pt(111) / R. Alcalá, M. Mavrikakis, J.A. Dumesic // Journal of Catalysis. 2003. V. 218. № 1. P. 178–190.
- 28. Dupont, C. Hydrodeoxygenation pathways catalyzed by  $MoS_2$  and NiMoS active phases: A DFT study / C. Dupont and etc. // Journal of Catalysis. -2011. V. 279. No. 2. P. 276–286.
- 29. Kumar, P. Kinetics of hydrodeoxygenation of stearic acid using supported nickel catalysts: Effects of supports / P. Kumar and etc. // Applied Catalysis A: General. 2014. V. 471. P. 28–38.
- 30. Vonortas, A. Effect of palm oil content on deep hydrodesulfurization of gas oil-palm oil mixtures / A. Vonortas, C. Templis, N. Papayannakos // Energy and Fuels. -2012. V.  $26.-N_{\odot}$  6. -P. 3856–3863.
- 31. Herskowitz, M. A commercially-viable, one-step process for production of green diesel from soybean oil on Pt/SAPO-11 / M. Herskowitz and etc. // Fuel. 2013. V. 111. P. 157–164.
- 32. De Sousa, F.P. Producing hydrocarbons for green diesel and jet fuel formulation from palm kernel fat over Pd/C / F.P.De Sousa, C.C. Cardoso, V.M.D. Pasa // Fuel Processing Technology. 2016. V. 143. P. 35–42.
- 33. Kubička, D. Deoxygenation of vegetable oils over sulfided Ni, Mo and NiMo catalysts / D. Kubička, L. Kaluža // Applied Catalysis A: General. 2010. V. 372.–№ 2. P. 199–208.
- 34. Topsøe, N.Y. Spectroscopy, microscopy and theoretical study of NO adsorption on  $MoS_2$  and Co-Mo-S hydrotreating catalysts / N.Y.Topsøe and etc.// Journal of Catalysis.– 2011. V. 279.-No 2. P. 337-351.
- 35. Kubička, D. Deactivation of HDS catalysts in deoxygenation of vegetable oils / D. Kubička, J. Horáček // Applied Catalysis A: General. 2011. V. 394. № 1–2. P. 9–17.
  - 36. Hancsók, J. Investigation of the production of high quality biogasoil from pre-

- hydrogenatedvegetable oils over Pt/SAPO-11/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ J. Hancsók and etc. // Studies in Surface Science and Catalysis 2007. V. 170. № B. P. 1605–1610.
- 37. Hancsók, J. Production of bioparaffins by the catalytic hydrogenation of natural triglycerides / J. Hancsók and etc. // Journal of Cleaner Production. 2012. V. 34. P. 76–81.
- 38. Kordouli, E. Probing the synergistic ratio of the NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reduced catalysts for the transformation of natural triglycerides into green diesel / E. Kordouli and etc. // Applied Catalysis B: Environmental. 2017. V. 209. P. 12–22.
- 39. Gutierrez, A. Hydrodeoxygenation of model compounds on sulfided CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>and NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>catalysts; Role of sulfur-containing groups in reaction networks / A. Gutierrez and etc.// Catalysis Today. 2017. V. 285. P. 125–134.
- 40. Guzman, A. Hydroprocessing of crude palm oil at pilot plant scale / A. Guzman and etc. // Catalysis Today. 2010. V. 156. № 1–2. P. 38–43.
- 41. Huber, G.W. Processing biomass in conventional oil refineries: Production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vacuum oil mixtures / G.W. Huber, P.O' Connor, A. Corma // Applied Catalysis A: General. 2007. V. 329. P. 120–129.
- 42. Šimáček, P. Hydroprocessed rapeseed oil as a source of hydrocarbon-based biodiesel / P. Šimáček and etc. // Fuel. 2009. V. 88. № 3. P. 456–460.
- 43. Kiatkittipong, W. Diesel-like hydrocarbon production from hydroprocessing of relevant refining palm oil / W. Kiatkittipong and etc. // Fuel Processing Technology. 2013. V. 116. P. 16–26.
- 44. Kikhtyanin, O. V. Hydroconversion of sunflower oil on Pd/SAPO-31 catalyst / O. V. Kikhtyanin and etc. // Fuel. 2010. V. 89. № 10. P. 3085–3092.
- 45. Hancsók, J. Investigation of the production of high cetane number bio gas oil from pre-hydrogenated vegetable oils over Pt/HZSM-22/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ J. Hancsók and etc. // Microporous Mesoporous Materials. − 2007. − V. 101. № 1-2 SPEC. ISS. − P. 148–152.
- 46. Yang, Y. Hydrotreating of C<sub>18</sub> fatty acids to hydrocarbons on sulphided NiW/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ Y. Yang and etc. // Fuel Processing Technology. 2013. V. 116. P. 165–174.
- 47. Gusmão, J. Utilization of vegetable oils as an alternative source for diesel-type fuel: hydrocracking on reduced Ni/SiO<sub>2</sub> and sulphided Ni-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ J. Gusmão and etc. // Catalysis Today. 1989. V. 5. Nº 4. P. 533–544.
- 48. Kochetkova, D. Influence of rapeseed oil hydrotreating on hydrogenation activity of CoMo catalyst / D. Kochetkova and etc. // Fuel Processing Technology. 2016. V. 142. P. 319–325.
  - 49. Priecel, P. The role of Ni species in the deoxygenation of rapeseed oil over NiMo-

- alumina catalysts / P. Priecel and etc. // Applied Catalysis A: General. 2011. T. 397. № 1–2. P. 127–137.
- 50. Kovács, S. Fuel production by hydrotreating of triglycerides on NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/F catalyst / S. Kovács and etc. // Chemical Engineering Journal. 2011. V. 176–177. P. 237–243.
- 51. Yakovlev, V.A. Development of new catalytic systems for upgraded bio-fuels production from bio-crude-oil and biodiesel / V.A. Yakovlev and etc. // Catalysis Today. − 2009. V. 144. − № 3−4. − P. 362–366.
- 52. da Rocha Filho, G.N. Formation of alkanes, alkylcycloalkanes and alkylbenzenes during the catalytic hydrocracking of vegetable oils / G.N. da Rocha Filho, D. Brodzki, G. Djéga-Mariadassou // Fuel. − 1993. − V. 72.−№ 4. − P. 543−549.
- 53. Monnier, J. Hydrodeoxygenation of oleic acid and canola oil over alumina-supported metal nitrides / J. Monnier and etc. // Applied Catalysis A: General. 2010. V. 382. № 2. P. 176–180.
- 54. Murali Dhar, G. Mixed oxide supported hydrodesulfurization catalysts A review / G. Murali Dhar and etc. // Catalysis Today. 2003. V. 86. № 1–4. P. 45–60.
- 55. Breysse, M. Overview of support effects in hydrotreating catalysts / M. Breysse and etc. // Catalysis Today. -2003. V. 86. No. 1-4. P. 5-16.
- 56. Maity, S.K. Studies on sepiolite supported hydrotreating catalysts / S.K. Maity and etc.// Studies in Surface Science and Catalysis. 1998. V. 113. P. 579–590.
- 57. Somorjai, G.A. Structure and Function of The Catalyst and The Promoter In Co-Mo Hydrodesuifurization Catalysts / G.A. Somorjai, V.H.J. De Beer // Catalysis Reviews. 1989. V. 31.–№ 1–2. P. 1–41.
- 58. Caero, L.C. Niobium sulfide as a dopant for Mo/TiO<sub>2</sub> catalysts / L.C. Caero, A.R. Romero, J. Ramirez // Catalysis Today. 2003. V. 78.–№ 1-4 SPEC. P. 513–518.
- 59. Barrera, M.C. Highly active MoS<sub>2</sub> on wide-pore ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> mixed oxides / M.C. Barrera and etc. // Catalysis Today. 2004. V. 98. № 1-2 SPEC. ISS. P. 131–139.
- 60. Rana, M.S. Origin of cracking functionality of sulfided (Ni)CoMo/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts / M.S. Rana and etc. // Journal of Catalysis. 2000. V. 195. № 1. P. 31–37.
- 61. Zhaobin, W. Titania-modified hydrodesulfurization catalysts. II. Dispersion state and catalytic activity of molybdena supported on titania-alumina carrier / W. Zhaobin and etc. // Applied Catalysis. − 1991. − V. 75. − № 1. − P. 179–191.
- 62. Li, D. Zeolite-supported Ni and Mo catalysts for hydrotreatments I. Catalytic activity and spectroscopy / D. Li, A. Nishijima, D.E. Morris // Journal of Catalysis. 1999. V. 182. № 2. P. 339–348.

- 63. Welters, W.J.J. NaY-supported molybdenum sulfide catalysts: I. Catalysts prepared via impregnation with ammonium heptamolybdate / W.J.J. Welters and etc. // Journal of Catalysis. -1996. V. 161. No. 2. P. 819-828.
- 64. Wang, A. Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene over Siliceous MCM-41-Supported Catalysts / A. Wang and etc. // Journal of Catalysis. 2001. V. 199. P. 19–29.
- 65. Chiranjeevi, T. Physico-chemical characterization and catalysis on mesoporous Al-HMS supported molybdenum hydrotreating catalysts / T. Chiranjeevi and etc. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2002. V. 181. P. 109–117.
- 66. Murali Dhar, G. Physico-chemical characterization and catalysis on SBA-15 supported molybdenum hydrotreating catalysts / G. Murali Dhar and etc. // Catalysis Today. 2005. V. 99. N = 3-4. P. 309-314.
- 67. Madsen, A.T. Hydrodeoxygenation of waste fat for diesel production: Study on model feed with Pt/alumina catalyst / A.T. Madsen and etc. // Fuel. − 2011. − V. 90.–№ 11. − P. 3433–3438.
- 68. Snåre, M. Heterogeneous Catalytic Deoxygenation of Stearic Acid for Production of Biodiesel / M. Snåre and etc. // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2006. V. 45. № 16. P. 5708–5715.
- 69. Kubičková, I. Hydrocarbons for diesel fuel via decarboxylation of vegetable oils / I. Kubičková and etc. // Catalysis Today. 2005. V. 106.–№ 1–4. P. 197–200.
- 70. Berenblyum, A.S. Catalytic chemistry of preparation of hydrocarbon fuels from vegetable oils and fats / A.S. Berenblyum and etc. // Catalysis in Industry.–2012. T. 4. № 3. C. 209–214.
- 71. Mäki-Arvela, P. Catalytic Deoxygenation of Fatty Acids and Their Derivatives / P. Mäki-Arvela and etc. // Energy & Fuels. 2007. V. 21. № 1. P. 30–41.
- 72. Roh, H.-S. The effect of calcination temperature on the performance of Ni/MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for decarboxylation of oleic acid / H.-S. Roh and etc. // Catalysis Today. 2011. V. 164.  $\mathbb{N}$  1. P. 457–460.
- 73. Na, J.G. Deoxygenation of microalgal oil into hydrocarbon with precious metal catalysts: Optimization of reaction conditions and supports / J.G. Na and etc. // Energy. -2012. V. 47. N 1. P. 25 30.
- 74. Wang, W.-C. Hydrocarbon fuels from vegetable oils via hydrolysis and thermocatalytic decarboxylation / W.-C. Wang and etc. // Fuel. 2012. V. 95. P. 622–629.
- 75. Wang, W.-C.The production of renewable transportation fuel through fed-batch and continuous deoxygenation of vegetable oil derived fatty acids over Pd/C catalyst / W.-C. Wang, C.-J. Bai, N. Thapaliya // International Journal of Energy Research. 2015. V. 39. №

- 8. P. 1083–1093.
- 76. Meller, E. Catalytic deoxygenation of castor oil over Pd/C for the production of cost effective biofuel / E.Meller and etc. // Fuel. 2014. V. 133. P. 89–95.
- 77. Silva, L.N. Biokerosene and green diesel from macauba oils via catalytic deoxygenation over Pd/C / L.N. Silva and etc. // Fuel. 2016. V. 164. P. 329–338.
- 78. Sari, E. A highly active nanocomposite silica-carbon supported palladium catalyst for decarboxylation of free fatty acids for green diesel production: Correlation of activity and catalyst properties / E. Sari and etc. // Applied Catalysis A: General. 2013. V. 467. P. 261–269.
- 79. Santillan-Jimenez, E. Catalytic deoxygenation of triglycerides and fatty acids to hydrocarbons over carbon-supported nickel / E. Santillan-Jimenez and etc. // Fuel. 2013. V. 103. P. 1010–1017.
- 80. Viêgas, C.V. A route to produce renewable diesel from algae: Synthesis and characterization of biodiesel via in situ transesterification of Chlorella alga and its catalytic deoxygenation to renewable diesel / C.V. Viêgas and etc. // Fuel. 2015. T. 155. P. 144–154.
- 81. Yeh, T.M. Hydrothermal decarboxylation of unsaturated fatty acids over  $PtSn_x/C$  catalysts / T.M. Yeh and etc. // Fuel. -2015. -V. 156. -P. 219-224.
- 82. Yang, C. Production of aviation fuel via catalytic hydrothermal decarboxylation of fatty acids in microalgae oil / C. Yang and etc. // Bioresource Technology. 2013. V. 146. P. 569–573.
- 83. Janampelli, S. Selective and reusable  $Pt-WO_x/Al_2O_3$  catalyst for deoxygenation of fatty acids and their esters to diesel-range hydrocarbons / S. Janampelli, S. Darbha // Catalysis Today. 2018. V. 309. P. 219-226.
- 84. Snåre, M. Catalytic deoxygenation of unsaturated renewable feedstocks for production of diesel fuel hydrocarbons /M. Snåre and etc. // Fuel. − 2008. − V. 87. − № 6. − P. 933–945.
- 85. Morgan, T. Conversion of triglycerides to hydrocarbons over supported metal catalysts / T. Morgan and etc. // Topics in Catalysis. 2010. V. 53. № 11–12. P. 820–829.
- 86. Srifa, A. Roles of monometallic catalysts in hydrodeoxygenation of palm oil to green diesel / A. Srifa and etc. // Chemical Engineering Journal. 2015. V. 278. P. 249–258.
- 87. Phung, T.K. Catalytic conversion of ethyl acetate and acetic acid on alumina as models of vegetable oils conversion to biofuels / T.K. Phung and etc. // Chemical Engineering Journal. 2013. V. 215–216. P. 838–848.
- 88. Chen, L. Catalytic Hydrotreatment of Fatty Acid Methyl Esters to Diesel-like Alkanes Over Hβ Zeolite-supported Nickel Catalysts / L. Chen and etc. // ChemCatChem. –

- 2014. V. 6.– № 12. P. 3482–3492.
- 89. Sotelo-Boyás, R. Renewable Diesel Production from the Hydrotreating of Rapeseed Oil with Pt/Zeolite and NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts / R. Sotelo-Boyás, Y. Liu, T. Minowa // Industrial & Engineering Chemistry Research − 2011. − V. 50.− № 5. − P. 2791–2799.
- 90. Yasir, M. Hydroprocessing of Crude Jatropha Oil Using Hierarchical Structured TiO<sub>2</sub> Nanocatalysts / M. Yasir and etc. // Procedia Engineering. 2016. V. 148. P. 275–281.
- 91. Wagenhofer, M.F. Carbon-Carbon Bond Scission Pathways in the Deoxygenation of Fatty Acids on Transition-Metal Sulfides / M.F. Wagenhofer and etc. // ACS Catalysis. 2017. V. 7. № 2. P. 1068–1076.
- 92. Harnos, S. Hydrocarbons from sunflower oil over partly reduced catalysts / S. Harnos, G. Onyestyák, D. Kalló // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2012. V. 106. № 1. P. 99–111.
- 93. Toba, M. Hydrodeoxygenation of waste vegetable oil over sulfide catalysts / M. Toba and etc. // Catalysis Today.  $-2011. V. 164. N_{\odot} 1. P. 533-537.$
- 94. Wang, H.Y. Study on palm oil hydrogenation for clean fuel over Ni-Mo-W/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZSM-5 catalyst / H.Y. Wang and etc. // Fuel Processing Technology. 2014. V. 139. P. 91–99.
- 95. García-Dávila, J. Jatropha curcas oil hydroconversion over hydrodesulfurization catalysts for biofuel production / J. García-Dávila and etc. // Fuel. 2014. –V. 135. P. 380–386.
- 96. Chen, N. Effect of reduction temperature of NiMoO<sub>3-x</sub>/SAPO-11 on its catalytic activity in hydrodeoxygenation of methyl laurate / N. Chen, S. Gong, E.W. Qian // Applied Catalysis B: Environmental. 2015. V. 174–175. P. 253–263.
- 97. Zhang, H. The role of cobalt and nickel in deoxygenation of vegetable oils / H. Zhang, H. Lin, Y. Zheng // Applied Catalysis B: Environmental. 2014. V. 160–161.– № 1. P. 415–422.
- 98. Shim, J.O. Optimization of unsupported CoMo catalysts for decarboxylation of oleic acid / J.O. Shim and etc. // Catalysis Communications. 2015. V. 67. P. 16–20.
- 99. Bezergianni, S. Catalyst evaluation for waste cooking oil hydroprocessing / S. Bezergianni, A. Kalogianni, A. Dimitriadis // Fuel. 2012. V. 93.– P. 638–641.
- 100. Šimáček, P. Hydroprocessed rapeseed oil as a source of hydrocarbon-based biodiesel / P. Šimáček and etc. // Fuel. 2009. V. 88.– № 3. P. 456–460.
- 101. Zhao, X. Hydroprocessing of carinata oil for hydrocarbon biofuel over Mo-Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / X. Zhao and etc. // Applied Catalysis B: Environmental. 2016. V. 196. P. 41–49.

- 102. Nimkarde, M.R. Toward Diesel Production from Karanja Oil Hydrotreating over CoMo and NiMo Catalysts / M.R. Nimkarde, P.D. Vaidya // Energy and Fuels. 2016. V. 30.– № 4. P. 3107–3112.
- 103. Pinto, F. Production of bio-hydrocarbons by hydrotreating of pomace oil / F. Pinto and etc. // Fuel. 2014. V. 116. P. 84–93.
- 104. Kubička, D. Conversion of vegetable oils into hydrocarbons over CoMo/MCM-41 catalysts /D. Kubička, M. Bejblová, J. Vlk // Topics in Catalysis. 2010. V. 53. № 3–4. P. 168–178.
- 105. Sharma, R.K. Jatropha-oil conversion to liquid hydrocarbon fuels using mesoporous titanosilicate supported sulfide catalysts / R.K. Sharma and etc. // Catalysis Today. 2012. V. 198. No. 1. P. 314-320.
- 106. Li, X. Heterogeneous sulfur-free hydrodeoxygenation catalysts for selectively upgrading the renewable bio-oils to second generation biofuels / X. Li and etc. // Renewable & Sustainable Energy Reviews. 2018. V. 82. P. 3762–3797.
- 107. Alvarez-Galvan, M.C. Metal phosphide catalysts for the hydrotreatment of non-edible vegetable oils / M.C. Alvarez-Galvan and etc. // Catalysis Today. 2018. V. 302. P. 242–249.
- 108. Shi, H. Catalytic deoxygenation of methyl laurate as a model compound to hydrocarbons on nickel phosphide catalysts: Remarkable support effect / H. Shi and etc. // Fuel Processing Technology. 2014. V. 118. P. 161–170.
- 109. Zarchin, R. Hydroprocessing of soybean oil on nickel-phosphide supported catalysts / R. Zarchin and etc. // Fuel. 2015. V. 139. P. 684–691.
- 110. Chen, J. Regulating product distribution in deoxygenation of methyl laurate on silica-supported Ni-Mo phosphides: Effect of Ni/Mo ratio / J. Chen and etc. // Fuel. -2014. -V. 129. -P. 1-10.
- 111. Zhang, Z. Highly active and selective hydrodeoxygenation of oleic acid to second generation bio-diesel over  $SiO_2$ -supported  $Co_xNi_{1-x}P$  catalysts / Z. Zhang and etc. // Fuel. 2019. V. 247.– P. 26–35.
- 112. Nie, Z. Effect of Ni and noble metals (Ru, Pd and Pt) on performance of bifunctional MoP/SiO<sub>2</sub> for hydroconversion of methyl laurate / Z. Nie, Z. Zhang, J. Chen // Applied Surface Science. -2017.-V.420.-P.511-522.
- 113. Pan, Z. Deoxygenation of methyl laurate to hydrocarbons on silica-supported Ni-Mo phosphides: Effect of calcination temperatures of precursor / Z. Pan and etc. // Journal of Energy Chemistry. -2015. V. 24. No. 1. P. 77-86.
  - 114. Liu, C. Hydrodeoxygenation of fatty acid methyl esters and isomerization of

- products over NiP/SAPO-11 catalysts / C. Liu and etc. // Journal of Fuel Chemistry and Technology. −2016. − V. 44.–№ 10. − P. 1211–1216.
- 115. Kim, S.K.  $Mo_2C$ /graphene nanocomposite as a hydrodeoxygenation catalyst for the production of diesel range hydrocarbons / S.K. Kim and etc. // ACS Catal. 2015. V. 5.  $No_2 oldsymbol{0}$  6. P. 3292–3303.
- 116. Ren, H. Selective hydrodeoxygenation of biomass-derived oxygenates to unsaturated hydrocarbons using molybdenum carbide catalysts / H. Ren and etc. // ChemSusChem.  $-2013.-V.6.-N_{\odot}5.-P.798-801.$
- 117. Han, J. Nanostructured molybdenum carbides supported on carbon nanotubes as efficient catalysts for one-step hydrodeoxygenation and isomerization of vegetable oils / J. Han and etc. // Green Chemistry.  $-2011. V. 13. N_{\odot} 9. P. 2561-2568$ .
- 118. Hollak, S.A.W. Comparison of tungsten and molybdenum carbide catalysts for the hydrodeoxygenation of oleic acid / S.A.W. Hollak and etc. // ACS Catalysis. 2013. V. 3. № 12. P. 2837–2844.
- 119. Al Alwan, B. Biofuels production from hydrothermal decarboxylation of oleic acid and soybean oil over Ni-based transition metal carbides supported on Al-SBA-15 / B. Al Alwan, S.O. Salley, K.Y.S. Ng // Applied Catalysis A: General. 2015. V. 498. P. 32–40.
- 120. Wang, H. Support effects on hydrotreating of soybean oil over NiMo carbide catalyst / H. Wang and etc. // Fuel. 2013. V. 111. P. 81–87.
- 121. Wang, F. Hydrotreatment of vegetable oil for green diesel over activated carbon supported molybdenum carbide catalyst / F. Wang and etc. // Fuel. 2018. V. 216.– P. 738–746.
- 122. Lu, M. Hydrodeoxygenation of methyl stearate as a model compound over  $Mo_2C$  supported on mesoporous carbon / M. Lu and etc. // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2015. V. 115.–Nolemode 1. P. 251–262.
- 123. Wang, H. Hydrocarbon Fuels Production from Hydrocracking of Soybean Oil Using Transition Metal Carbides and Nitrides Supported on ZSM-5 / H. Wang and etc. // Industrial & Engineering Chemistry Research. − 2012. − P. 51. − № 30. − P. 10066–10073.
- 124. Ghampson, I.T. Hydrodeoxygenation of guaiacol over carbon-supported molybdenum nitride catalysts: Effects of nitriding methods and support properties / I.T. Ghampson and etc. // Applied Catalysis A: General. 2012. P. 439–440. P. 111–124.
- 125. Mäki-Arvela, P. Catalytic Deoxygenation of Tall Oil Fatty Acid over Palladium Supported on Mesoporous Carbon / P. Mäki-Arvela and etc.// Energy & Fuels. − 2011. − V. 25. − № 7. − P. 2815–2825.
  - 126. Kwon, K.C. Catalytic deoxygenation of liquid biomass for hydrocarbon fuels /

- K.C.Kwon and etc.// Renewable energy. –2011. V. 36. № 3. P. 907–915.
- 127. Bezergianni, S. Hydrotreating of waste cooking oil for biodiesel production. Part I: Effect of temperature on product yields and heteroatom removal / S. Bezergianni and etc. // Bioresource Technology. − 2010. − V. 101. −№ 17. − P. 6651–6656.
- 128. Jha,M.K.Hydroprocessing Of Jatropha Oil To Produce Green Fuels / M.K. Jha, A.K. Sinha, P. Agnihotri // International Journal of ChemTech Research. − 2013. − V. 5.–№ 2. − P. 765–770.
- 129. Anand, M. Temperature-dependent reaction pathways for the anomalous hydrocracking of triglycerides in the presence of sulfided Co-Mo-catalyst / M. Anand, A.K. Sinha // Bioresource Technology. 2012. V. 126. P. 148–155.
- 130. Šimáček, P. Fuel properties of hydroprocessed rapeseed oil / P. Šimáček and etc. // Fuel. 2010. V. 89. № 3. P. 611–615.
- 131. Snåre, M. Production of diesel fuel from renewable feeds: Kinetics of ethyl stearate decarboxylation / M. Snåre and etc. // Chemical Engineering Journal. − 2007. − V. 134. − № 1–3. − P. 29–34.
- 132. Wang, W.-C. Hydrocarbon Fuels From Gas Phase Decarboxylation of Hydrolyzed Free Fatty Acid / W.-C. Wang, W.L. Roberts, L.F. Stikeleather // Journal of Energy Resources Technology. 2012. V. 134.–№ 3.
- 133. Na, J.-G. Hydrocarbon production from decarboxylation of fatty acid without hydrogen / J.-G. Na and etc. // Catalysis Today. 2010. V. 156. № 1–2. P. 44–48.
- 134. Gosselink, R.W. Reaction Pathways for the Deoxygenation of Vegetable Oils and Related Model Compounds / R.W. Gosselink and etc. // ChemSusChem. 2013. V. 6. № 9. P. 1576–1594.
- 135. Krár, M. Fuel purpose hydrotreating of sunflower oil on CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst / M. Krár and etc.// Bioresource Technology. 2010. V. 101. № 23. P. 9287–9293.
- 136. Chen, L. Catalytic hydroprocessing of fatty acid methyl esters to renewable alkane fuels over Ni/HZSM-5 catalyst / L. Chen and etc. // CatalysisToday. 2016. V. 259. P. 266–276.
- 137. Boda, L. Catalytic hydroconversion of tricaprylin and caprylic acid as model reaction for biofuel production from triglycerides / L. Boda and etc. // Applied Catalysis A: General. 2010. V. 374. № 1–2. P. 158–169.
- 138. Mohammad, M. Overview on the production of paraffin based-biofuels via catalytic hydrodeoxygenation / M. Mohammad and etc. // Renewable & Sustainable Energy Reviews. 2013. V. 22. P. 121–132.
  - 139. Fu, J. Hydrothermal decarboxylation and hydrogenation of fatty acids over Pt/C /

- J. Fu, X. Lu, P.E. Savage // ChemSusChem. 2011. V. 4.–№ 4. P. 481–486.
- 140. Morgan, T. Catalytic deoxygenation of triglycerides to hydrocarbons over supported nickel catalysts / T. Morgan and etc. // Chemical Engineering Journal. 2012. V. 189–190. P. 346–355.
- 141. Choi, I.H. The direct production of jet-fuel from non-edible oil in a single-step process / I.H. Choi and etc. // Fuel. 2015. V. 158. P. 98–104.
- 142. Fang, Z. Liquid, Gaseous and Solid Biofuels Conversion Techniques // Liquid, Gaseous and Solid Biofuels Conversion Techniques. InTech, 2013.
- 143. Bezergianni, S. Hydrocracking of used cooking oil for biofuels production /S. Bezergianni, A. Kalogianni // Bioresource Technology. 2009. V. 100. № 17. P. 3927–3932.
- 144. Sebos, I. Catalytic hydroprocessing of cottonseed oil in petroleum diesel mixtures for production of renewable diesel / I. Sebos and etc. // Fuel. 2009. V. 88. № 1. P. 145–149.
- 145. Mäki-Arvela, P. Continuous decarboxylation of lauric acid over Pd/C catalyst / P.Mäki-Arvela and etc. // Fuel. 2008. V. 87. № 17–18. P. 3543–3549.
- 146. Hermida, L.Deoxygenation of fatty acid to produce diesel-like hydrocarbons: A review of process conditions, reaction kinetics and mechanism / L. Hermida, A.Z. Abdullah, A.R. Mohamed // Renewable & Sustainable Energy Reviews. 2015. V. 42. P. 1223–1233.
- 147. Bezergianni, S. Toward Hydrotreating of Waste Cooking Oil for Biodiesel Production. Effect of Pressure, H<sub>2</sub>/Oil Ratio, and Liquid Hourly Space Velocity / S. Bezergianni and etc. // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2011. V. 50. № 7. P. 3874–3879.
- 148. Johnson E. Process Technologies and Projects for BioLPG // Energies. 2019. P. 12. № 2. P. 250.
- 149. Pat. WO/2004/022674 Diesel fuel composition, comprising components based on biological raw material, obtained by hydrogenating and decomposition fatty acids /J. Jakkula, P. Aalto, V. NiemI, U. Kiiski, J. Nikkonen, S. Mikkonen, O. Piirainen / Forssén & Salomaa oy. 2004.
- 150. Pat. 10501693 (US) Process for manufacture of liquid fuel components from renewable sources / M.F. Laakkonen, B. Myllyoja, M. Toukoniitty, A. Hujanen, A. Saastamoinen, A. Toivo/ Neste Oil Oyj. 2012.
- 151. Kalnes T.N. и др. Green diesel production by hydrorefining renewable feedstocks / T.N. Kalnes and etc. // Biofuels Technology. 2008. № 4. P. 7–11.
  - 152. Pat. 0126261 (US) Fuel composition for a diesel engine / P. Aalto, J. Jakkula, U.

- Kiiski, S. Mikkonen, V. Niemi, J. Nikkonen, O.Piirainen / Neste Oil Oyj. 2009.
- 153. Liu, S. Bio-aviation fuel production from hydroprocessing castor oil promoted by the nickel-based bifunctional catalysts / S. Liu and etc. // Bioresource Technology. 2015. V. 183. P. 93–100.
- 154. Wang, C. One-Step Hydrotreatment of Vegetable Oil to Produce High Quality Diesel-Range Alkanes / C. Wang and etc. // ChemSusChem. 2012. V. 5. –№ 10. P. 1974–1983.
- 155. Okuhara T. Water-Tolerant Solid Acid Catalysts // Chemical Reviews. 2002. V. 102. № 10. P. 3641–3666.
- 156. Kulikov, A.B. Conversion of triglycerides to fuel hydrocarbons over a Pt–Pd–Al–HMS catalyst / A.B. Kulikov and etc. // Petroleum Chemistry. 2017. V. 56. № 9. P. 836–840.
- 157. Qian, E.W. Role of support in deoxygenation and isomerization of methyl stearate over nickel-molybdenum catalysts / E.W. Qian, N. Chen, S. Gong // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2014. V. 387. P. 76–85.
- 158. Duan, J. Diesel-like hydrocarbons obtained by direct hydrodeoxygenation of sunflower oil over Pd/Al-SBA-15 catalysts / J. Duan and etc. // Catalysis Communication. 2012. V. 17. P. 76–80.
- 159. Чумаченко, Ю.А. Гидрокрекинг растительного масла на боратсодержащих катализаторах. Влияние природы и содержания гидрогенизирующего компонента / Ю.А. Чумаченко и др. // Катализ в промышленности. 2015. Т. 15. № 4. С. 49–64.
- 160. Liu, Q. Hydrodeoxygenation of palm oil to hydrocarbon fuels over Ni/SAPO-11 catalysts / Q. Liu and etc. // Chinese Journal of Catalysis. 2014. P. 35. –№ 5. P. 748–756.
- 161. Пат. 2429909 РФ. Катализатор, способ его приготовления и способ получения дизельного топлива из сырья природного происхождения / А.Е. Рубанов, О.В. Кихтянин, А.Б. Аюпов, Г.В. Ечевский / Учреждение Российской академии наук Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН 2010.
- 162. Пат. 254872 РФ. Катализатор, способ его приготовления и способ одностадийного получения компонентов реактивных и дизельных топлив с улучшенными низкотемпературными свойствами из масложирового сырья / С.В. Кислов, А.В. Лавренов, М.О. Казаков, Ю.А. Чумаченко, Е.А. Булучевский / ООО "РИОС-Инжиниринг", ООО "МЭЗ Юг Руси" 2013.
- 163. Xiu, T. Ordered bimodal mesoporous boria-alumina composite: One-step synthesis, structural characterization, active catalysis for methanol dehydration / T. Xiu, J. Wang, Q. Liu // Microporous Mesoporous Materials. 2011. V. 143. –№ 2–3. P. 362–367.

- 164. Peil, K.P. Acid and catalytic properties of nonstoichiometric aluminum borates / K.P. Peil, L.G. Galya, G. Marcelin // Journal of Catalysis. 1989. V. 115. –№ 2. P. 441–451.
- 165. Macht, J. Support effects on Brønsted acid site densities and alcohol dehydration turnover rates on tungsten oxide domains / J. Macht and etc. // Journal of Catalysis. −2004. − V. 227. −№ 2. − P. 479–491.
- 166. Bautista, F.M. Acidity and catalytic activity of AlPO<sub>4</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5-30 wt.% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) systems prepared by impregnation / F.M. Bautista and etc. // Applied Catalysis A: General.-1998. V. 170. -N = 1. P. 159 168.
- 167. Curtin, T. Deactivation and regeneration of alumina catalysts for the rearrangement of cyclohexanone oxime into caprolactam / T. Curtin and etc. // Journal of Catalysis. -1993. P. 142. No 1. P. 172-181.
- 168. Colorio, G. Partial oxidation of ethane over alumina-boria catalysts / G. Colorio and etc. // Applied Catalysis A: General. − 1996. − V. 137. −№ 1. − P. 55–68.
- 169. Федорова, Е.Д. Платиновые катализаторы на основе цеолитов и модифицированного оксида алюминия в процессе совместной гидроизомеризации гептана и бензола / Е.Д. Федорова и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 2016. Т. 24. № 1. С. 69–76.
- 170. Федорова, Е.Д. Оптимизация химического состава катализатора  $Pt/B_2O_3$ - $Al_2O_3$  для гидроизомеризации бензолсодержащих фракций / Е.Д. Федорова и др. // Химия в интересах устойчивого развития. -2013. -T. 21. -N 1. -C. 115–122.
- 171. Федорова, Е.Д. Влияние анионного модифицирования алюмооксидного носителя на свойства платиновых катализаторов гидроизомеризации бензолсодержащих бензиновых фракций / Е.Д. Федорова и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 2014. Т. 22. —№ 6. С. 553—559.
- 172. Булучевский, Е.А. Гидроизомеризация бензолсодержащей бензиновой фракции на катализаторах  $Pt/B_2O_3$ - $Al_2O_3$  и  $Pt/WO_3$ - $Al_2O_3$ / Е.А. Булучевский и др. // Катализ в промышленности. − 2017. − Т. 10. − № 2. − С. 118–125.
- 173. 179. Лавренов, А.В. Синтез, строение и свойства боратсодержащих оксидных катализаторов для процессов нефтехимии и синтеза компонентов моторных топлив / А.В. Лавренов и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 2011. T. 19. N = 1. C. 87-95.
- 174. Sibeijn, M. On the Nature and Formation of the Active Sites in Re2O7 Metathesis Catalysts Supported on Borated Alumina / M. Sibeijn and etc. // Journal of Catalysis.−1994. V. 145.–№ 2. P. 416–428.
  - 175. 181. Torres-Mancera, P. Hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT on NiMo and

- CoMo catalysts supported on  $B_2O_3$ - $Al_2O_3$  / P. Torres-Mancera and etc. // Catalysis Today.  $2005. V.\ 107-108. P.\ 551-558.$
- 176. Rinaldi, N. Preparation of Co–Mo/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for hydrodesulfurization: Effect of citric acid addition / N. Rinaldi and etc. // Applied Catalysis A: General. 2009. V. 360.–№ 2. P. 130–136.
- 177. Dumeignil, F. Characterization of boria-alumina mixed oxides prepared by a solgel method. 2. Characterization of the calcined xerogels / F. Dumeignil and etc. // Chemistry of Materials. − 2005. − V. 17.–№ 9. −C. 2369–2377.
- 178. Карпова, Т.Р. Влияние химического состава и метода приготовления на физико-химические свойства системы  $NiO/B_2O_3$ – $Al_2O_3$  и ее каталитическую активность в процессе олигомеризации этилена / Т.Р. Карпова и др. // Катализ в промышленности. − 2014. № 1.–C. 25–32.
- 179. Janampelli, S. Effect of support on the catalytic activity of  $WO_x$  promoted Pt in green diesel production / S. Janampelli, S. Darbha // Molecular Catalysis. -2018. V.451. P.125-134.
- 180. Janampelli, S. Metal Oxide-Promoted Hydrodeoxygenation Activity of Platinum in Pt-MO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts for Green Diesel Production: research-article / S. Janampelli, S. Darbha // Energy and Fuels. − 2018. − V. 32.–№ 12.– P. 12630–12643.
- 181. Чумаченко, Ю.А. Гидрокрекинг растительного масла на боратсодержащих катализаторах. Влияние природы носителя / Ю.А. Чумаченко и др. // Кинетика и катализ. -2017. N = 5. C. 574 588.
- 182. Чумаченко, Ю.А. Синтез и свойства  $Pt/B_2O_3$ - $Al_2O_3$  катализаторов гидрокрекинга растительного масла / Ю.А. Чумаченко и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 2015. Т. 23. № 6. С. 661–671.
- 183. Khodakov, Y.S. Oligomerization of isobutylene on oxides. 2. Thermal desorption of  $C_2$ - $C_4$ , olefins for aluminum-tungsten and aluminum-molybdenum oxide catalysts / Y.S. Khodakov and etc. // Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. Kluwer Academic Publishers-Plenum Publishers.  $-1983. V. 32. N_2 6. P. 1132-1135.$
- 184. Khodakov, Y.S. Oligomerization of isobutylene on oxides. I. Catalytic properties of alumina-tungsten catalysts / Y.S. Khodakov and etc. // Bull. Acad. Sci. USSRDiv. Chem. Sci. − 1981. − P. 30. − № 8. − P. 1395–1399.
- 185. Юрпалов, В.Л. Оценка кислотных свойств систем  $B_2O_3$ – $Al_2O_3$  и  $Pt/B_2O_3$ – $Al_2O_3$  методом зондовой ЭПР-спектроскопии и их корреляция с протеканием совместной гидроизомеризации гептана и бензола / / В.Л. Юрпалов и др. // Кинетика и катализ.−2016. Т. 57. № 4. С. 548–553.

- 186. Юрпалов, В.Л. Применение зондовой ЭПР-спектроскопии для изучения кислотных свойств оксидных систем  $B_2O_3$ - $Al_2O_3$ / В.Л. Юрпалов и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 2015. –Т. 23.–№ 6. С. 653–660.
- 187. Юрпалов, В.Л. Кислотные центры поверхности катализаторов олигомеризации легких олефинов  $B_2O_3$ - $Al_2O_3$  и  $NiO/B_2O_3$ - $Al_2O_3$  по данным метода ЭПР-спектроскопии спиновых зондов / В.Л. Юрпалов и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 2017. Т. 25. С. 109–115.
- 188. El-Hakam, S.A. Structural characterization and catalytic properties of aluminum borates-alumina catalysts / S.A. El-Hakam, E.A. El-Sharkawy // Materials Letters. − 1998. − V. 36. − № 1–4. − P. 167–173.
- 189. Delmastro, A. Characterization of microporous amorphous alumina-boria / A. Delmastro and etc. // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. − 1992. − T. 88. − № 14. − P. 2065–2070.
- 190. Sato, S. Surface structure and acidity of alumina-boria catalysts / S. Sato and etc. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 1995. V. 104.–№ 2. P. 171–177.
- 191. Satsuma, A. Dimethylpyridine-temperature programmed desorption (DMP-TPD) for measurement of strength of Bronsted and Lewis acid sites on metal oxide catalysts / A. Satsuma and etc. // Applied Catalysis A: General. 2000. V. 194. P. 253–263.
- 192. De Farias, A.M.D. Boria modified alumina probed by methanol dehydration and IR spectroscopy / A.M.D. de Farias and etc. // Applied Surface Science. 2004. V. 227.–№ 1–4. P. 132–138.
- 193. Escobar, J. Benzothiophene hydrodesulfurization over NiMo/alumina catalysts modified by citric acid. Effect of addition stage of organic modifier / J. Escobar and etc. // Fuel Processing Technology. 2017. V. 156. P. 33–42.
- 194. Łoś, S. Different types of paramagntic complexes and size manifastation in epr measurments of small carbon particles / S. Łoś, L. Duclaux, W. Kempiński // Current Topics in Biophysics. 2010. V. 33. P. 147–152.
- 195. Berger, P.A. Electron spin resonance studies of carbon dispersed on alumina / P.A. Berger, J.F. Roth // The Journal of Physical Chemistry A. − 1968. − V. 72. −№ 9. − P. 3186–3192.
- 196. Lane, G.S. Methane utilization by oxidative coupling. I. A study of reactions in the gas phase during the cofeeding of methane and oxygen / G.S. Lane, E.E. Wolf // Journal of Catalysis Academic Press. − 1988. − V. 113. −№ 1. − P. 144–163.
- 197. Li, C.L. Coke deactivation of Pd/H-mordenite catalysts used for  $C_5/C_6$  hydroisomerization / C.L. Li and etc. // Applied Catalysis A: General. -2000. V. 199. N = 2. -

- P. 211-220.
- 198. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии / Р. Бок и др. М.: Химия, 1984, – 432 с.
- 199. Уманский, Я.С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский и др. М.: Металлургия, 1982. 632 с..
- 200. ГОСТ 30418-96 Масла растительные. Метод определения жирнокислотного состава от 12 мая 1997 docs.cntd.ru [Электронный ресурс]. URL: https://docs.cntd.ru/document/1200023035 (дата обращения: 07.04.2022).
- 201. ГОСТ 2070-82 Нефтепродукты светлые. Методы определения йодных чисел и содержания непредельных углеводородов (с Изменениями N 1, 2) от 20 июля 1982 docs.cntd.ru [Электронный ресурс]. URL: https://docs.cntd.ru/document/1200007913 (датаобращения: 07.04.2022).
- 202. Fujikawa, T. Development of ultra-deep HDS catalyst for production of clean diesel fuels / T. Fujikawa and etc. // Catalysis Today. 2006. V. 111. № 3–4. P. 188–193.
- 203. Eijsbouts, S. MoS<sub>2</sub> morphology and promoter segregation in commercial Type 2 Ni–Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Co–Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydroprocessing catalysts / S. Eijsbouts, L.C.A. Van Den Oetelaar, R.R. Van Puijenbroek // Journal of Catalysis. 2005. V. 229. № 2. P. 352–364.
- 204. Lauritsen, J.V. Atomic-Scale Structure of Co–Mo–S Nanoclusters in Hydrotreating Catalysts / J.V. Lauritsen and etc. // Journal of Catalysis. 2001. T. 197. № 1. P. 1–5.
- 205. Zhu, S. Promoting effect of  $WO_x$  on selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over bifunctional  $Pt-WO_x/Al_2O_3$  catalysts / S. Zhu and etc. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2015. V. 398. P. 391–398.
- 206. Contreras, J.L. Effect of tungsten on supported platinum catalysts / J.L. Contreras, G.A. Fuentes // Studies in Surface Science and Catalysis. 1996. V. 101. P. 1195–1204.
- 207. Canavese, S. Poisoning and regeneration of Pt-Pd/WO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> short paraffin isomerization catalysts / S. Canavese and etc. // Química Nova. − 2010. − V. 33. − № 3. − P. 508–513.
- 208. Бельская, О.Б. Исследование роли стадии нанесения комплекса металла на носитель в формировании свойств нанесенных платиновых катализаторов / О.Б. Бельская, В.К. Дуплякин, В.А. Лихолобов // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 6. С. 741–755.
- 209. Hiroshima, K. High HDS activity of Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modified by some chelates and their surface fine structures / K. Hiroshima and etc. // AppliedSurfaceScience. 1997. V. 121–122. P. 433–436.
  - 210. Солманов, П.С. Гидроочистка Вакуумного Газойля На Сульфидных

- Катализаторах: Влияние Состава И Пористой Структуры / П.С. Солманов и др. // Нефтехимия. -2014. Т. 54. № 6. С. 441–447.
- 211. Pereyma, V.Y. Effect of thermal treatment on morphology and catalytic performance of NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared using citric acid as chelating agent / V.Y. Pereyma and etc. // Catalysis Today. 2018. V. 305. P. 162–170.
- 212. Fan, Y. Coking characteristics and deactivation mechanism of the HZSM-5 zeolite employed in the upgrading of biomass-derived vapors / Y. Fan and etc. // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2017. V. 46. P. 139–149.
- 213. Shamsi, A. Characterization of coke deposited on Pt/alumina catalyst during reforming of liquid hydrocarbons / A. Shamsi, J.P. Baltrus, J.J. Spivey // Applied Catalysis A: General. 2005. V. 293. № 1–2. P. 145–152.
- 214. Marécot, P. Coking reaction by anthracene on acidic aluminas and silica-aluminas / P. Marécot, H. Martinez, J. Barbier // Journal of Catalysis. 1992. V. 138.–№ 2. –C. 474–481.
- 215. Gallezot, P. Location and structure of coke deposits on alumina-supported platinum catalysts by EELS associated with electron microscopy / P. Gallezot and etc. // Journal of Catalysis. -1989. V. 116. No. 1. P. 164-170.
- 216. Martín N. идр. Coke Characterization on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-β-Zeolite Reforming Catalysts / N. Martín and etc. // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2004. V. 43. № 5. Р. 1206–1210.
- 217. Li, Q. Coke formation on Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in propane dehydrogenation: Coke characterization and kinetic study / Q. Li and etc. // Topics in Catalysis.  $-2011. V. 54. N_{\odot}$  13–15. -P. 888-896.
- 218. Sanchez, S.I. Mechanistic study of Pt-Re/ $\gamma$ -Al $_2$ O $_3$  catalyst deactivation by chemical imaging of carbonaceous deposits using advanced X-ray detection in scanning transmission electron microscopy / S.I. Sanchez, M.D. Moser, S.A. Bradley // ACS Catalysis. 2014. V. 4. No 1.–P. 220–228.
- 219. Yu, J. The Unique Role of CaO in Stabilizing the  $Pt/Al_2O_3$  Catalyst for the Dehydrogenation of Cyclohexane / J.Yu and etc. // ChemCatChem. 2012. V. 4. No. 9. P. 1376–1381.
- 220. Sun, P. Synthesis and characterization of a new catalyst Pt/Mg(Ga)(Al)O for alkane dehydrogenation / P. Sun and etc. // Journal of Catalysis. -2010. V. 274. No. 2. P. 192-199.
- 221. Yurpalov, V.L. The deactivation of acidic sites of NiMo/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts during vegetable oil hydrodeoxygenation studied by EPR spectroscopy / V.L. Yurpalov and etc.

- // Magnetic Resonance in Chemistry. 2021. V. 59. № 6. P. 600–607.
- 222. Yurpalov, V.L. EPR Spectroscopic and Thermal Analysis Study of Spent NiMo/WO<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts for Hydrodeoxygenation of Vegetable Oil / V.L. Yurpalov and etc. // Kinetics and Catalysis. -2019.-V.60.-N 2.-P.231-236.
- 223. Lange, J.P. Coke formation through the reaction of olefins over hydrogen mordenite: I. EPR measurements under static conditions / J.P. Lange, A. Gutsze, H.G. Karge // Journal of Catalysis. − 1988. − V. 114. − № 1. − P. 136–143.