

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Омск – 2022

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

Научный руководитель: **Булучевский Евгений Анатольевич**
кандидат химических наук, доцент

Официальные оппоненты: **Восмериков Александр Владимирович**
доктор химических наук, профессор, ФГБУН Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, исполняющий обязанности директора

Кутепов Борис Иванович
доктор химических наук, профессор, Институт нефтехимии и катализа - обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук, заведующий лабораторией приготовления катализаторов

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», г. Казань

Защита состоится «13» декабря 2022 г. в 15:00 на заседании диссертационного совета 24.1.228.04, созданного на базе федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» по адресу: 660036, г. Красноярск, Академгородок, 50, стр. 24, конференц-зал ИХХТ СО РАН (e-mail: dissovet@icct.ru).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института химии и химической технологии СО РАН, www.icct.ru (<http://www.icct.ru>).

Автореферат разослан «____» _____ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.1.228.04,
доктор химических наук



Бурмакина Галина Вениаминовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 C_{15} – C_{18} 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, что 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-молибден-сульфидных 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-молибден-сульфидных 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 анион-модифицированных алюмооксидных носителей Pt- и Ni-Mo-S-катализаторов на направления превращения триглицеридов жирных кислот в процессе гидродеоксигенации и установлено, что для платиносодержащих 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 никель-молибден-сульфидных 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 гидродеоксигенации подсолнечного масла при давлении 4 МПа, 380 °С и массовой скорости подачи сырья 1 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 "Mechanisms of Catalytic Reactions" (Сочи, 2019); XII международной научно-технической конференции «Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства» (Омск, 2022).

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИК СО РАН:

- проект ГЗ АААА-А17-117021450098-2 «Разработка новых интегрированных процессов переработки нетрадиционных видов сырья в компоненты моторных топлив на полифункциональных катализаторах»;
- проект ГЗ АААА-А19-119061490024-3 «Получение углеводородных биотоплив и продуктов тонкого органического синтеза из кислородсодержащих субстратов природного происхождения».

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность тематики диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследования, раскрыты научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе рассмотрены современные представления о процессе переработки масложирового сырья в углеводородные топлива, механизмах реакций протекающих в процессе гидропереработки сырья, обобщены данные о влиянии условий проведения процесса и состава катализатора на основные направления превращения в реакциях гидродеоксигенации триглицеридов жирных кислот, описаны промышленные технологии производства дизельного топлива из возобновляемого растительного сырья и животных жиров, представлены общие сведения о модифицировании $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ добавками оксидов металлов и неметаллов и влиянии количества модификатора на текстурные, структурные, кислотные свойства анион-модифицированного носителя, а также состояние гидрирующего компонента на его поверхности

Во второй главе описаны методики синтеза, испытаний и физико-химических исследований носителей и катализаторов.

Носители $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{WO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ готовили путем смешения псевдобемита промышленного производства (ЗАО «Промышленные катализаторы», г. Рязань) с водными растворами борной кислоты, метавольфрамата и парамолибдата аммония и ортофосфорной кислоты, соответственно. После упаривания суспензии до пастообразного состояния, смесь высушивали при 120 °С в течение 12 часов и прокаливали. Выбор температуры и времени прокаливания осуществлялся исходя из литературных данных. Номинальное содержание добавок в пересчете на соответствующие оксиды в катализаторах варьировалось от 0 до 30 мас.%, посредством использования растворов предшественников с различной концентрацией.

Введение никеля и молибдена в катализатор осуществляли методом пропитки готового носителя (фракция 0,2-0,5 мм) двумя способами: последовательной пропиткой растворами индивидуальных солей никеля и молибдена с промежуточной термической обработкой после каждой стадии пропитки и растворами биметаллических цитратных комплексов никеля и молибдена под вакуумом. Пропиточные растворы готовили с использованием лимонной кислоты (ГОСТ 908-04, РЕАХИМ), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (хч, ООО «Омскреактив»), $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4\text{H}_2\text{O}$ (хч, ООО «ЦТ Лантан»), и $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ (хч, РЕАХИМ). Мольное соотношение металлов $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo})$ в активном компоненте катализатора составляло 0,33. Монометаллические катализаторы готовили методом пропитки фракции носителей по влагоемкости водным раствором H_2PtCl_6 с последующей сушкой при 120 °С и прокаливанием при 500 °С в течение 2 ч. Содержание Pt – 0,5 мас.%.

Химический состав носителей и катализаторов определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП); фазовый состав носителей определяли методом рентгенофазового анализа (РФА); текстурные характеристики образцов носителей определяли методом низкотемпературной адсорбции; исследование структуры и морфологии образцов проводили методом просвечивающей

электронной микроскопии; кислотность носителей и катализаторов исследовали с помощью температурно-программируемой десорбции аммиака (ТПД) и ЭПР-спектроскопии молекул-зондов. Кроме того, отдельные образцы катализаторов исследовались методами температурно-программируемого восстановления водородом и дифференциального термического анализа.

Испытания катализаторов проводили на лабораторной установке проточного типа со стационарным слоем катализатора. Перед испытанием катализаторы восстанавливали в токе водорода при 380 °С для NiMo- и 500 °С для Pt-катализаторов. Для получения сульфидных форм NiMo-катализаторы сульфидировали непосредственно в реакторе смесью 1,0% ± 0,5% об/об H₂S/H₂ (200 мл/мин, 280 и 420 °С) или раствором диметилдисульфида в прямогонном бензине (WHSV = 2 ч⁻¹, H₂/сырье = 300 нм³/м³, P = 3,5 МПа). Процесс гидродеоксигенации подсолнечного масла проводили при температуре 380 °С и давлении 4,0 МПа, массовой скорости подачи сырья 1 ч⁻¹, соотношение H₂:масло = 2500 нм³:м³. При испытаниях сульфидных катализаторов в реакционную смесь дополнительно дозировали сероводород в количестве 0,04 % от объема подаваемого водорода. Состав жидких и газообразных продуктов процесса анализировали методом ГЖХ.

В третьей главе приведены результаты по изучению текстурных, структурных и кислотных свойств носителей и катализаторов, отличающихся природой и содержанием модификатора и активного компонента катализатора.

Исследование носителей

Состав и физико-химические характеристики исследованных носителей представлены в табл. 1. Как видно из представленных данных, фактический химический состав синтезированных носителей соответствует составу, предварительно рассчитанному 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 см³/г (табл. 1). Введение в состав носителя 5-10 мас.% оксидов бора, молибдена и вольфрама приводит к росту удельной поверхности и удельного объема пор, при дальнейшем повышении содержания текстурные характеристики снижаются, что обусловлено образованием отдельных фаз оксида-модификатора, или продуктов его взаимодействия с оксидом алюминия, что подтверждается данными рентгенофазового анализа для вольфраматсодержащего носителя (рис. 1), а также литературными данными для борат- и молибдатсодержащего оксидов алюминия. Для исследования кислотных свойств поверхности носителей использовали метод ТПД аммиака, количественное распределение кислотных центров по силе осуществляли следующим образом: слабые (до 250 °С), средние (250-350 °С) и сильные (выше 350 °С) кислотные центры.

Для всех анион-модифицированных образцов общее содержание кислотных центров выше по сравнению с исходным оксидом алюминия. Максимум общего числа кислотных центров приходится на образцы с содержанием 5 мас.% для борат- и 10 мас.% для вольфраматсодержащих носителей. При этом поверхностная плотность кислотных центров монотонно увеличивается с ростом содержания модификатора. Для алюмомолибдатных

носителей общее количество кислотных центров увеличивается прямо пропорционально содержанию MoO_3 . 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 количества кислотных центров слабой и средней силы. Наибольший прирост слабых кислотных центров отмечается в случае модифицирования оксидом фосфора (табл. 1).

Таблица 1 – Текстульные и кислотные характеристики носителей

Образец	Содержание $\text{Э}_x\text{O}_y$, мас. %	Текстульные и кислотные характеристики носителей						
		$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{адс}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$D_{\text{ср}}$, нм	Десорбция NH_3 , мкмоль/г	Доля аммиака, десорбируемая в интервалах температур		
						до** 250°C	250-350°C	выше 350°C
BA-0*	0,0	219	0,54	9,9	347	0,23	0,35	0,42
BA-5	5,1±0,1	292	0,59	8,1	468	0,35	0,35	0,30
BA-10	9,9±0,4	257	0,55	8,6	458	0,38	0,38	0,24
BA-15	15,3±0,7	228	0,51	9,0	451	0,38	0,38	0,24
BA-20	19,8±0,3	210	0,47	8,9	390	0,38	0,38	0,24
BA-25	25,0±0,2	—	—	—	—	—	—	—
BA-30	28,7±0,9	168	0,40	9,5	401	0,31	0,39	0,30
WA-0*	0,0	145	0,40	11,0	375	0,37	0,23	0,40
WA-5	4,8±0,1	170	0,49	11,4	425	0,44	0,29	0,27
WA-10	11,6±0,3	179	0,44	9,9	475	0,41	0,28	0,31
WA-15	16,1±0,1	173	0,43	9,8	458	0,44	0,29	0,27
WA-20	21,2±0,4	161	0,39	9,8	452	0,44	0,32	0,24
WA-25	25,3±0,2	148	0,33	8,9	410	0,45	0,32	0,23
WA-30	30,1±0,2	141	0,29	8,5	439	0,46	0,32	0,22
MoA-5	5,2±0,3	285	0,45	6,3	568	0,44	0,27	0,29
MoA-10	10,9±0,2	279	0,41	5,9	662	0,43	0,27	0,30
MoA-15	16,9±0,3	272	0,38	5,5	692	0,47	0,27	0,26
PA-10	8,3±0,5	154	0,36	9,4	358	0,74	0,14	0,12
PA-25	25,5±0,4	63	0,21	13,1	459	0,76	0,17	0,07

$\text{Э}_x\text{O}_y$ – содержание модификатора: B_2O_3 , WO_3 , MoO_3 , P_2O_5 .

*температуры прокаливания для серий MoA, BA, PA и WA составляли 500, 550, 600, 750 °C соответственно

**десорбция 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.

Для определения количества бренстедовских кислотных центров (БКЦ) на поверхности носителей и катализаторов был использован метод ЭПР-спектроскопии адсорбированного перилена (рис. 2). Для борат- и вольфраматмодифицированных носителей в интервале содержаний 0-30 мас.% наблюдается рост концентрации катион-радикалов, определяющих сумму слабых и средних БКЦ (поверхностных -ОН групп), что коррелирует с

данными по содержанию общего количества центров и их силой, полученные методом ТПД NH_3 .

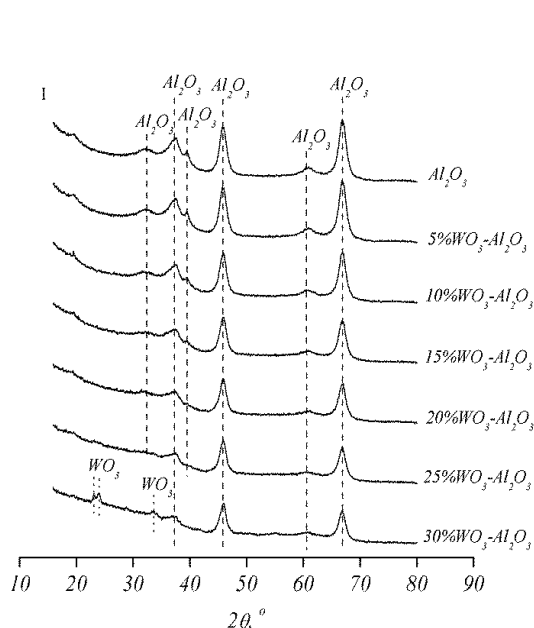


Рисунок 1 – Влияние содержания WO_3 (мас.%) на фазовый состав носителей.

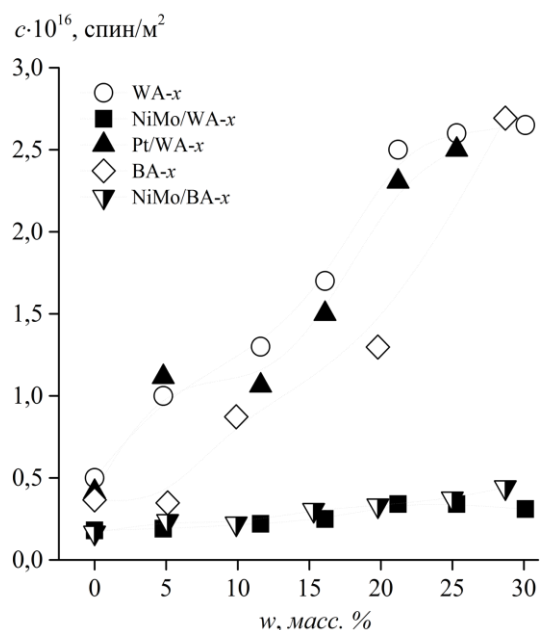


Рисунок 2 – Зависимость концентрации катион-радикалов перилена для носителей и катализаторов от содержания модификатора.

Полученные результаты свидетельствуют о повышении концентрации БКЦ не только для модифицированных носителей по сравнению с исходным $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 2-5 раз, но и сохранении тенденции для нанесенных NiMo-катализаторов: кислотность модифицированных образцов выше в 1,5-2 раза. Снижение концентрации катион-радикалов в 3-9 раз по сравнению с исходным носителем для систем с нанесённым никелем и молибденом вполне ожидаемо и связано с заполнением поверхности носителя металлами, приводящим к блокировке значительного количества кислотных центров, что также характерно для подобных систем. Тем не менее, линейная зависимость концентрации кислотных центров от содержания модификатора сохраняется. Нанесение Pt в количестве 0,5 мас.% на поверхность носителей BA и WA не влияет на вид получаемых ЭПР спектров, а значения концентраций не имеют существенных различий с таковыми, полученными для исходных носителей с учетом погрешности проводимых измерений.

Исследование катализаторов

ТПВ-профили платиносодержащих катализаторов представлены на рис. 3. Для образцов, модифицированных B_2O_3 (рис. 3а), наблюдается только один пик восстановления в температурном интервале 193-237 °С, который характеризует восстановление частиц PtO_x до Pt^0 . Потребление водорода для образцов, содержащих до 10 % оксида бора, составляет 57-73 мкмоль/г, что соответствует соотношению H_2/Pt 1,8-2,4/1. Из этого следует, что весь поглощённый водород, вероятнее всего расходуется на восстановление моноядерных комплексов платины в степени окисления +4, для восстановления которых необходимо соотношение 2/1. Снижение температурного максимума с ростом содержания B_2O_3 свидетельствует о более легком восстановлении частиц металла и указывает на ослабление взаимодействия металл-носитель.

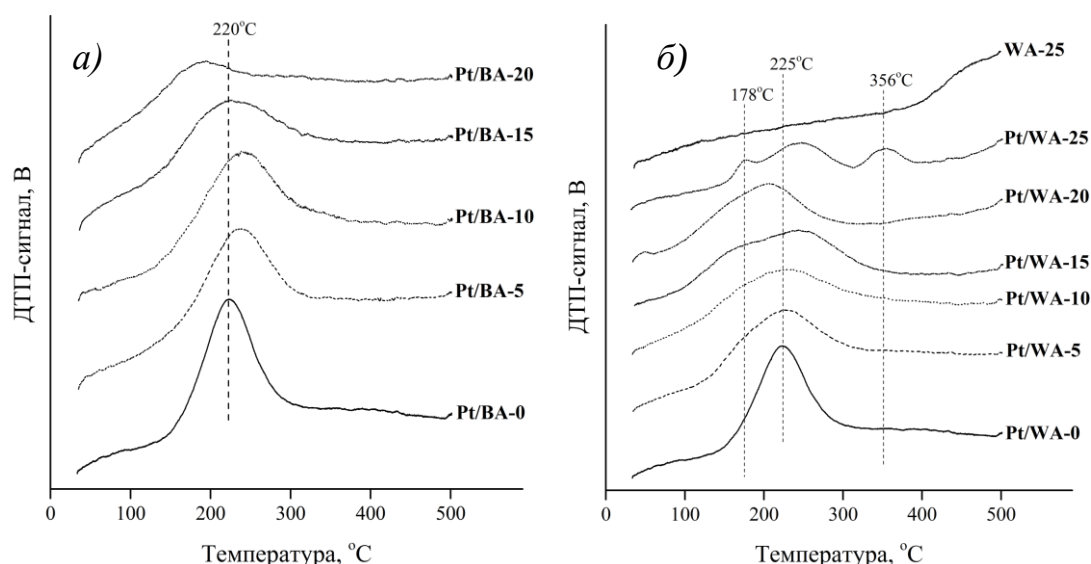


Рисунок 3 - Профили температурно-программируемого восстановления для катализаторов Pt/BA-х (а) и Pt/WA-х (б).

Из ТПВ профиля носителя WA-25 видно, что интенсивное восстановление вольфрама наблюдается при температурах 400 °C и выше. Профили ТПВ нанесенных вольфраматсодержащих катализаторов обнаруживают две области поглощения водорода: низкотемпературную (~200 °C) и высокотемпературную (~350 °C) (рис. 3б). Первая, как и в случае катализаторов Pt/BA-х, показывает восстановление слабо связанных с поверхностью комплексов платины до металлического состояния. Общее потребление водорода также соответствует соотношению H_2/Pt 2,0-2,5/1. При этом увеличение концентрации WO_3 в носителе приводит к уширению пиков восстановления и постепенному смещению их в область более высоких температур.

Таблица 2 - Результаты температурно-программируемого восстановления и хемосорбции CO.

Образец	Соотношение H_2/Pt , моль/моль	D_{CO}^* , %	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

* Дисперсность нанесенного металла по данным импульсной хемосорбции CO ($Pt:CO = 1:1$).

**Диаметр частиц нанесенного металла.

Снижение общего потребления водорода с увеличением содержания модификатора до 1,2-1,5/1 указывает на уменьшение количества потенциально восстанавливаемых частиц, что может быть связано с самовосстановлением крупных кристаллов гексахлорплатината до

грубодисперсных частиц Pt^0 при прокаливании. Эти данные согласуются с результатами хемосорбции CO (табл. 2) о снижении дисперсности платины, нанесенной на образцы с высоким содержанием модификатора (более 15 мас.%), которое в наибольшей степени проявляется для вольфраматсодержащих образцов.

На ПЭМ-снимках образцов никель-молибден-сульфидных катализаторов наблюдается слоистая структура с межплоскостным расстоянием 0,65 нм характерная для MoS_2 (рис. 4). Обработка электронных микрофотографий показала, что средняя длина слоя составляет для $\text{NiMo}_{\text{Citr}}\text{S}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 4,0-4,7 нм, а для $\text{NiMo}_{\text{Citr}}\text{S}_x/\text{BA-20}$ - 3,0-3,5 нм, среднее количество слоёв в упаковке варьируется от 2-2,1 для $\text{NiMo}_{\text{Citr}}\text{S}_x/\text{BA-20}$ и 2,7-3,2 для $\text{NiMo}_{\text{Citr}}\text{S}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$.

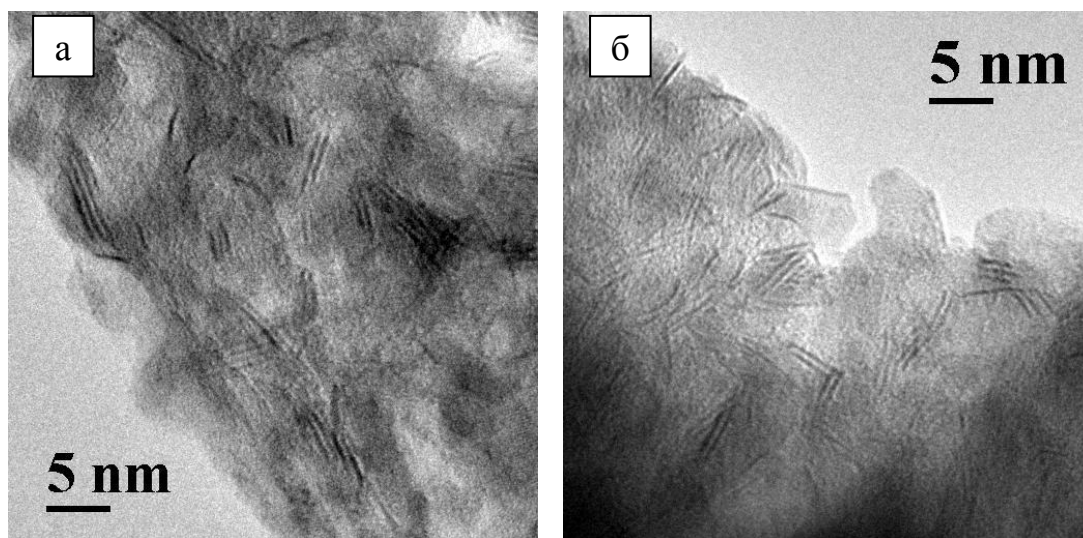


Рисунок 4 - ПЭМ-снимки $\text{NiMo}_{\text{Citr}}\text{S}_x$ -катализаторов: (а) $\text{NiMo}_{\text{Citr}}\text{S}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ и (б) $\text{NiMo}_{\text{Citr}}\text{S}_x/\text{BA-20}$.

В четвертой главе приведены результаты по исследованию влияния природы гидрирующего компонента и химического состава носителя на активность, селективность и стабильность NiMoO_x -, NiMoS_x - и Pt-катализаторов в реакции гидродеоксигенации подсолнечного масла.

В разделе 1 представлены результаты сравнительных испытаний $\text{NiMoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiMoS}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NiMo}_{\text{Citr}}\text{S}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в процессе гидродеоксигенации подсолнечного масла (ГДО ПМ). Было установлено, что активность образца $\text{NiMoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ быстро снижается во времени. Полная деоксигенация сырья наблюдается лишь в первые 24 часа процесса, после чего выход продуктов возрастает до значений 88,9-90,6 % (рис. 5а), что превышает теоретически возможный выход углеводородов для сырья данного состава (от 81 % при удалении всего кислорода в составе оксидов углерода до 86 % при удалении всего кислорода в составе воды), а в их составе, по данным спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C , обнаруживаются карбонильные соединения.

Катализаторы $\text{NiMoS}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NiMo}_{\text{Citr}}\text{S}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ обеспечивают полную гидродеоксигенацию сырья на протяжении не менее 500 часов, при этом способ приготовления катализатора оказывает влияние на выход и состав продуктов гидродеоксигенации. Использование биметаллического цитратного комплекса никеля и молибдена в качестве предшественника гидрирующего компонента приводит к снижению выхода жидких продуктов на 1,5-2,0 %, росту селективности процесса по углеводородам C_{15} ,

C_{17} ($S_{deCO_x} = \frac{C_{15}+C_{17}}{\sum C_{15-18}}, \%$) и снижению соотношения CO/CO_2 в газообразных продуктах процесса в среднем с 1,4 до 0,2, что объясняется возрастанием вклада реакции декарбоксилирования ($deCO_2$) в образование продуктов по сравнению с вкладом прямой гидродеоксигенации (HDO), и обусловлено ростом активности NiMoS-фазы.

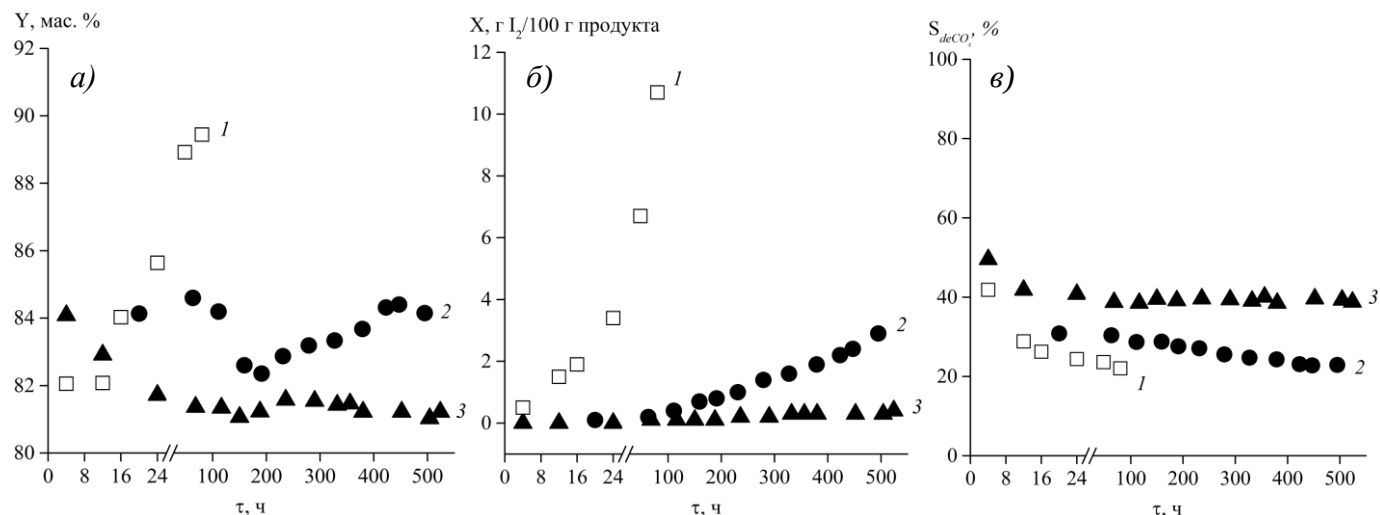


Рисунок 5 – Влияние времени работы (τ , ч) на выход жидкого продукта (Y , мас.%) (а), йодное число продукта (X , г $I_2/100$ г продукта) (б) и селективность $deCO_x$ (S_{deCO_x} , %) (в) для катализаторов: 1 – NiMoO_x/Al₂O₃, 2 – NiMoS_x/Al₂O₃, 3 – NiMoCitS_x/Al₂O₃.

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 NiMoCitS_x/Al₂O₃ этот показатель не превышает 0,3 г $I_2/100$ г продукта при времени работы 500 часов, тогда как для NiMoS_x/Al₂O₃ он составляет 0,4 уже при 111 часах, а при 500 часах достигает 2,9 г $I_2/100$ г продукта. Исходя из полученных результатов, метод нанесения NiMoS_x-компонентов из биметаллических цитратных комплексов с последующей обработкой диметилдисульфидом был выбран в качестве оптимального, и использован для приготовления катализаторов на дальнейших этапах работы.

В разделе 2 приведены результаты исследования влияния химического состава носителя – анион-модифицированного оксида алюминия на активность, селективность и стабильность NiMoCitS_x-катализаторов в процессе ГДО ПМ в одинаковых условиях. Было показано, что на катализаторах NiMoCitS_x/BA, NiMoCitS_x/WA, NiMoCitS_x/PA и NiMoCitS_x/MoA независимо от содержания модификатора наблюдается полная гидродеоксигенация сырья. Анализ жидких продуктов методом ЯМР 1H и ^{13}C показал, что продукты представляют собой смеси, состоящие преимущественно из предельных углеводородов нормального и разветвленного строения, содержание ароматических углеводородов не превышает 1 %, непредельные и кислородсодержащие соединения отсутствуют (отсутствие непредельных соединений подтверждается также данными определения йодного числа).

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 $C_{10}-C_{20}$; выход продуктов крекинга не превышает 2 %, за исключением образцов серии $NiMoS_x/BA$ с содержанием оксида бора 15 мас. % и выше, на которых он может достигать 3,9 % (рис. 6).

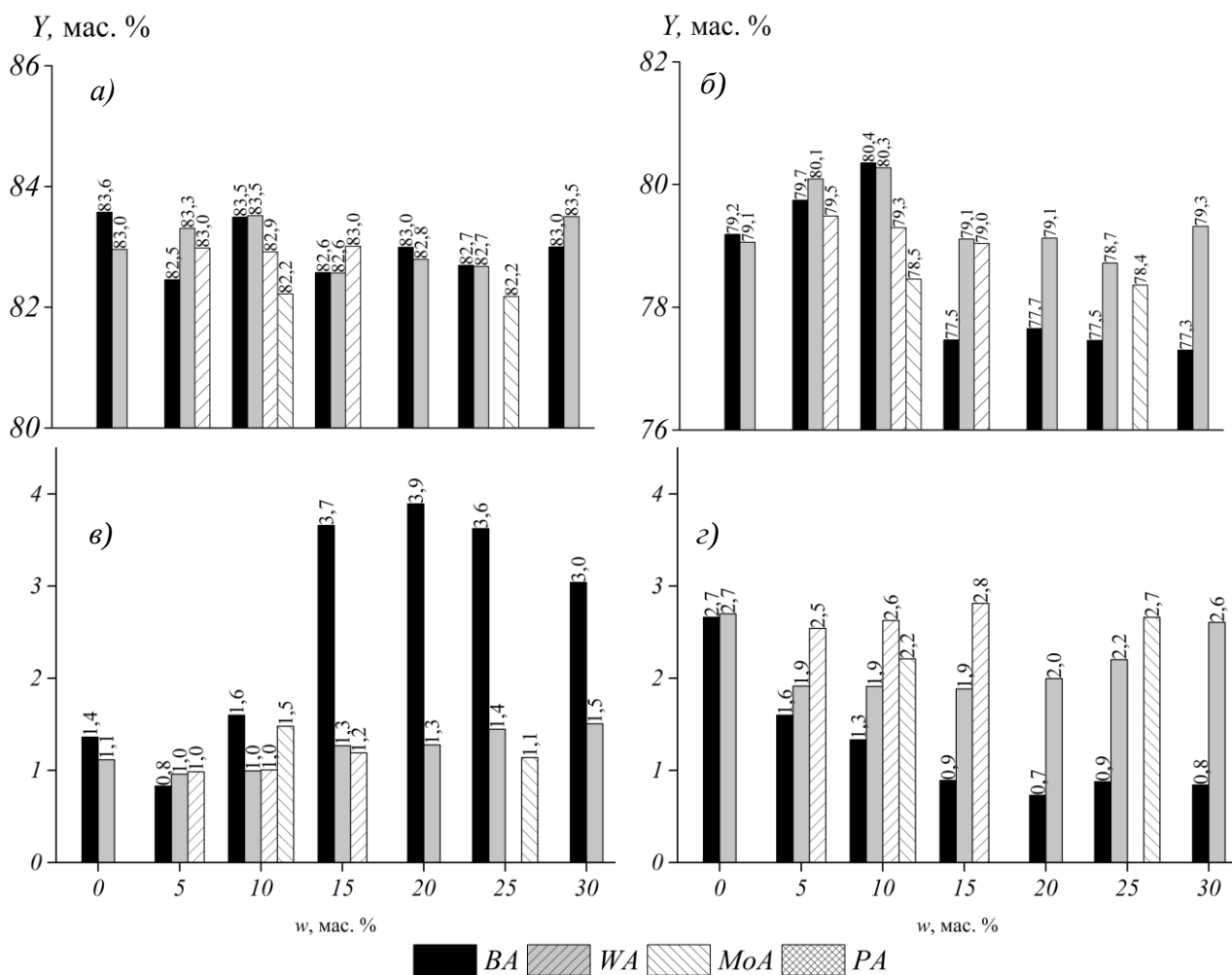


Рисунок 6 – Влияние содержания модификатора (w, мас.%) на выход жидких продуктов (а), углеводородов $C_{10}-C_{20}$ (б), $C_{5}-C_{9}$ (в) и C_{21+} (г) (Y, мас.%) в процессе ГДО ПМ на катализаторах $NiMo_{Cit}S_x/BA-x$, $NiMo_{Cit}S_x/WA-x$, $NiMo_{Cit}S_x/MoA-x$ и $NiMo_{Cit}S_x/PA-x$.

Также в продуктах присутствуют незначительные количества (не более 3 %) углеводородов C_{21+} , образующихся, по видимому, в результате реакций конденсации. Выход газообразных продуктов, основными компонентами которых являются пропан, CO и CO_2 на модифицированных $NiMo_{Cit}S_x$ -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 ($C_3/C_{y/v}$, 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:



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:

$$n(CH_4') = n(CH_4^{общ}) - n(CH_4^{ТГ}), \quad (3)$$

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

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. 7а). На немодифицированных катализаторах интенсивность протекания гидрогенолиза существенно выше – соотношение C_1/C_{n-1} составляет 1,25-1,38 для систем $NiMo_{Cit}S_x/A$ с температурой прокаливания носителя 550-750 °С, что, по-видимому, связано с присутствием в этих образцах восстановленных форм никеля, не входящих в состав $NiMoS_x$ -фаз.

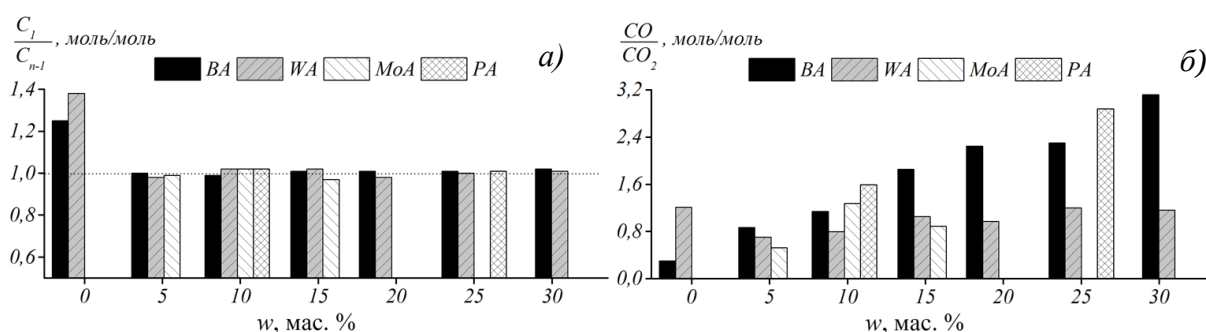


Рисунок 7 – Влияние содержания модификатора (w , мас.%) на мольное соотношение C_1/C_{n-1} (моль/моль) (а) и CO/CO_2 (моль/моль) (б) в процессе ГДО ПМ.

Кислотность носителей оказывает значительное влияние на направления деоксигенации сырья. С ростом концентрации БКЦ, определенной по результатам зондовой ЭПР-спектроскопии молекул-зондов, наблюдается увеличение выхода продуктов реакций $deCO_x$, а также одновременное повышение соотношения CO/CO_2 в газовой фазе (рис. 7б), что 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. 8а и б). Для молибден- и фосфорсодержащих образцов наблюдается аналогичное влияние (рис. 8в).

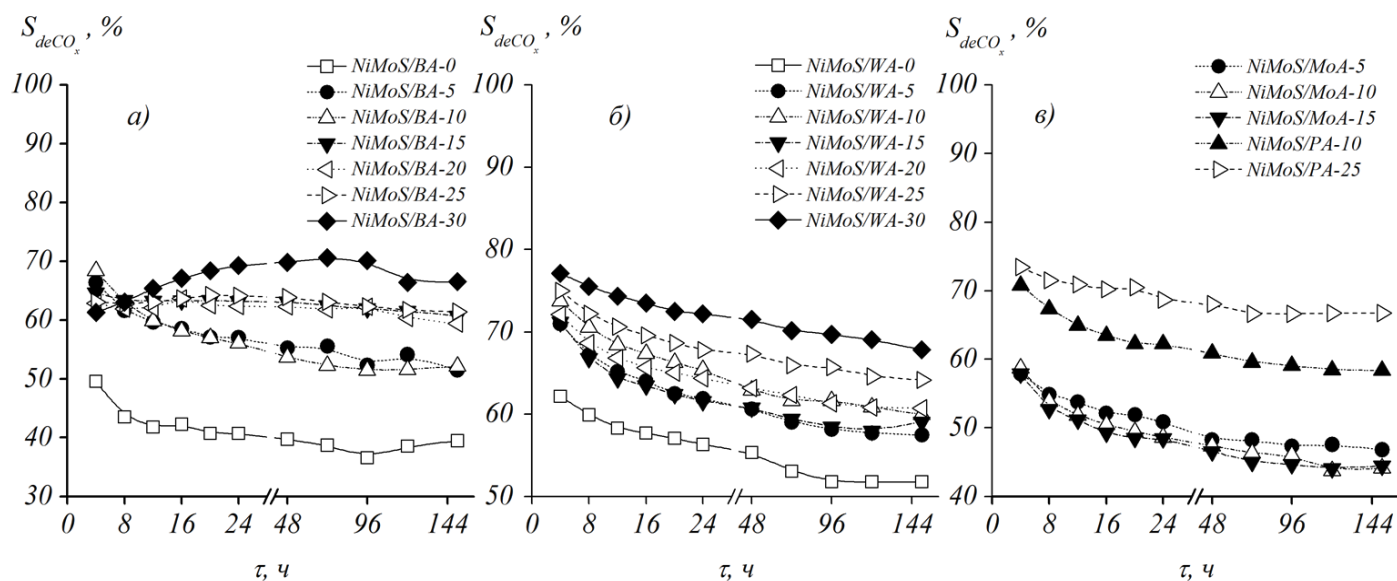


Рисунок 8 – Зависимость селективности образования продуктов реакций $deCO_x$ (S_{deCO_x} , %) от времени работы (τ , ч) для катализаторов $NiMo_{Citr}S_x/BA-x$ (а), $NiMo_{Citr}S_x/WA-x$ (б), $NiMo_{Citr}S_x/MoA-x$ и $NiMo_{Citr}S_x/PA-x$ (в).

По-видимому, ключевую роль в соотношении скоростей реакций прямой гидродеоксигенации и $deCO_x$ играет дисперсность 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 реакции $deCO_x$. Снижение линейных размеров слоёв сульфида молибдена и сокращение количества слоев в пачках MoS_2 подтверждается данными ПЭМ.

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 продуктах процесса. На рис. 9 представлена зависимость содержания изопарафинов в составе продуктов от времени работы катализатора для исследованных образцов. 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 изомеризирующей активности – доля парафинов разветвленного строения для них не превышает 23 %, и на дальнейших этапах работы более не исследовались.

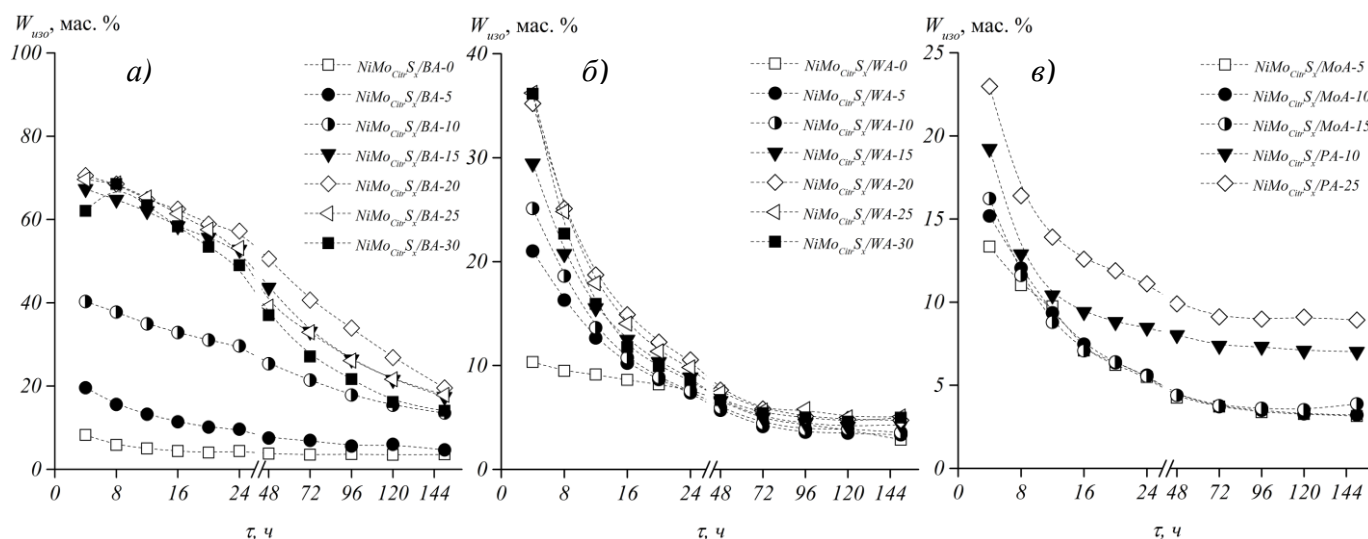


Рисунок 9 – Зависимость содержания изопарафинов (W_{izo} , мас.%) в продуктах процесса от времени работы (τ , ч) для катализаторов $NiMo_{Citr}S_x/BA-x$ (a), $NiMo_{Citr}S_x/WA-x$ (б), $NiMo_{Citr}S_x/MoA-x$ и $NiMo_{Citr}S_x/PA-x$ (в).

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.

В разделе 3 представлены результаты исследования влияния состава носителя на активность, селективность и стабильность платиновых борат- и вольфраматмодифицированных катализаторов.

Как видно из рис. 10а, соотношение выходов пропана и жидких углеводородов для боратсодержащих Pt-катализаторов ниже, чем для $NiMo_{Citr}S_x$ -катализаторов и составляет 0,15-0,21. Кроме того, в газообразных продуктах процесса присутствуют заметные количества этана, из чего следует, что, в отличие от Ni-Mo-S-катализаторов, на платиносодержащих образцах значительная часть сырья превращается по пути разрыва C–C-связи в глицерольных остатках. При этом, для вольфраматмодифицированных Pt-катализаторов данное соотношение составляет 0,29-0,33, и не отличается от такового для Ni-Mo-S-катализаторов (рис. 10б).

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 (рис. 10), и свидетельствует о протекании реакций гидрогенолиза, который, по-видимому, протекает на поверхности восстановленных частиц нанесенной платины. 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.

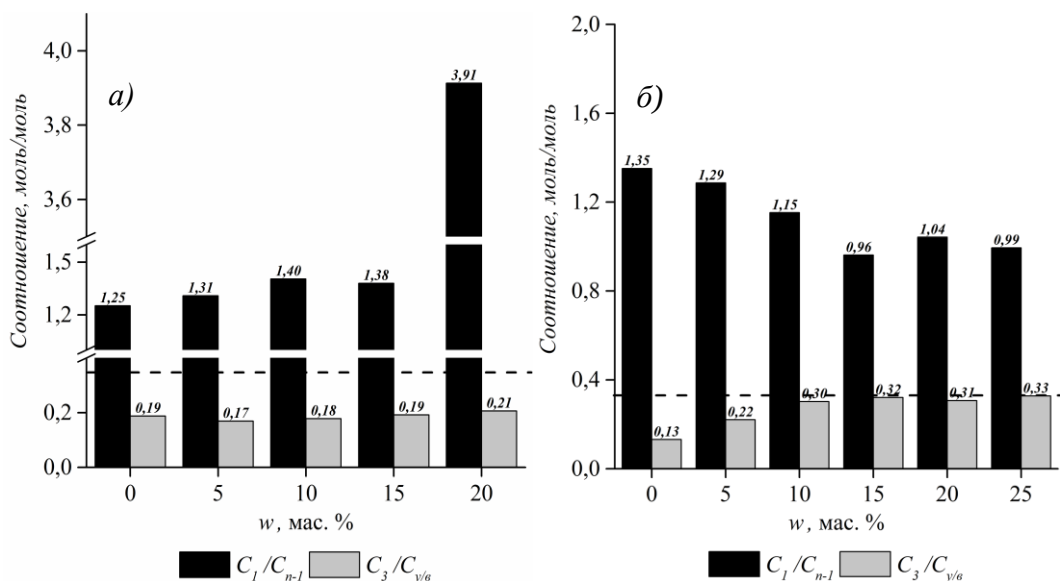


Рисунок 10 – Влияние содержания модификатора (w, мас.%) на молярное соотношение C_1/C_{n-1} (моль/моль) и $C_3/C_{y/v}$ (моль/моль) в процессе ГДО ПМ на катализаторах Pt/BA-x (a) и Pt/WA-x (б).

Выход жидких продуктов на катализаторах серии Pt/BA составляет 81,5-83,5 %, для серии Pt/WA он несколько выше – 82,4-85,8 % (рис. 11).

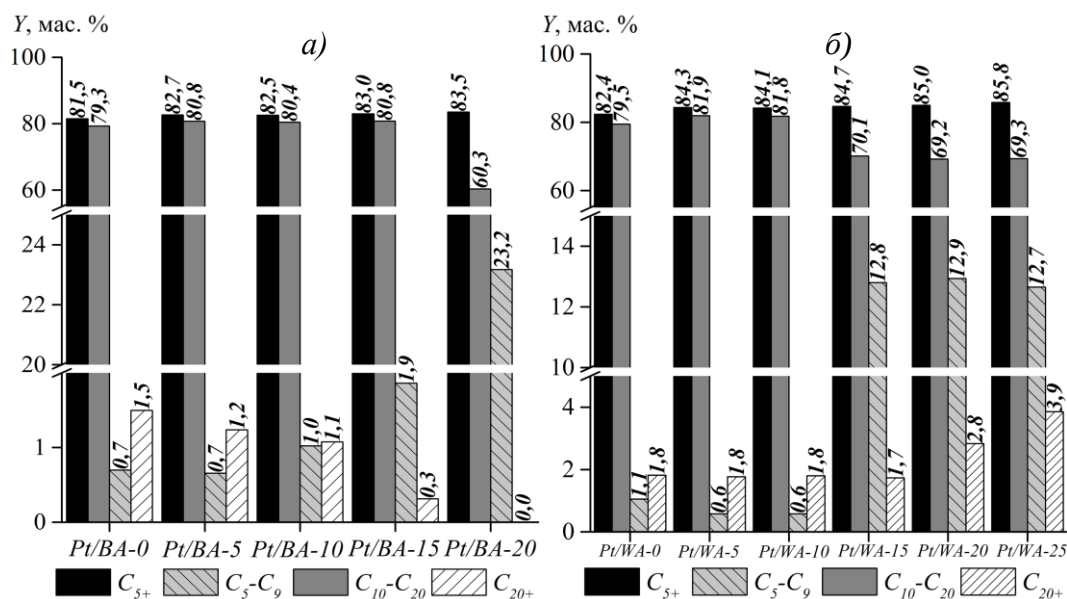


Рисунок 11 – Влияние содержания модификатора на выход и состав жидкого углеводородного продукта (Y, мас.%) в процессе ГДО ПМ на катализаторах Pt/BA-x (a) и Pt/WA-x (б).

Выход продуктов крекинга для образцов с низким содержанием модификатора не превышает 2 %, однако существенно возрастает для катализаторов с высоким его содержанием. Результаты спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C жидких продуктов процесса ГДО ПМ на катализаторах Pt/BA-x и Pt/WA-x показали, что в течение 24 часов в продуктах содержатся преимущественно алифатические углеводороды – алканы нормального и изостроения. Отсутствие кислородсодержащих соединений подтверждает полную степень превращения ПМ и 100% деоксигенацию жирных кислот на протяжении всего времени эксперимента. 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 ^1H спектрах обнаружены пики, химические сдвиги которых соответствуют протонам, входящим в состав непредельных, нафтеновых и ароматических соединений, что указывает на снижение гидрирующей активности катализаторов.

Зависимость соотношения $(C_{15}+C_{17})/(\sum C_{15-18})$ от кислотности носителя для Pt-катализаторов существенно отличается от таковой для NiMoS_x-систем (рис. 12). Доля продуктов deCO_x , полученных на немодифицированных катализаторах, превышает 80 %. При введении обоих типов модификаторов происходит снижение этого показателя, причем для Pt/BA оно наблюдается во всем интервале содержаний оксида бора. Эту закономерность можно объяснить повышением вклада прямой ГДО через промежуточное образование высших спиртов и их последующей дегидратацией, которой способствует рост кислотности носителя. Схожая закономерность наблюдается для систем на основе оксида вольфрама. Некоторое повышение доли продуктов с нечётным числом атомов углерода в них связано, по-видимому, с низкой гидрирующей активностью платины, и протеканием вторичных превращений образующихся углеводородов в реакциях олигомеризации и крекинга.

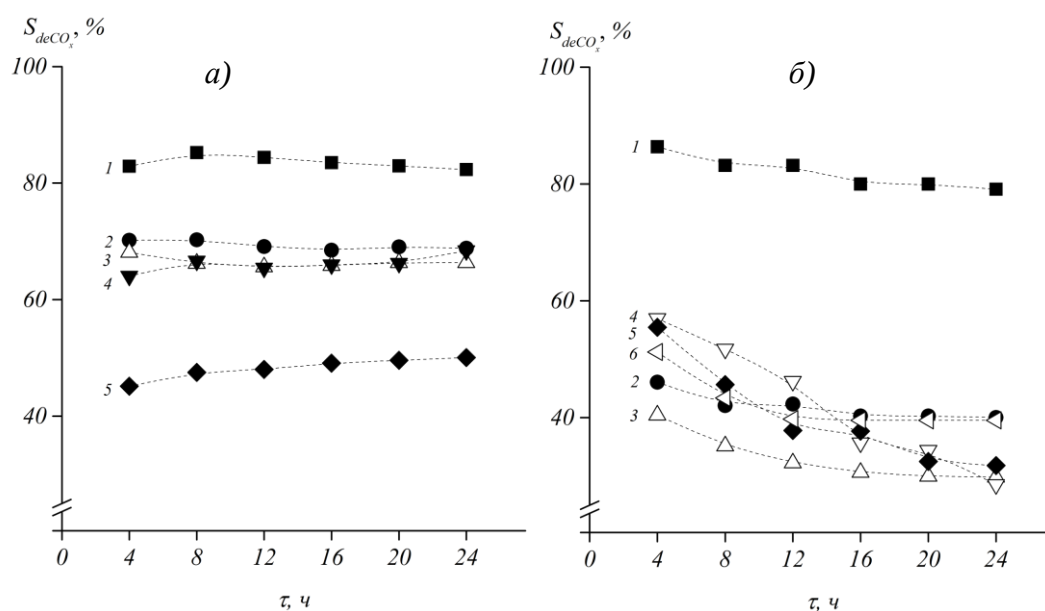


Рисунок 12 – Зависимость селективности образования продуктов реакций deCO_x (S_{deCO_x} , %) от времени работы (τ , ч) для катализаторов Pt/BA-х (а) и Pt/WA-х (б) с содержанием модификатора (мас.%): 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 20; 6 – 25.

Содержание разветвленных парафинов в составе продуктов зависит от концентрации модификатора и коррелирует с концентрацией бренстедовских кислотных центров в катализаторе. Для образца Pt/BA-20, обладающего наибольшей кислотностью, доля изопарафинов может достигать 86,3 % (рис. 13а). Для серии вольфраматмодифицированных катализаторов наибольшее содержание изоалканов получено на образце Pt/WA-15 – 74,2 % (рис. 13б). Для систем, содержащих 20-25 мас.% WO_3 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.

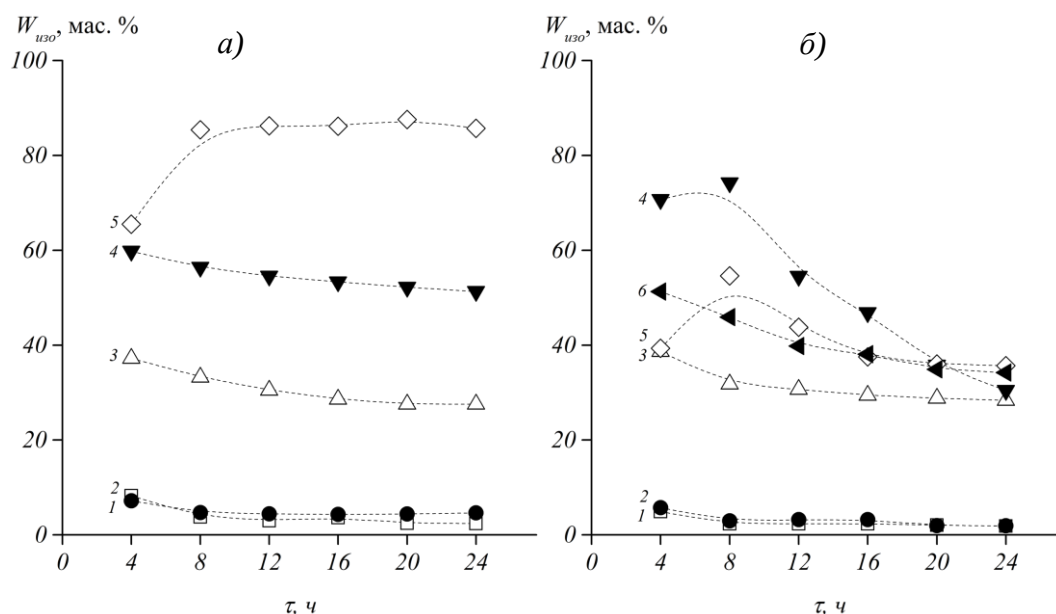


Рисунок 13 – Зависимость содержания изопарафинов (W_{izo} , мас.%) в продуктах процесса от времени работы (τ , ч) для катализаторов Pt/BA-х (а) и Pt/WA-х (б) с содержанием модификатора (мас.%): 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 20; 6 – 25.

В главе 5 приведены результаты исследования исходных и дезактивированных $NiMo_{Cit}S_x$ - и Pt катализаторов, нанесенных на борат- и вольфраматмодифицированные носители, методами ЭПР-спектроскопии и термогравиметрического анализа (ТГА).

Для дезактивированных сульфидных катализаторов помимо широкого пика удаления различных форм воды (~ 120 °С, $\Delta m < 2$ %) можно выделить две области потери массы: экзотермические пики с максимумами в области 310-355 °С, относящиеся к окислению сульфидной серы и кокса, и с максимумами в области 400-440 °С, связанные с окислением кокса. Общее содержание углеродных отложений меняется с ростом содержания модификатора от 9 до 17 мас.%. Основная доля потери массы для каждого из сульфидных образцов приходится на область выше 300 °С, т.е. углеродные отложения локализованы преимущественно на поверхности носителя и практически не блокируют гидрирующий компонент, обеспечивая сохранение активности образцов в гидрогенизационных процессах на протяжении всего цикла испытаний. Рассматривая форму и положение пиков на кривых ТГ/ДТГ для дезактивированных Pt катализаторов, можно идентифицировать три преобладающих типа кокса, который откладывается на катализаторах. Первый пик, который сосредоточен в диапазоне температур 120-300 °С, относят к коксу углеводородного типа, отложившийся на металлических центрах; второй пик (300-470 °С) относится к коксу с дефицитом водорода, который находится вблизи границы раздела металл/носитель; третий пик, максимум которого приходится на температуру ~ 525 °С, относится к графитоподобному коксу, осажденному на носителе, и почти не содержит водорода. Для серии Pt катализаторов рост концентрации WO_3 приводит к увеличению в 6 раз доли кокса с дефицитом водорода и графитоподобного кокса по сравнению с немодифицированным образцом. Из интегральной интенсивности ЭПР-сигнала для каждого из образцов были рассчитаны концентрации ПЦ (парамагнитных центров) в дезактивированных катализаторах. Полученные данные о концентрации ПЦ в отмытых катализаторах далее были сопоставлены

с количеством углеродных отложений, определенных методом ТГА (рис. 14). Установленная связь между содержанием углеродных отложений и концентрацией ПЦ для всех исследованных образцов может быть описана линейной зависимостью с коэффициентами корреляции R^2 0,85, 0,94 и 0,98 для серий катализаторов $\text{NiMo}_{\text{Cit}}\text{S}_x/\text{BA-x}$, $\text{NiMo}_{\text{Cit}}\text{S}_x/\text{WA-x}$ и $\text{Pt}/\text{WA-x}$ соответственно.

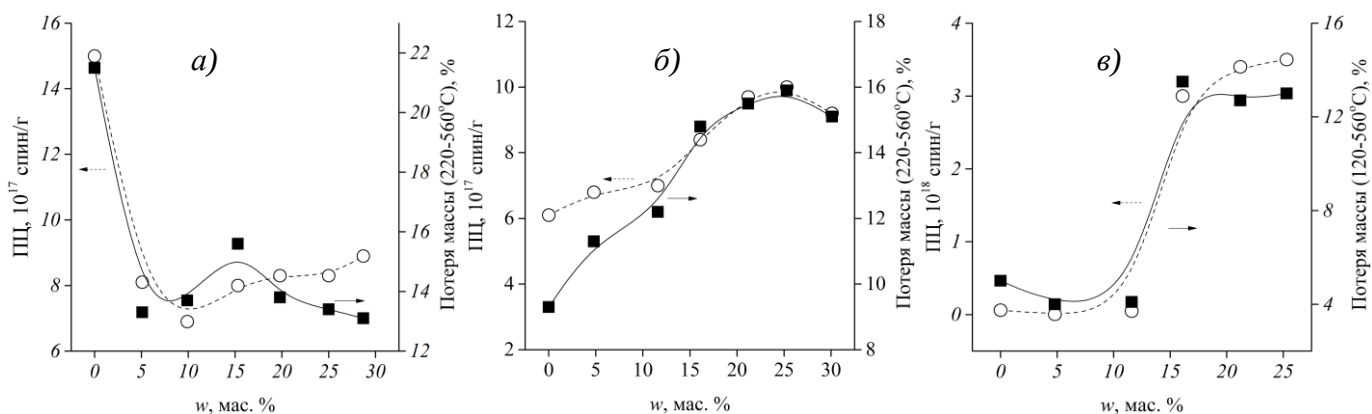


Рисунок 14 – Зависимость концентрации парамагнитных центров и содержания углеродных отложений от содержания модификатора (w, мас.%) для дезактивированных $\text{NiMo}_{\text{Cit}}\text{S}_x/\text{BA-x}$ (а), $\text{NiMo}_{\text{Cit}}\text{S}_x/\text{WA-x}$ (б) и $\text{Pt}/\text{WA-x}$ (в) катализаторов.

При этом концентрация ПЦ в сериях дезактивированных катализаторов имеет близкие значения с концентрацией катион-радикалов перилена, определенной для этих же серий исходных катализаторов методом ЭПР-спектроскопии молекул-зондов. Связь концентрации ПЦ в дезактивированном катализаторе с концентрацией кислотных центров, определяемых методом ЭПР молекул-зондов перилена, может быть аппроксимирована линейной функцией с $R^2 \geq 0,89$. Такой же вид и близкий коэффициент корреляции имеет связь содержания углеродных отложений (по данным ТГА) и концентрации катион-радикалов перилена в исходном катализаторе, что служит подтверждением преимущественного влияния кислотных центров на протекание процессов дезактивации катализаторов.

ВЫВОДЫ:

1. Впервые показано, что нанесенные платиновые и никель-молибден-сульфидные 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 гидрирование сырья, сохраняется вплоть до содержания оксида вольфрама в носителе 15 мас.% и во всем исследуемом интервале содержаний 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 NiMoS_x -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.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ

1. **Непомнящий А.А.**, Булучевский Е.А., Лавренов А.В., Юрпалов В.Л., Гуляева Т.И., Леонтьева Н.Н., Талзи В.П. Гидродеоксигенация растительного масла на катализаторах $\text{NiMoS}/\text{WO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ // Журнал прикладной химии. – 2017. – Т. 90, № 12. – С. 1613-1622.

2. Yurpalov V.L., Drozdov V.A., Antonicheva N.V., **Nepomnyashchiy A.A.**, Buluchevskiy E.A., Lavrenov A.V. EPR Spectroscopic and Thermal Analysis Study of Spent $\text{NiMo}/\text{WO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ Catalysts for Hydrodeoxygenation of Vegetable Oil // Kinetics and Catalysis. – 2019. – Vol. 60, № 2. – P. 231–236.

3. **Непомнящий А.А.**, Булучевский Е.А., Лавренов А.В. Гидродеоксигенация подсолнечного масла на катализаторах $\text{NiMoS}/\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ // Нефтехимия. – 2019. – Т.59, №5. – С. 601-606.

4. **Nepomnyashchiy A.A.**, Buluchevskiy E.A., Karpova T.R., Lavrenov A.V. Hydrodeoxygenation of sunflower oil over $\text{NiMoS}/\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{NiMoS}/\text{P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts // AIP Conference Proceedings. – 2019. – Vol. 2143, N1. – 020052 – P. 1-6.

5. **Nepomnyashchiy A.A.**, Buluchevskiy E.A., Lavrenov A.V. The effect of NiMo catalysts preparation method on the hydrodeoxygenation of sunflower oil // AIP Conference Proceedings. – 2019. – Vol. 2143, N1. – 020001 – P. 1-6.

6. Yurpalov V.L., **Neponiashchii A.A.**, Drozdov V.A., Antonicheva N.V., Buluchevskiy E.A., Lavrenov A.V. The deactivation of acidic sites of $\text{NiMo}/\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts during vegetable oil hydrodeoxygenation studied by EPR spectroscopy // Magnetic Resonance in Chemistry. - 2021. - Vol. 59, № 6. - P. 600-607.

Патент:

1. Патент № 2699364 Российская Федерация, МПК B01J 21/04 (2006.01), B01J 23/883 (2006.01), B01J 37/02 (2006.01), B01J 37/04 (2006.01), B01J 37/08 (2006.01), C10G 3/00 (2006.01). Катализатор, способ его приготовления и способ одностадийной переработки возобновляемого растительного сырья для получения экологически чистых компонентов моторных топлив : № 2019113100 : заявл. 29.04.2019 : опубл. 05.09.2019 / Булучевский Е.А., Лавренов А.В., Непомнящий А.А. – 9 с.

Тезисы докладов и материалы конференций:

1. Непомнящий А.А., Булучевский Е.А., Чумаченко Ю.А., Лавренов А.В. Влияние природы носителя на свойства никельмолибденовых катализаторов гидродеоксигенации растительного масла // V Всероссийская научная молодежная школа-конференция "Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии", 15-20 мая 2016 г., Омск, Россия, 2016. – С. 132-133.

2. Непомнящий А.А., Булучевский Е.А., Лавренов А.В. Влияние носителя катализатора на основные показатели процесса гидродеоксигенации растительного масла // 8-ая международная научно-техническая конференция "Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства" (ТТНП-2018), 26 февраля - 2 марта 2018 г., Омск, Россия, 2018. – С. 10.

3. Непомнящий А.А., Булучевский Е.А., Лавренов А.В., Юрпалов В.Л., Гуляева Т.И., Дроздов В.А. Гидродеоксигенация растительного масла на катализаторах NiMoS/WO₃-Al₂O₃ // XII Международная конференция молодых ученых по нефтехимии, 17-21 сентября 2018 г., Звенигород, Россия, 2018. – С. 643-645.

4. Nepomnyaschiy A.A., Buluchevskiy E.A., Lavrenov A.V., Yurpalov V.L., Drozdov V.A. The Hydrodeoxygenation of Vegetable Oil over Pt/WO₃-Al₂O₃ catalysts // V Международная научная школа-конференция молодых ученых «Катализ: от науки к производству» / The 5th International Scientific School-Conference for Young Scientists “Catalysis: from science to industry”, 25-29 сентября 2018 г., Томск, Россия, 2018. – P.57.

5. Yurpalov V.L., Drozdov V.A., Nepomnyaschiy A.A., Buluchevskiy E.A., Lavrenov A.V. The Investigation of NiMo/WO₃-Al₂O₃ Catalysts for Vegetable Oil Hydrodeoxygenation by Different EPR Techniques // V Международная научная школа-конференция молодых ученых «Катализ: от науки к производству» / The 5th International Scientific School-Conference for Young Scientists “Catalysis: from science to industry”, 25-29 сентября 2018 г., Томск, Россия, 2018. – P. 106.

6. Непомнящий А.А., Булучевский Е.А., Лавренов А.В. Получение дизельного топлива из растительных масел на Pt и NiMoS-катализаторах на основе анион-модифицированного оксида алюминия // Вторая Всероссийская научная конференция «Омские научные чтения-2018», 10-15 декабря 2018 г., Омск, Россия, 2018. – С. 850-852.

7. Непомнящий А.А., Булучевский Е.А., Юрпалов В.Л., Дроздов В.А., Лавренов А.В. Влияние природы носителя катализаторов гидродеоксигенации на направления превращения триглицеридов жирных кислот // III Школа молодых ученых «Новые каталитические

процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы», 1-4 октября 2019 г., Красноярск, Россия, 2019. – С. 25.

8. Yurpalov V.L., Drozdov V.A., Nepomnyashchiy A.A., Buluchevskiy E.A., Lavrenov A.V. Deactivation Study of Pt/WO₃–Al₂O₃ Catalysts for Vegetable Oil Hydrodeoxygenation by EPR Spectroscopy and Thermal Analysis // XI международная конференция “Механизмы каталитических реакций” / XI International Conference “Mechanisms of Catalytic Reactions” (MCR-XI), 07-11 октября 2019 г., Сочи, Россия, 2019. – С. 56-57.

9. Кошечая Ю.О., Непомнящий А.А., Булучевский Е.А., Лавренов А.В. Влияние природы предшественника платины на каталитические свойства системы Pt/25%WO₃-Al₂O₃ в процессе гидродеоксигенации растительного масла // VI Всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии», 18-20 мая 2020 г., Омск, Россия, 2020. – С. 77-78.

10. Булучевский Е.А., Лавренов А.В., Карпова Т.Р., Непомнящий А.А., Федорова Е.Д. Полифункциональный катализ в условиях термодинамического и кинетического контроля. Новые примеры. // VI Всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии», 18-20 мая 2020 г., Омск, Россия, 2020. – С.10-11.

11. Юрпалов В.Л., Непомнящий А.А., Дроздов В.А., Булучевский Е.А., Лавренов А.В. Изучение кислотных свойств и дезактивации NiMo/B₂O₃–Al₂O₃ катализаторов гидродеоксигенации растительного масла методами эпр-спектроскопии // VI Всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии», 18-20 мая 2020 г., Омск, Россия, 2020. – С. 223-224.

12. Yurpalov V.L., Drozdov V.A., Nepomnyashchii A.A., Buluchevskiy E.A., Lavrenov A.V. The Application of Aromatic Probe Molecules EPR Spectroscopy for Studying the Acidic Properties of the Catalysts for Vegetable Oil Hydrodeoxygenation Based on Anion-Modified Alumina // 6-я Международная школа-конференция по катализу для молодых ученых «Дизайн катализаторов: от молекулярного до промышленного уровня» / 6 International School-Conference on Catalysis for Young Scientists "Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level", 16-19 мая 2021 г., Новосибирск, Россия, 2021. – С. 50-51.

13. Непомнящий А.А., Булучевский Е.А., Лавренов А.В., Юрпалов В.Л., Гуляева Т.И., Дроздов В.А. Анионное модифицирование алюмоплатиновых катализаторов как способ регулирования показателей процесса гидродеоксигенации растительного масла // 12-ая международная научно-техническая конференция "Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства" (ТТНП-2022), 16-19 февраля 2022 г., Омск, Россия, 2022. – С. 28.

14. Непомнящий А.А., Булучевский Е.А., Лавренов А.В. Влияние анионного модифицирования алюмооксидного носителя металлических и сульфидных катализаторов на процесс гидродеоксигенации триглицеридов жирных кислот // VI Школа молодых ученых «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы», 6-11 сентября 2022 г., Красноярск, Россия, 2022. – С. 67-68.