

УДК 544.478.1

ЗАВИСИМОСТЬ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ NiMo-СУЛЬФИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОТ СТРУКТУРНОГО ТИПА ЦЕОЛИТОВ В ПРОЦЕССЕ ГИДРОПЕРЕРАБОТКИ ТРИГЛИЦЕРИДНОГО СЫРЬЯ

© 2025 г. Н. А. Виноградов^{1,4}, Е. А. Ардакова^{2,*}, М. Ю. Таланова³, Н. А. Синикова³,
Е. А. Мустакимова³, А. А. Пимерзин^{3,4}, А. В. Вутолкина^{3,**}

¹ Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Москва, 119991, Россия

² Самарский государственный технический университет, Самара, 443100, Россия

³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, 119991, Россия

⁴ ПАО «Газпром нефть», Санкт-Петербург, 190000, Россия

* E-mail: miss.ardakova@gmail.com; ** annavutolkina@mail.ru

Поступила в редакцию 10.04.2025

После доработки 06.05.2025

Принята в печать 12.05.2025

Синтезированы методом пропитки по влагеомкости NiMo-сульфидные катализаторы на основе цеолитов различного структурного типа. Материалы, носители и катализаторы на их основе охарактеризованы методами низкотемпературной адсорбции азота, рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализа, ИК-Фурье спектроскопии адсорбированного пиридина и просвечивающей электронной микроскопии. Оценку каталитических свойств систем в процессе гидродеоксигенации/гидроизомеризации триглицеридного сырья проводили в реакторе проточного типа с неподвижным слоем при $T = 280\text{--}340^\circ\text{C}$, $P = 4\text{ МПа}$, концентрация $\text{H}_2 = 600\text{ нл/л}$ сырья, $\text{ОСПС} = 1\text{--}2\text{ ч}^{-1}$. Показано, что для всех каталитических систем вне зависимости от типа носителя степень деоксигенации достигает 100%, а при $T = 320^\circ\text{C}$ и $\text{ОСПС} = 1\text{ ч}^{-1}$ доля продуктов изомеризации алканов снижается в ряду $\text{NiMoS/A (SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30) > \text{NiMoS/B (SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 300) > \text{NiMoS/D (SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30) > \text{NiMoS/C (SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 48)$.

Ключевые слова: гидродеоксигенация; сульфидные катализаторы; гидродепарафинизация; цеолит; молибден

DOI: 10.56304/S2414215825010083; EDN: XUUGYZ

В настоящее время в энергетической сфере наблюдается устойчивая тенденция к вовлечению в переработку возобновляемых источников сырья. Основываясь на принципах устойчивого развития, одна из целей современных предприятий — диверсификация сырьевой базы с целью обеспечения ресурсосбережения и рационального природопользования, что может достигаться путем частичной замены ископаемых источников на альтернативное углеродсодержащее сырье при производстве компонентов топлив и сырья для нефтехимии [1]. Такой переход позволит внести вклад в решение вопросов декарбонизации, экологической и энергетической безопасности за счет снижения углеродного следа нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств.

Дизельное топливо, получаемое из возобновляемых источников энергии — биодизель, — представляет собой смесь сложных эфиров жирных кислот, полученных путем переэтерификации масел или жиров растительного или животного происхождения с короткоцепочечными спиртами, такими как метанол и этанол. В качестве потенциального сырья можно рассматривать, например, пальмовое, кокосовое и касторовое масла, а побочным продуктом такого процесса является глицерин [2]. Главное преимущество биотоплива по сравнению с тем, что получают из традиционного нефтяного сырья, — отсутствие в нем соединений серы и азота, содержание которых строго регулируется экологическими стандартами всего мира. Данное обстоятельство становится особенно значимым с учетом того, что

ввиду увеличения глубины добычи доля высоковязких и высокосернистых нефтей в общей структуре переработки возрастает, а это влечет за собой необходимость ужесточения условий переработки для достижения целевых показателей качества нефтепродуктов, в том числе по критерию экологичности [3].

Тенденция к увеличению доли биотоплив в общей структуре потребления энергоносителей наблюдается по всему миру, например в Бразилии, Швеции и др. Однако биодизель не является идеальной заменой нефтяного топлива ввиду его химического состава. Так, наличие в нем «свободных» жирных кислот негативно сказывается на кинематической вязкости, а также на низкотемпературных свойствах топлива [4]. Более того, наличие карбоксильных групп жирных кислот негативно влияет на эксплуатационные свойства топлива из-за повышенной гидрофильности, коррозионной активности и низкой химической стабильности.

Перечисленные проблемы могут быть решены за счет развития технологий получения дизельного топлива из возобновляемого сырья («зеленый» дизель), основанных на проведении процесса облагораживания, сочетающего в себе гидродеоксигенацию и гидроизомеризацию, направленных, соответственно, на удаление карбоксильных групп жирных кислот и улучшение низкотемпературных свойств продукта [5]. Для получения возобновляемого дизельного топлива (ДТ) используют те же сырьевые источники, что и для биодизеля, — растительные масла. В результате оценки технико-экономических и экологических показателей ДТ, полученного из возобновляемого сырья путем совмещения процессов гидродеоксигенации и гидроизомеризации, было установлено, что по своим эксплуатационным характеристикам оно превосходит не только традиционное ДТ, но и биодизель, полученный из метиловых эфиров жирных кислот [6]. Примеры реализации подхода, основанного на сочетании гидродеоксигенации и гидроизомеризации при производстве ДТ из растительных масел, — процессы «SuperCetane» [7] и NExBTL (NExT Generation Biomass To Liquid) [8]. Для процесса «SuperCetane», осуществляемого с использованием NiMo- или CoMo-сульфидных катализаторов гидроочистки, выход ДТ составляет 70–80 мас.% (85–93 об.%), а цетановое число достигает практически 100 пунктов при содержании серы менее 10 ppm. Ключевое отличие процесса «NExBTL» — использование катализаторов на основе благородных металлов, нанесенных на оксид алюминия, цеолиты, силикаты или силикаалюмофосфаты: Pt/SAPO-11/Al₂O₃, Pt/ZSM-22/Al₂O₃, Pt/ZSM-23/Al₂O₃ или Pt/SAPO-11/

SiO₂. Такой состав катализаторов гидропереработки триглицеридного сырья обусловлен необходимостью наличия сочетания гидрирующей/дегидрирующей и кислотной функций, обеспечивающего не только удаление кислородсодержащих соединений путем их гидродеоксигенации, но и максимальный выход изомерных структур [9].

Среди всех известных систем наибольшей гидрирующей активностью бесспорно обладают катализаторы на основе благородных металлов Pt, Pd, Rh, Ru и др. Однако использование таких систем при переработке как традиционного нефтяного, так и возобновляемого сырья ограничено ввиду их чувствительности к каталитическим ядам, в частности, гетероатомным соединениям серы, кислорода, азота, и, кроме того, экономически нецелесообразно [10].

В качестве привлекательной альтернативы благородным металлам, как гидрирующему компоненту, рассматриваются Co(Ni)Mo(W)S-фазы. Их широко применяют в процессах гидроочистки и гидрокрекинга, поскольку по активности они не уступают благородным металлам и, вместе с тем, не чувствительны к присутствию гетероатомных соединений [11]. Среди всех биметаллических систем наиболее активной в процессе гидродеоксигенации является NiMo-композиция [12].

Кислотную функцию каталитической композиции традиционно выполняет носитель, в качестве которого обычно используется аморфный γ -Al₂O₃. Однако его кислотности зачастую недостаточно для изомеризации компонентов сырья, что решается путем введения различных модифицирующих добавок. Один из известных подходов основан на использовании в качестве носителя композиции, содержащей оксид алюминия и цеолиты — микропористые структурированные материалы, характеризующиеся высокой кислотностью [13, 14].

Среди всех цеолитов наиболее широкое распространение в качестве компонентов катализаторов изомеризации бензиновых, дизельных и масляных фракций получили материалы семейства ZSM или типов Beta, Y, что обусловлено их высокой кислотностью и наличием молекулярно-ситового эффекта [15–17]. Однако большинство исследованных цеолитсодержащих катализаторов гидропереработки триглицеридного сырья представлены композициями на основе благородных металлов, в то время как для сульфидных катализаторов влияние типа цеолита на их свойства в гидродеоксигенации/гидроизомеризации не изучено [18, 19].

Цель данной работы — синтез и исследование свойств систем на основе сульфидов переходных металлов, нанесенных на цеолиты различного струк-

турного типа, для определения взаимосвязи между составом, физико-химическими свойствами носителя, структурными и геометрическими характеристиками частиц сульфидного компонента и каталитическими свойствами в процессе гидропереработки триглицеридного сырья.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Носители на основе цеолитных материалов были получены экструзией пасты промышленных образцов цеолитов, приготовленной с использованием бёмита марки ТМ-70 («Sasol») в качестве связующего и 1 М раствора азотной кислоты (ООО «Реактив») в качестве пептизатора. Содержание цеолита в составе носителя — 10 мас.%. В работе использованы образцы цеолитных материалов типа А ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$), В ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 300$), С ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$) и D ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 48$). В качестве образца сравнения также был приготовлен носитель (оксид алюминия) без цеолитной добавки. Экструдаты сушили при 80–120°C в течение 6 ч, затем прокачивали при 550°C в течение 4 ч. После сушки и прокачивания был получен экструдированный носитель диаметром около 1 мм и длиной 1.5–2 мм.

Прекурсоры оксидных NiMo-катализаторов получали пропиткой по влагоемкости по методике, описанной ранее в работе [20]. Расчетное содержание оксида молибдена в катализаторе составляет ≈20 мас.%, оксида никеля — ≈5.0 мас.%. В качестве прекурсоров использовали фосфорномолибденовую гетерополиоксиду (ч.д.а., «Вектон») и цитрат никеля. Раствор цитрата никеля синтезировали из гидрата карбоната никеля(II) (ч.д.а. 45.6 мас.% Ni, «Вектон») и раствора лимонной кислоты (ч.д.а., «Вектон»). Полученные катализаторы сушили при 120°C на воздухе в течение 6 ч.

Количество металлов в синтезированных катализаторах определяли методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на приборе EDX800HS Shimadzu.

Исследование текстурных характеристик носителей и катализаторов проводили на приборе Quantachrome Autosorb-1. Удельную площадь поверхности рассчитывали с использованием модели Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0.05\text{--}0.3$, общий объем пор и распределение пор по размеру — с использованием модели Баррета–Джойнера–Халенды по десорбционной кривой.

ИК-спектры адсорбированного пиридина для носителей катализаторов регистрировали на спектрометре Shimadzu IRTracer-100 с разрешением 4 см^{-1} . Перед измерениями образец прессовали в

таблетку и активировали в ячейке, присоединенной к вакуумной линии, при температуре 400°C в течение 2 ч. Адсорбцию пиридина проводили при 150°C в течение 30 мин при давлении 2 Торр. После этого пиридин откачивали при 150°C. Количество бренстедовских (В) и льюисовских (Л) кислотных центров определяли по полосам поглощения 1545 и 1450 см^{-1} соответственно, с использованием коэффициентов экстинкции, опубликованных ранее [21] по уравнению:

$$n_{B/L} = \frac{AS}{m\varepsilon}, \quad (1)$$

где A — площадь пика при 1545 или 1450 см^{-1} , S — площадь таблетки образца (см), m — масса таблетки (г), ε — коэффициент экстинкции ($\text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$).

Перед проведением исследований образцы катализаторов в оксидной форме сульфидировали при 400°C в течение 4 ч в токе смеси H_2 и H_2S (10 об.% H_2S). Исследование катализаторов в сульфидной форме методом ТПВ проводили на приборе TPDRO 1100 (Thermo Scientific), оснащённом детектором по теплопроводности. Для этого сульфидированные катализаторы подвергали восстановлению смесью N_2/H_2 (5 об.% H_2) в следующих условиях: скорость потока 25 мл/мин, скорость нагрева 10°C/мин, диапазон температур от 25 до 1000°C.

Микрографии катализаторов в сульфидной форме получали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEOL JEM-2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ. Микрографии обрабатывали с помощью программного обеспечения ImageJ. Для сульфидных катализаторов исследовали порядка 10–15 наиболее репрезентативных микрофотографий и статистически оценивали размерные характеристики не менее 500 частиц сульфидного компонента для каждого образца, необходимые для расчета их морфологических характеристик.

Среднюю длину частиц CoMoS рассчитывали по уравнению:

$$\bar{L} = \frac{\sum_{i=1...n} l_i}{n}, \quad (2)$$

где l_i — длина частицы i , n — общее количество частиц.

Среднее количество слоев в упаковке ($\bar{N}$) рассчитывалось по уравнению:

$$\bar{N} = \frac{\sum_{i=1...t} n_i N_i}{\sum_{i=1...t} n_i}, \quad (3)$$

где n_i — количество слоев в упаковке N_i .

Дисперсность активной фазы рассчитывали по уравнению:

$$D = \frac{Mo_e + Mo_c}{Mo_T} = \frac{\sum_{i=1...t} 6n_i - 6}{\sum_{i=1...t} 3n_{i2} - 6n_i + 1}, \quad (4)$$

где n_i — количество атомов Мо вдоль одной стороны пластины MoS_2 , определяемое средней длиной частиц $\bar{L}$ (нм), а t — общее количество пластин на микрофотографиях ПЭМ.

Каталитические свойства систем изучали на лабораторной установке с реактором проточного типа и неподвижным слоем катализатора. Загрузка катализатора составляла 0.3 г (размер частиц 0.5 ± 0.05 мм). В качестве сырья использовали модельные смеси, содержащие 10 мас.% рапсового масла, 1.47 мас.% диметилдисульфида (ДМДС) и толуол в качестве растворителя. ДМДС добавляли в сырьё с целью сохранения активной сульфидной фазы путем поддержания содержания концентрации H_2S на уровне 1000 ppm. Предварительно, перед началом процесса катализаторы жидкофазно сульфидировали 1.47 мас.% ДМДС в толуоле в течение 26 ч; при ОСПС = 2 ч⁻¹, $T = 140-340^\circ C$ и концентрация $H_2 = 300$ нл/л.

Оценку каталитических свойств систем проводили в следующих условиях: $T = 280-340^\circ C$, $P = 4$ МПа, $K_2H_2 = 600$ нл/л сырья, ОСПС = 1–2 ч⁻¹. Испытания проводили в течение 10 ч для каждого режима. Полноту протекания реакции гидродеоксигенации (ГДО) оценивали с помощью метода ИК-спектроскопии в соответствии с ГОСТ 33077 по изменению полосы поглощения в области от 1800 до 1700 см⁻¹. Для оценки количественного выхода линейных и изомерных структур использовали газовый хроматограф (ГХ) Кристалл-2000М с пламенно-ионизационным детектором (ПИД) и капиллярной колонкой OV-101 (30 м × 0,25 мм).

Долю продуктов изомеризации определяли как содержание изомерных алканов относительно всех продуктов:

$$x_{iso} = \frac{i-C_n}{i-C_n + n-C_n}.$$

Долю продуктов крекинга определяли как долю продуктов с числом атомов углерода менее 17:

$$x_{cracking} = \frac{\sum_{n=6}^{16} C_n}{\sum_{n=18} C_n}.$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Текстурные свойства используемых цеолитов представлены в табл. 1. Используемые в работе цеолиты А и В имеют трехмерную систему пор, в то время как структура материалов С и D образована одномерными каналами.

Удельная площадь поверхности и объем микропор цеолитов уменьшаются в следующем ряду: $A > B > C > D$, что согласуется с размером их каналов. Общий объем пор цеолитов уменьшается в ряду: $A > D > B > C$, что связано с размером кристаллитов.

Текстурные характеристики и кислотные свойства синтезированных носителей на основе цеолитов представлены в табл. 2. Ввиду того, что микропористые цеолиты характеризуются развитой поверхностью, удельная площадь поверхности носителей на их основе выше, чем у оксида алюминия. Однако вклад цеолитного компонента в значение удельной площади поверхности и общий объем пор носителей не пропорционален исходным текстурным характеристикам микропористых материалов. Причиной этого может быть различный размер кристаллитов цеолитов, обуславливающий различия в степени контакта со связующим. В связи с этим, значения удельной площади поверхности носителей хоть и сопоставимы, но уменьшаются в следующем ряду: $Al_2O_3 + A > Al_2O_3 + D > Al_2O_3 + C > Al_2O_3 + B >$

Таблица 1. Текстурные характеристики цеолитов

Образец	$S_{ВЕТ}$, м ² /г	$V_{общ.}$, * см ³ /г	$V_{микро}$, см ³ /г	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Размер каналов, Å
A	811	0.485	0.261	30	7.4×7.4
B	565	0.306	0.181	300	5.6×5.6
C	350	0.212	0.116	30	5.3×5.6
D	151	0.351	0.061	48	4.5×5.2

* Общий объем пор определяли при $P/P_0 = 0.99$.

Таблица 2. Текстульные и кислотные характеристики используемых носителей на основе цеолитов

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	$V_{\text{общ}}$, * см ³ /г	Содержание БКЦ, мкмоль/г	Содержание ЛКЦ, мкмоль/г
Al ₂ O ₃	225	0.599	0	294
Al ₂ O ₃ + А (для А: SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 30)	246	0.517	28	265
Al ₂ O ₃ + В (для А: SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 300)	234	0.741	16	251
Al ₂ O ₃ + С (для С: SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 30)	241	0.582	41	307
Al ₂ O ₃ + D (для D: SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 48)	243	0.578	31	306

* Общий объем пор определяли при $P/P_0 = 0.99$.

> Al₂O₃, а объем пор — в ряду: Al₂O₃ + В > Al₂O₃ + А > Al₂O₃ + С > Al₂O₃ + D > Al₂O₃.

В случае оксида алюминия кислотные свойства обусловлены наличием исключительно кислотных центров Льюиса. Для носителей на основе цеолитов наблюдается наличие кислотных центров Бренстеда, содержание которых возрастает в ряду: Al₂O₃ + В < Al₂O₃ + D < Al₂O₃ + А < Al₂O₃ + С — в той же последовательности, что и для исходных цеолитов.

Кривые распределения пор по размеру представлены на рис. 1. Образцы на основе цеолитов типа А и D характеризуются смещением кривой распределения пор по размерам в область меньших значений, что может быть связано с меньшим размером кристаллов цеолита в сравнении с таковым для частиц связующего.

Состав и текстульные свойства катализаторов в оксидной форме представлены в табл. 3. Удельная

площадь поверхности и объем пор закономерно уменьшаются при нанесении металлов, причем удельные текстульные характеристики снижаются в равной степени, что указывает на равномерность распределения прекурсоров активной фазы. Согласно данным элементного анализа, значения массового содержания активного компонента для всех образцов катализаторов близки.

Кривые температурно-программированного восстановления (ТПВ) водородом катализаторов в сульфидной форме представлены на рис. 2. По расположению температурных максимумов на кривых ТПВ можно судить о прочности связи частиц активной Mo–S-фазы с носителем, что является важной характеристикой, определяющей условия перехода активного компонента катализатора из оксидной формы в сульфидную. Среди цеолитсодержащих носителей наименьшей температурой восстано-

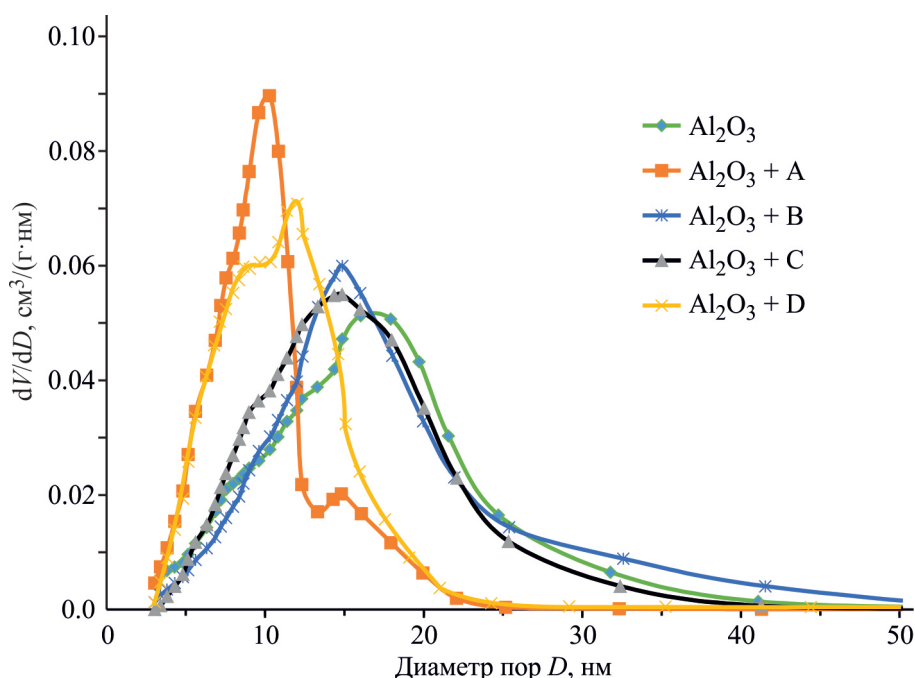
**Рис. 1.** Распределение диаметра пор носителей по размеру.

Таблица 3. Текстульные характеристики и состав синтезированных катализаторов

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	$V_{\text{общ}}$,* см ³ /г	Содержание NiO, мас.%	Содержание MoO ₃ , мас.%
NiMo/Al ₂ O ₃	207	0.489	5.0	20.5
NiMo/Al ₂ O ₃ + A	234	0.381	4.5	20.0
NiMo/Al ₂ O ₃ + B	240	0.393	4.9	19.5
NiMo/Al ₂ O ₃ + C	213	0.335	4.6	19.3
NiMo/Al ₂ O ₃ + D	204	0.334	4.6	19.0

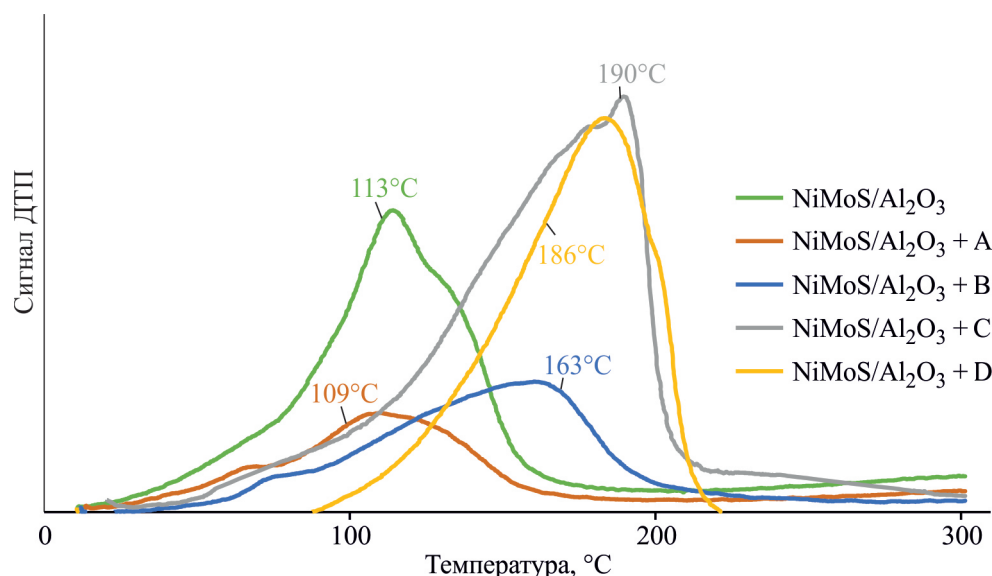
* Общий объем пор определяли при $P/P_0 = 0.99$.

ния (положение температурного максимума около 109°C) характеризуется образец NiMoS/Al₂O₃ + A, что может быть связано с его меньшей кислотностью по сравнению с остальными носителями. Смещение максимумов пиков восстановления в область более высоких температур для образцов на основе цеолитных материалов B, C и D также может быть связано с уменьшением среднего числа сульфидных слоев в образцах, что обусловлено увлечением степени взаимодействия активная фаза–носитель [22, 23].

ПЭМ-снимки катализаторов представлены на рис. 3. Результаты расчетов размерных характеристик частиц активной фазы катализаторов приведены в табл. 4. На микрографиях образцов отчетливо видны нитевидные многослойные частицы сульфидной фазы с межслоевым расстоянием около 0.65 нм, что соответствует базальной плоскости (002) кристаллитов MoS₂ [24]. Для образцов на основе цеолитов наблюдается наличие фаз структурированных кристаллитов. Согласно результатам расчетов размерных характеристик частиц сульфидов на основа-

нии данных их статистической обработки на разных участках наиболее репрезентативных микрографий ПЭМ, образец на основе цеолита A характеризуется наибольшим средним числом слоев в упаковке, что указывает на наименьшую степень взаимодействия активной фазы с носителем и согласуется с данным ТПВ. При этом образцы на основе цеолитов A и D характеризуются наибольшей дисперсностью частиц активного компонента.

Результаты каталитических испытаний представлены в табл. 5. Для всех исследуемых условий процесса глубина ГДО достигала 100%, доказательством чего являются ИК-спектры гидрогенизатов. В качестве примера на рис. 4 представлен спектр сырья и гидрогенизата, полученного при использовании катализатора NiMoS/Al₂O₃ при 280°C и ОСПС = 2 ч⁻¹. В спектрах исходного сырья, содержащего триглицериды жирных кислот, присутствует пик при 1750 см⁻¹, соответствующий колебаниям C=O [25]. В полностью гидроочищенном продукте данный пик отсутствует, что указывает на полноту протекания процесса ГДО.

**Рис. 2.** Кривые температурно-программируемого восстановления (ТПВ) катализаторов в сульфидной форме.

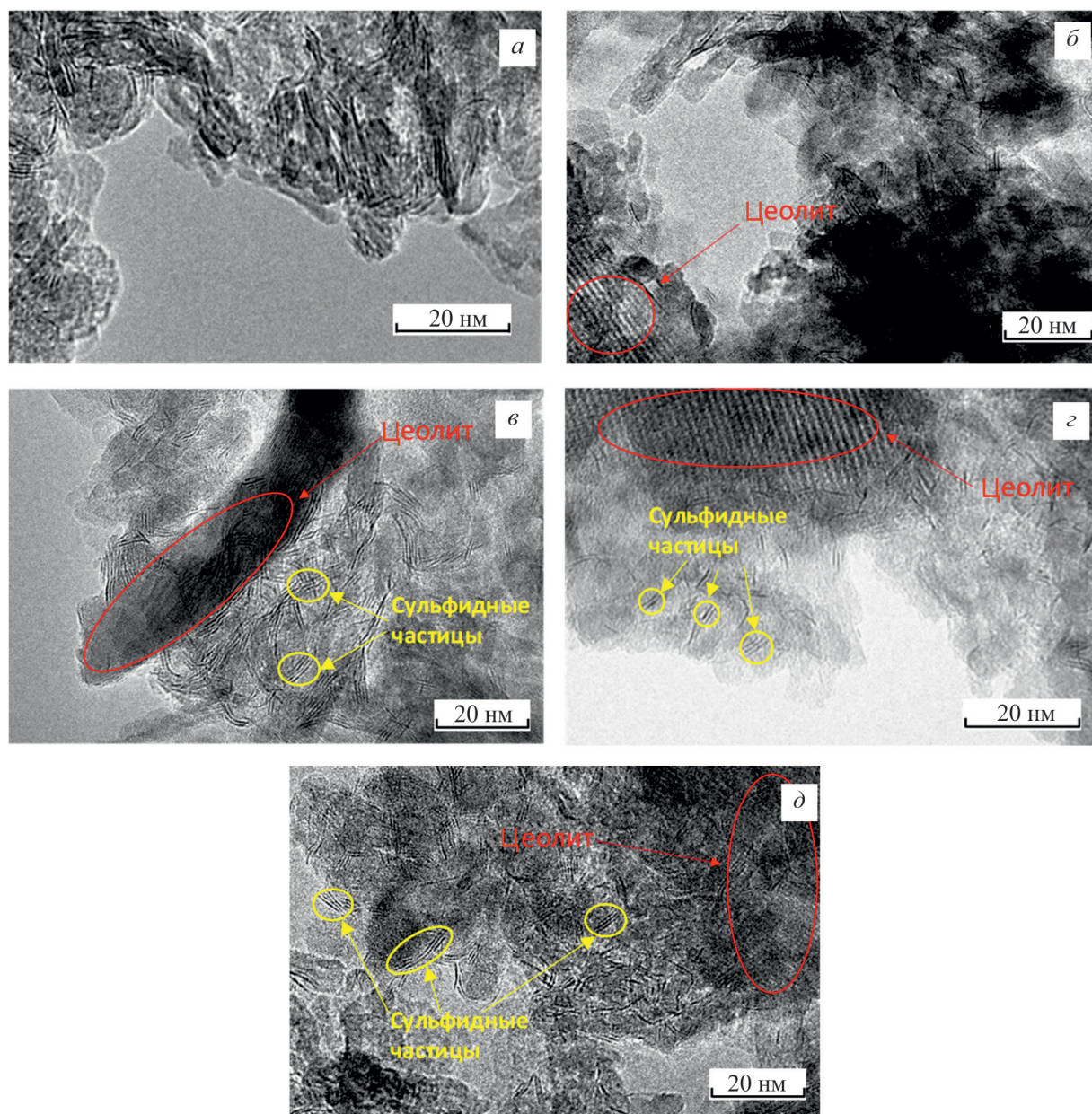


Рис. 3. ПЭМ-снимки сульфидированных катализаторов: *a* — NiMoS/Al₂O₃; *б* — NiMoS/Al₂O₃ + A; *в* — NiMoS/Al₂O₃ + C; *з* — NiMoS/Al₂O₃ + D; *д* — NiMoS/Al₂O₃ + B.

Таблица 4. Размерные характеристики частиц активной фазы катализаторов

Образец	L^a , нм	N^b	$D^в$
NiMoS/Al ₂ O ₃	3.5	2.7	0.33
NiMoS/Al ₂ O ₃ + A	3.3	3.1	0.35
NiMoS/Al ₂ O ₃ + B	4.1	1.7	0.29
NiMoS/Al ₂ O ₃ + C	3.7	2.2	0.31
NiMoS/Al ₂ O ₃ + D	3.3	2.4	0.34

^a Средняя длина частиц активной фазы.

^б Среднее число слоев сульфида молибдена в кристаллитах активной фазы.

^в Дисперсность активной фазы.

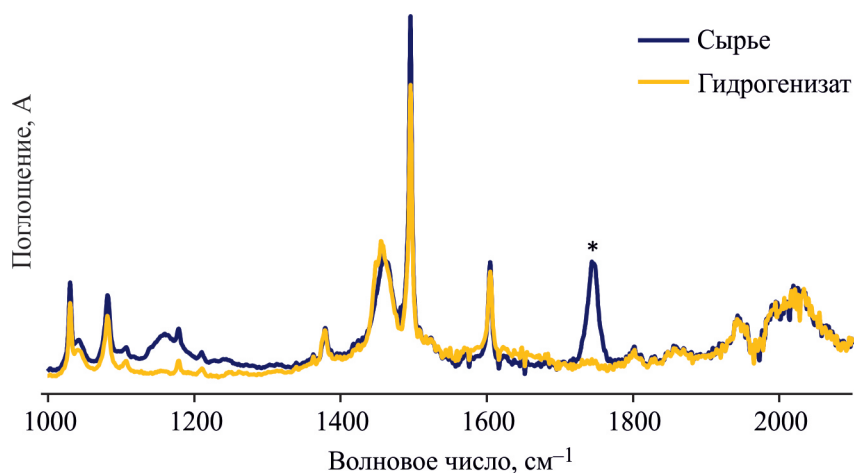


Рис. 4. ИК-спектры сырья и гидрогенизата.

Таблица 5. Результаты оценки каталитических свойств NiMo-сульфидных катализаторов в гидродеоксигенации/гидроизомеризации триглицеридного сырья

Образец	ОСПС = 1 ч ⁻¹		ОСПС = 2 ч ⁻¹	
	$x_{iso}, \%$	$x_{cracking}, \%$	$x_{iso}, \%$	$x_{cracking}, \%$
280°C				
NiMoS/Al ₂ O ₃	6	11	5	8
NiMoS/Al ₂ O ₃ + A	13	27	10	21
NiMoS/Al ₂ O ₃ + B	5	15	3	12
NiMoS/Al ₂ O ₃ + C	7	52	5	27
NiMoS/Al ₂ O ₃ + D	10	50	7	33
300°C				
NiMoS/Al ₂ O ₃	9	23	7	12
NiMoS/Al ₂ O ₃ + A	15	28	13	22
NiMoS/Al ₂ O ₃ + B	9	18	7	16
NiMoS/Al ₂ O ₃ + C	10	62	9	38
NiMoS/Al ₂ O ₃ + D	10	58	9	39
320°C				
NiMoS/Al ₂ O ₃	10	34	9	24
NiMoS/Al ₂ O ₃ + A	44	77	30	55
NiMoS/Al ₂ O ₃ + B	11	23	25	52
NiMoS/Al ₂ O ₃ + C	18	79	16	56
NiMoS/Al ₂ O ₃ + D	22	69	19	55
340 °C				
NiMoS/Al ₂ O ₃	11	47	10	36
NiMoS/Al ₂ O ₃ + A	44	99	50	82
NiMoS/Al ₂ O ₃ + B	19	33	47	95
NiMoS/Al ₂ O ₃ + C	30	95	19	59
NiMoS/Al ₂ O ₃ + D	33	77	31	65

Повышение температуры процесса приводит к росту доли продуктов изомеризации и крекинга, причем для образца на основе оксида алюминия увеличение содержания продуктов изомеризации с ростом температуры меньше, чем для цеолитсодержащих аналогов. Наблюдаемые закономерности могут быть связаны с отсутствием кислотных центров Бренстеда в случае оксида алюминия. Увеличение ОСПС также приводит к уменьшению глубины реакций изомеризации и крекинга, что связано с меньшим временем контакта сырья с катализатором. Во всем диапазоне исследуемых температур наибольшее содержание продуктов изомеризации достигается при использовании катализатора на основе цеолита А. Это может быть связано с его трехмерной системой каналов и большим размером входных окон в сравнении с одноканальными цеолитами С и D. Структурные особенности последних благоприятствуют реакциям крекинга. Цеолит В также характеризуется трехмерной системой пор, однако содержит меньше кислотных центров, что приводит к относительно меньшей активности катализатора на его основе. Также наибольшая доля малоактивных монослойных частиц NiMoS-фазы I типа для образца Ni-MoS/Al₂O₃ + В, может быть причиной низкого выхода изомерных продуктов. Высокая дисперсность частиц сульфидной фазы для образца Ni-MoS/Al₂O₃ + А в сочетании с повышенным содержанием многослойных частиц также может способствовать повышению выхода изомерных продуктов, поскольку многослойные частицы NiMoS-фазы II типа являются центрами гидрирования [26].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы NiMo-сульфидные катализаторы на основе цеолитов А, В, С и D. Полученные материалы охарактеризованы методами низкотемпературной адсорбции азота, рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализа, термопрограммируемой десорбции аммиака, термопрограммируемого восстановления водородом, ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина и просвечивающей электронной микроскопии, а также исследованы в процессе гидродеоксигенации/гидроизомеризации триглицеридного сырья.

Установлено, что катализатор на основе цеолита А обладает большей активностью в процессе гидроизомеризации при умеренной доле продуктов крекинга. Повышение температуры процесса и снижение ОСПС приводит к увеличению продуктов крекинга и изомеризации.

Доля продуктов изомеризации алканов снижается в ряду:

NiMoS/Al₂O₃ + А > NiMoS/Al₂O₃ + В > NiMoS/Al₂O₃ + D > NiMoS/Al₂O₃ + С. Доля продуктов крекинга алканов снижается в ряду NiMoS/Al₂O₃ + С > NiMoS/Al₂O₃ + D > NiMoS/Al₂O₃ + А > NiMoS/Al₂O₃ > NiMoS/Al₂O₃ + В.

Повышенная активность катализатора на основе цеолита А может быть связана с трехмерной структурой каналов и высокой кислотностью Бренстеда, что в сочетании с высокой дисперсностью частиц активного компонента и содержанием NiMoS-фазы способствует гидроизомеризации.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Виноградов Николай Александрович, инженер
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7827-7953>

Ардакова Елизавета Андреевна, инженер
ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-7110-8393>

Синикова Наталья Александровна, н.с., к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7196-0082>

Таланова Марта Юрьевна, с.н.с., к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1183-7706>

Мустакимова Екатерина Алексеевна, техник
ORCID: <https://orcid.org/0009-0004-6508-1793>

Пимерзин Алексей Андреевич, с.н.с., к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1578-5106>

Вутолкина Анна Викторовна, в.н.с., к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9014-0909>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-79-10022
<https://rscf.ru/project/24-79-10022/>

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств «Программы развития Московского университета» (лабораторная установка с реактором проточного типа с закрепленным слоем катализатора).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ganesh K.N., Zhang D., Miller S.J., Rossen K., Chirik P.J., Kozłowski M.C., Zimmerman J.B., Brooks B.W., Savage P.E., Allen D.T., Voutchkova-Kostal A.M. Green

- chemistry: a framework for a sustainable future // *Org. Lett.* 2021. V. 23. N 13. P. 4935–4939.
<https://doi.org/10.1021/acs.orglett.1c01906>
2. Pinto A.C., Guarieiro L.L.N., Rezende M.J.C., Ribeiro N.M., Torres E.A., Lopes W.A., De Pereira P.A., De Andrade J.B. Biodiesel: an overview // *J. Braz. Chem. Soc.* 2005. V. 16. N 6B. P. 1313–1330.
<https://doi.org/10.1590/S0103-50532005000800003>
 3. Angelovič M., Tkáč Z., Angelovič M. Particulate emissions and biodiesel: A review // *Scientific Papers: Animal Science and Biotechnologies*. 2013. V. 46. N 1. P. 192–198.
 4. Knothe G., Razon L.F. Biodiesel fuels // *Prog. Energy Combust. Sci.* 2017. V. 58. P. 36–59.
<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2016.08.001>
 5. Pérez W., Marín J., del Río J., Peña J., Ríos L. Upgrading of palm oil renewable diesel through hydroisomerization and formulation of an optimal blend // *Fuel*. 2017. V. 209. P. 442–448.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.08.013>
 6. Vitoriano Julio A.A., Milessi T.S., Ocampo Batlle E.A., Silva Lora E.E., Yepes Maya D.M., Escobar Palacio J.C. Techno-economic and environmental potential of Renewable Diesel as complementation for diesel and biodiesel in Brazil: A comprehensive review and perspectives // *J. Clean. Prod.* 2022. V. 371. ID 133431.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.133431>
 7. Stumborg M., Wong A., Hogan E. Hydroprocessed vegetable oils for diesel fuel improvement // *Bioresour. Technol.* 1996. V. 56. N 1. P. 13–18.
[https://doi.org/10.1016/0960-8524\(95\)00181-6](https://doi.org/10.1016/0960-8524(95)00181-6)
 8. Long F., Liu W., Jiang X., Zhai Q., Cao X., Jiang J., Xu J. State-of-the-art technologies for biofuel production from triglycerides: A review // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2021. V. 148. ID 111269.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111269>
 9. Shi Y., Cao Y., Duan Y., Chen H., Chen Y., Yang M., Wu Y. Upgrading of palmitic acid to iso-alkanes over bi-functional Mo/ZSM-22 catalysts // *Green Chem.* 2016. V. 18. N 17. P. 4633–4648.
<https://doi.org/10.1039/C6GC01367H>
 10. Yakovlev V.A., Khromova S.A., Bukhtiyarov V.I. Heterogeneous catalysts for the transformation of fatty acid triglycerides and their derivatives to fuel hydrocarbons // *Russ. Chem. Rev.* 2011. V. 80. N 10. P. 911–925.
<https://doi.org/10.1070/RC2011v080n10ABEH004182>
 11. Tóth C., Sági D., Hancsók J. Straight run gas oil as sulphur compound to preserve the sulphide state of the hydroprocessing catalyst of triglycerides // *J. Clean. Prod.* 2016. V. 111. Pt. A. P. 42–50.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.07.152>
 12. Veriansyah B., Han J.Y., Kim S.K., Hong S.A., Kim Y.J., Lim J.S., Shu Y.W., Oh S.G., Kim J. Production of renewable diesel by hydroprocessing of soybean oil: Effect of catalysts // *Fuel*. 2012. V. 94. P. 578–585.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.10.057>
 13. Ishihara A., Fukui N., Nasu H., Hashimoto T. Hydrocracking of soybean oil using zeolite–alumina composite supported NiMo catalysts // *Fuel*. 2014. V. 134. P. 611–617.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.06.004>
 14. Chen W., Maugé F., Van Gestel J., Nie H., Li D., Long X. Effect of modification of the alumina acidity on the properties of supported Mo- and CoMo-sulfide catalysts // *J. Catal.* 2013. V. 304. P. 47–62.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.03.004>
 15. Zhang M., Chen Y., Wang L., Zhang Q., Tsang C.W., Liang C. Shape selectivity in hydroisomerization of hexadecane over Pt Supported on 10-ring zeolites: ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, and ZSM-48 // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2016. V. 55. N 21. P. 6069–6078.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b01163>
 16. Alvarez F., Ribeiro F.R., Perot G., Thomazeau C., Guisnet M. Hydroisomerization and hydrocracking of alkanes: 7. Influence of the balance between acid and hydrogenating functions on the transformation of *n*-decane on PtHY catalysts // *J. Catal.* 1996. V. 162. N 2. P. 179–189.
<https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0275>
 17. Sammoury H., Toufaily J., Cherry K., Pouilloux Y., Hamieh T., Pinard L. Impact of chain length on the catalytic performance in hydroisomerization of *n*-alkanes over commercial and alkaline treated *BEA zeolites // *Catal. Lett.* 2018. V. 148. N 10. P. 3051–3061.
<https://doi.org/10.1007/s10562-018-2502-5>
 18. Rezgui Y., Guemini M. Effect of acidity and metal content on the activity and product selectivity for *n*-decane hydroisomerization and hydrocracking over nickel–tungsten supported on silica–alumina catalysts // *Appl. Catal. A: Gen.* 2005. V. 282. N 1–2. P. 45–53.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.11.044>
 19. Niu P., Liu P., Xi H., Ren J., Lin M., Wang Q., Chen X., Jia L., Hou B., Li D. Design and synthesis of Pt/ZSM-22 catalysts for selective formation of *iso*-dodecane with branched chain at more central positions from *n*-dodecane hydroisomerization // *Appl. Catal. A: Gen.* 2018. V. 562. P. 310–320.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.06.025>
 20. Glotov A.P., Vutolkina A.V., Vinogradov N.A., Pimerzin A.A., Vinokurov V.A., Pimerzin A.A. Enhanced HDS and HYD activity of sulfide Co-PMo catalyst supported on alumina and structured mesoporous silica composite // *Catal. Today*. 2020. V. 337. P. 82–91.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.10.010>
 21. Tamura M., Shimizu K.I., Satsuma A. Comprehensive IR study on acid/base properties of metal oxides // *Appl. Catal. A: Gen.* 2012. V. 433–434. P. 135–145.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.05.008>
 22. Naranov E., Golubev O., Zhanaveskin K., Guseva A., Nikulshin P., Kolyagin Y., Maximov A., Karakhanov E. Ni-based nanoparticles on mesoporous silica supports for single-stage arsenic and chlorine removal during diesel fraction hydrotreating // *ACS Omega*. 2020. V. 5. N 12. P. 6611–6618.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.9b04373>
 23. Shirokopoyas S.I., Baranova S.V., Maksimov A.L., Kardashev S.V., Kulikov A.B., Naranov E.R.,

- Vinokurov V.A., Lysenko S.V., Karakhanov E.A.* Hydrogenation of aromatic hydrocarbons in the presence of dibenzothiophene over platinum-palladium catalysts based on Al-SBA-15 aluminosilicates // *Petrol. Chemistry*. 2014. V. 54. N 2. P. 94–99.
<https://doi.org/10.1134/S0965544114020108>
24. *Bekx-Schürmann S., Mangelsen S., Breuninger P., Antoni H., Schürmann U., Kienle L., Muhler M., Bensch W., Grünert W.* Morphology, microstructure, coordinative unsaturation, and hydrogenation activity of unsupported MoS₂: how idealized models fail to describe a real sulfide material // *Appl. Catal. B: Environ.* 2020. V. 266. ID 118623.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118623>
25. *Cao X., Zhao J., Long F., Zhang X., Xu J., Jiang J.* Al-modified Pd@mSiO₂ core-shell catalysts for the selective hydrodeoxygenation of fatty acid esters: influence of catalyst structure and Al atoms incorporation // *Appl. Catal. B: Environ.* 2022. V. 305. P. 121068.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121068>
26. *van Veen J.A.R., Colijn H.A., Hendriks P.A.J.M., van Welsenes A.J.* On the formation of type I and type II NiMoS phases in NiMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts and its catalytic implications // *Fuel Process. Technol.* 1993. V. 35. N 1–2. P. 137–157.
[https://doi.org/10.1016/0378-3820\(93\)90089-M](https://doi.org/10.1016/0378-3820(93)90089-M)
-