

УДК 542.97: 547.915: 662.75: 665.11

DOI: 10.15372/KhUR20150605

Синтез и свойства Pt/B₂O₃-Al₂O₃-катализаторов гидрокрекинга растительного масла

Ю. А. ЧУМАЧЕНКО, А. В. ЛАВРЕНОВ, Т. И. ГУЛЯЕВА, А. Б. АРБУЗОВ, Е. А. БУЛУЧЕВСКИЙ, В. А. ДРОЗДОВ

*Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН,
ул. Нефтезаводская, 54, Омск 644040 (Россия)**E-mail: juliana@ihcsr.ru*

Аннотация

Исследовано влияние содержания гидрогенизирующего компонента катализаторов Pt/B₂O₃-Al₂O₃ на выход и состав дизельных фракций, сформированных в процессе одностадийного гидрокрекинга подсолнечного масла при температурах 400 и 350 °С, давлении 4.0 МПа, массовых скоростях подачи сырья 5.0 и 1.0 ч⁻¹. Методами ТПВ-H₂, ИК-спектроскопии адсорбированного СО и ЭСДО установлено, что гидрогенизирующий компонент катализаторов представлен частицами металлической платины Pt⁰. Каталитические системы с содержанием металла 0.3–1.0 мас. % обеспечивают полную гидродеоксигенацию масла и максимальный выход дизельной фракции в результате протекания на них реакций декарбонилирования, гидродекарбонилирования и “восстановления”. Основные компоненты дизельных фракций, полученных на данных системах при температуре 350 °С и массовой скорости подачи сырья 1.0 ч⁻¹, – *n*-алканы C₁₅–C₁₈. В состав дизельных фракций, образованных в присутствии указанных систем при температуре 400 °С и массовой скорости подачи сырья 5.0 ч⁻¹, помимо *n*-алканов также входят изоалканы и циклоалканы (до 40 мас. %). В результате гидрокрекинга масла на катализаторе с содержанием Pt 0.5 мас. % в течение 20 ч при температуре 400 °С и массовой скорости подачи сырья 1.0 ч⁻¹ получена дизельная фракция с выходом не менее 82.0 мас. % и массовой долей изоалканов не менее 76.1 %.

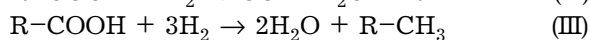
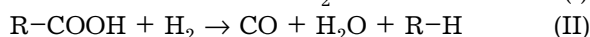
Ключевые слова: одностадийный гидрокрекинг, растительное масло, нанесенные платиновые катализаторы, боратсодержащий оксид алюминия, возобновляемое дизельное топливо

ВВЕДЕНИЕ

Гидрогенизационная переработка нефтяных дистиллятов в присутствии катализаторов, позволяющих регулировать их групповой углеводородный состав, – один из эффективных способов получения дизельных топлив с необходимыми эксплуатационными свойствами. Непрерывное уменьшение запасов ископаемого углеводородного сырья и повышение требований к экологической безопасности транспортных топлив стимулируют вовлечение в их производство возобновляемых источников сырья на основе растительных масел, животных жиров [1–3], а также продуктов каталитического гидролиза углеводов (целлюлозы и гемицеллюлозы) [4–6]. Применение масложирового сырья наиболее пред-

почтительно, поскольку его гидропереработка позволяет напрямую получать углеводородные продукты, свободные от сернистых и кислородсодержащих соединений, ароматических углеводородов и обладающие пределами кипения дизельных фракций благодаря повышенной доле алканов C₁₅–C₁₈ в их составе.

В процессе гидрокрекинга масложирового сырья молекулы триглицеридов первоначально превращаются в пропан и карбоновые кислоты. В зависимости от природы используемого бифункционального катализатора и условий гидрокрекинга насыщение кратных связей в кислотных остатках R-COO может происходить до распада молекул триглицеридов, а также на стадиях превращения молекул карбоновых кислот в углеводороды [7]:



Следовательно, смесь углеводородов дизельного ряда образуется в результате протекания реакций декарбоксилирования (I), гидродекарбонилирования (II), “восстановления” (III) и сопровождается выделением оксидов углерода (CO_2 , CO) и воды. Вследствие разрыва связей C–C в условиях гидрокрекинга в газообразных продуктах процесса наряду с пропаном появляются и другие легкие алканы (метан, этан и бутаны). При этом жидкие углеводородные продукты обогащаются алканами C_{5+} с температурными интервалами кипения бензиновых и реактивных топлив. Как и в гидрокрекинге нефтяного сырья, протекание реакций (I)–(III) в процессе гидрооблагораживания растительных масел обеспечивается присутствием в катализаторах гидrogenизирующих компонентов в виде дисперсных частиц металлов или их сульфидов. При наличии у катализатора усиленных кислотных свойств в состав дизельных фракций помимо *n*-алканов входят изоалканы, оказывающие благоприятное влияние на низкотемпературные характеристики топлив, – предельную температуру фильтруемости, а также температуры помутнения и застывания [8].

Процессы гидрокрекинга растительных масел, направленные на получение углеводородов топливного назначения, в промышленном масштабе реализуются на сульфидных катализаторах гидроочистки/гидрокрекинга нефтяных фракций [9–11]. Активный компонент таких катализаторов представлен специфической фазой $\text{Co}(\text{Ni})\text{-Mo}(\text{W})\text{-S}$, закрепленной на поверхности оксида алюминия, и способствует эффективному протеканию реакций гидрогенолиза (I)–(III). Однако низкотемпературные характеристики компонентов дизельных топлив, полученных с участием катализаторов гидроочистки, не соответствуют требованиям современных технических нормативов из-за повышенных содержаний линейных алканов $\text{C}_{15}\text{-C}_{18}$. С целью расширения температурных диапазонов применения биодизельных топлив предложено использовать системы гидроочистки с развитыми кислотными свойствами, которые обеспечиваются введением в состав носителей смешанных ок-

сидов $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ [12], $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [13, 14], $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ [15] и цеолитов [16, 17]. Предлагается также проводить гидроизомеризацию компонентов дизельных топлив в присутствии катализаторов на основе благородных металлов (Pt, Pd, Ru) и их биметаллических композиций (Pt–Pd, Pt–Re), нанесенных на кислотные матрицы, – SAPO-11 [18], SAPO-31 [19], SAPO-11/ Al_2O_3 [20].

Длительная эксплуатация сульфидных катализаторов в гидрокрекинге масложирового сырья, отличающегося пониженным содержанием серы (либо ее полным отсутствием), поддерживается за счет постоянного добавления в реакционную среду сернистых соединений (тиофена, H_2S) либо вовлечения в процесс негидроочищенных нефтяных фракций (дизельного топлива, атмосферного и вакуумного газойля) [21]. Вследствие возможного появления серы в составе жидких углеводородных продуктов гидрокрекинга актуальна разработка несulfидных катализаторов, в том числе способствующих одностадийному получению компонентов дизельных топлив с улучшенными низкотемпературными свойствами.

В последнее время среди катализаторов гидрокрекинга растительных масел широко распространены бифункциональные системы на основе карбидов [22, 23] и нитридов молибдена [24], фосфидов никеля [25], в том числе сформированные на поверхности цеолитсодержащих носителей ZSM-5, β , USY, HY [26]. Также в качестве катализаторов гидрокрекинга активно рассматриваются системы на основе благородных металлов (Pt, Pd, Ni), закрепленных на молекулярных ситах SAPO-11 [27–30] и Al-SBA-15 [31]. Синтез этих катализаторов, как правило, требует применения предшественников с высокой степенью чистоты, отличается многостадийностью и высокой стоимостью из-за повышенных содержаний активных компонентов (до 20–30 мас. % для карбидных и нитридных систем и до 1–7 мас. % – для металлосодержащих).

В ранее опубликованной работе [32] показана возможность использования в одностадийном гидрокрекинге подсолнечного масла бифункционального Pt-содержащего катализатора, полученного на основе доступного алюмооборатного носителя ($\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$), обладающего выраженными кислотными свойства-

ми [33]. Цель настоящей работы – оптимизация содержания гидрогенизирующего компонента катализаторов Pt/V₂O₃-Al₂O₃ на основании выхода и состава дизельных фракций, получаемых в условиях гидрокрекинга.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Боратсодержащий оксид алюминия (ВА) синтезировали путем смешения псевдобемита с влажностью 70–80 мас. % с раствором ортоборной кислоты (концентрация 10–15 мас. %), дальнейшей сушки (150 °С) и прокаливания (550 °С) на воздухе. Номинальное количество оксида бора в готовом носителе ВА составляло 20 мас. %. Фракции носителя с размером частиц 0.2–0.5 мм пропитывали по влагоемкости водным раствором гексахлороплатиновой кислоты H₂PtCl₆, затем сушили (120 °С) и прокаливали (500 °С) на воздухе. В заключение проводили восстановление образцов в токе водорода (500 °С). Номинальное содержание (x) платины в готовых образцах катализаторов (x-Pt/ВА) составляло 0.1–1 мас. %.

Термический анализ образцов катализаторов (после сушки при 120 °С) проводили на приборе STA 449 C (Netzsch) в потоке газовой смеси состава 20 об. % O₂ + 80 об. % Ar в интервале температур от 25 до 700 °С при скорости нагрева 10 °С/мин.

Текстурные характеристики образцов носителя и катализаторов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота (ASAP-2020, Micromeritics) при температуре –195.6 °С. Диапазон относительных давлений составлял от 10⁻⁵ до 0.996. Расчеты удельной поверхности по БЭТ ($S_{уд}$) выполняли по изотерме адсорбции в интервале относительных давлений 0.05–0.25. Значения объема пор $V_{пор}$ определяли по величине адсорбции азота при относительном давлении 0.990.

Температурно-программируемое восстановление (ТПВ) образцов проводили на хемосорбционном анализаторе AutoChem II 2920 (Micromeritics) с детектором по теплопроводности в температурном интервале 35–500 °С с использованием смеси 10 об. % H₂ + 90 об. % Ar при скорости подъема температуры 10 °С/мин. На этом же приборе для восстановленных форм образцов изучали температурно-

программируемую десорбцию (ТПД) аммиака в температурном интервале 150–500 °С. С этой целью после предварительной обработки в токе гелия при 500 °С через образец продували смесь 10 об. % NH₃ + 90 об. % He при 100 °С в течение 1 ч. Затем образец снова продували гелием при температуре 150 °С для удаления слабосвязанного аммиака и проводили ТПД при скорости подъема температуры 10 °С/мин.

Фазовый состав для восстановленных форм образцов определяли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 (CuK_α-излучение с β-фильтром) в интервале углов 2θ = 10–80° при скорости развертки 1°/мин.

Для получения ИК-спектров адсорбированного СО предварительно восстановленные образцы прессовали в таблетки без связующего, переносили в измерительную ячейку и вакуумировали (10⁻² Па) при 400 °С в течение 2 ч. После охлаждения до комнатной температуры в измерительную ячейку подавали СО до остаточного давления 1333 Па. Регистрацию спектров проводили в диапазоне волновых чисел 400–4000 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹ при числе сканов, равном 50 (IR-Prestige 21, Shimadzu). Электронные спектры диффузного отражения (ЭСДО) восстановленных форм катализаторов получали с использованием спектрофотометра UV 2501PC (Shimadzu) с приставкой диффузного отражения ISR-240A. Образцы засыпали в кювету с толщиной слоя 10 мм и регистрировали спектры относительно алюмооборатного носителя в диапазоне 11 000–50 000 см⁻¹.

Тестирование катализаторов в процессе гидрокрекинга растительного масла проводили на проточной установке в течение 5 ч в реакторе с неподвижным слоем катализатора при температурах 400 и 350 °С, давлении 4.0 МПа, массовой скорости подачи сырья 5.0 и 1.0 ч⁻¹, объемном соотношении водород/сырье, равном 1400 м³ (ст. у.)/м³. Перед началом испытаний проводили восстановительную обработку катализатора непосредственно в реакторе в токе водорода при 500 °С в течение 1 ч. Для катализатора, содержащего 0.5 мас. % Pt, оценивали ресурс его работы в течение 20 ч при температуре 400 °С и массовой скорости подачи сырья 1.0 ч⁻¹. В качестве сырья использовали рафинированное подсолнечное масло, характеристики которого представлены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1
Характеристики подсолнечного масла

Показатели	Значение
Жирно-кислотный состав триглицеридов, мас. %:	
Тетрадекановая (C14:0)	0.07
Гексадекановая (C16:0)	6.02
Гексадеценная (C16:1)	0.08
Октадекановая (C18:0)	3.28
Октадеценная (C18:1)	25.60
Октадекадиеновая (C18:2)	63.65
Октадекатриеновая (C18:3)	0.14
Эйкозановая (C20:0)	0.25
Эйкозеновая (C20:1)	0.20
Докозановая (C22:0)	0.71
Тетракозановая (C24:0)	0.00
Содержание кислорода, мас. %	10.9
Содержание влаги, м. м. д.	231
Кислотное число, мг КОН/г	0.10

Примечание. Числа в скобках соответствуют количеству атомов углерода и двойных связей в цепи жирной кислоты соответственно.

Продукты гидрокрекинга, выходящие из реактора, разделяли на две части – газообразную и жидкую. Объем выделяющихся газообразных продуктов фиксировали с помощью газовых часов. Массу газообразных продуктов рассчитывали по объему и плотности, определяемой в идеально-газовом приближении по результатам газохроматографического анализа смеси газообразных продуктов. Анализ проводили в режиме online с использованием двухканального газового хроматографа “Хромос ГХ-1000”. Неорганические компоненты (H_2 , CO, CO_2) определяли с применением насадочной колонки (сорбент Porapak R) и детектора по теплопроводности. Для определения углеводородов C_1 – C_4 применяли капиллярную колонку DB-1 и пламенно-ионизационный детектор (ПИД). Массу жидких продуктов превращения подсолнечного масла устанавливали путем прямого взвешивания. Содержание воды в жидких продуктах определяли в соответствии с ГОСТ 2477–65.

Качественный состав жидких углеводородных продуктов определяли методом хромато-масс-спектрометрии с помощью прибора 6890/5973N (Agilent Technologies). Разделение ком-

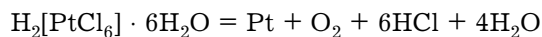
понентов осуществляли на капиллярной колонке HP-5ms. Идентификацию соединений проводили по данным библиотеки масс-спектров NIST 0.5. Содержание индивидуальных *n*-алканов в жидких углеводородных продуктах определяли с использованием газового хроматографа (“Хромос ГХ-1000”), оснащенного капиллярной колонкой DB-1 и ПИД. Фракционный состав продуктов C_{5+} оценивали методом имитированной дистилляции (ASTM D 2887) на газовом хроматографе GC-2010 (Shimadzu) с капиллярной колонкой Rtx-2887 и ПИД. Для расчета массовой доли бензиновой фракции использовали пределы кипения 35–150 °С, массовой доли дизельной фракции – 150–350 °С, фракции тяжелого газойля – более 350 °С.

Выходы основных продуктов (газ, углеводороды C_{5+} , вода) и отдельных фракций рассчитывали по данным материального баланса и результатам газохроматографического анализа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические характеристики катализаторов Pt/BA

Изучение процесса формирования гидрогенизирующего компонента Pt/BA-катализаторов в процессе их окислительной обработки проводили с учетом данных о термическом разложении, как исходного соединения-предшественника, так и анализируемых образцов. По данным [34], конечным продуктом термического разложения гексахлороплатиновой кислоты при ее нагревании до 500 °С является металлическая платина Pt:



На всех термических кривых (ДТГ и ДТА) высушенных образцов катализаторов (не приведены) наблюдается потеря массы и соответствующий эндоэффект в температурном интервале 100–120 °С, связанный с удалением физически адсорбированной воды. При дальнейшем нагревании образцов до 500 °С процесс потери массы полностью завершился, но выраженных тепловых эффектов на кривых ДТА не зафиксировано, вероятно, из-за недостаточной чувствительности прибора к столь низким содержаниям металла в условиях их регистрации. Поскольку термическое разложе-

ТАБЛИЦА 2

Текстурные характеристики и кислотные свойства носителя и катализаторов Pt/BA

Образцы	$S_{уд}$, м ² /г	$V_{уд}$, см ³ /г	$D_{ср}$, нм	Количество NH ₃ ,	
				мкмоль/г	мкмоль/м ²
1-Pt/BA	212	0.47	8.8	527	2.5
0.5-Pt/BA	215	0.56	10.4	501	2.3
0.3-Pt/BA	216	0.56	10.4	459	2.1
0.1-Pt/BA	206	0.55	10.6	419	2.0
BA	208	0.55	10.5	426	2.0

ние гексахлороплатиновой кислоты также носит завершенный характер в области температур ниже 500 °С [35], можно предположить, что на поверхности образцов образуются как металлические частицы платины, так и ее окисленные формы, связанные с носителем.

Анализ текстурных характеристик прокаленных образцов (табл. 2) не выявил их существенных отличий от характеристик исходного носителя вследствие низких содержаний металла.

Активацию катализаторов проводили путем их восстановительной обработки в среде водорода при температурах до 500 °С, что способствует формированию на поверхности носителя дисперсных металлических частиц Pt [34]. Количественная обработка профилей ТПВ (рис. 1) позволила сделать вывод о практически полном восстановлении Pt, поскольку степень восстановления металла во всех образцах в указанном температурном интервале достигает 90–100 %. Восстановление платины на алюмооборатном носителе характеризуется наличием двух ярко выраженных об-

ластей поглощения водорода с максимумами при температурах 200 и 350 °С. Их появление на профилях ТПВ обусловлено восстановлением поверхностных соединений платины – PtO_x (200 °С) и PtO_xCl_y (350 °С) [36], образующихся в результате взаимодействия гексахлороплатиновой кислоты с носителем в процессе приготовления катализаторов.

На дифрактограммах восстановленных форм Pt/BA-катализаторов и носителя (не приведены) отсутствуют какие-либо рефлексы, в том числе относящиеся к фазе γ-Al₂O₃. Это свидетельствует о том, что все исследованные образцы рентгеноаморфные [37].

Сопоставление данных по кислотности восстановленных катализаторов показало, что с ростом содержания платины общее количество кислотных центров, рассчитанных на массу образца, возрастает по сравнению с носителем (см. табл. 2). Однако при отнесении этого количества центров на удельную поверхность различие с носителем было несущественным. Кривые ТПД аммиака, полученные для образцов с концентрацией платины 0.1–1 мас. %, и исходного носителя имеют схожий характер, что выражается в положении их максимумов (246–255 °С) и в наличии протяженного “плеча” в области температур 150–500 °С. Таким образом, нанесение платины в указанных количествах на поверхность алюмооборатного носителя обеспечивает необходимые кислотные свойства (например, по сравнению с γ-Al₂O₃) для осуществления процесса одностадийного гидрокрекинга подсолнечного масла.

В ИК-спектрах адсорбированного СО на восстановленных Pt/BA-катализаторах (рис. 2, кривые 1–4) наблюдались интенсивные полосы поглощения (п. п.) в области 2000–2150 см⁻¹, соответствующие валентным коле-

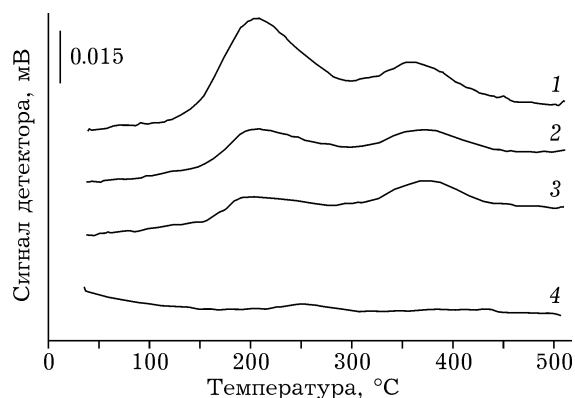


Рис. 1. Кривые ТПВ для катализаторов: 1-Pt/BA (1), 0.5-Pt/BA (2), 0.3-Pt/BA (3), 0.1-Pt/BA (4).

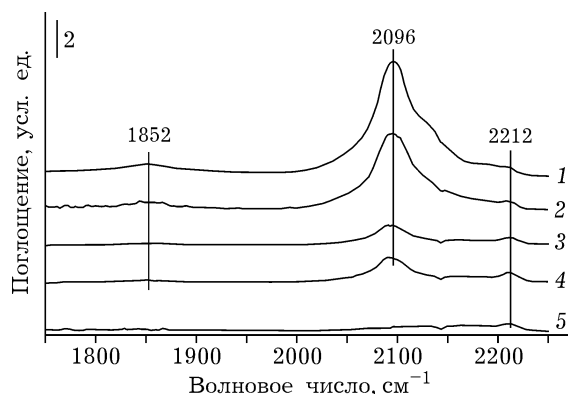


Рис. 2. ИК-спектры адсорбированного СО на носителе и катализаторах: 1-Pt/BA (1), 0,5-Pt/BA (2), 0,3-Pt/BA (3), 0,1-Pt/BA (4), BA (5).

баниям связи $C\equiv O$ в линейных комплексах Pt^0-CO и Pt^+-CO , которые перекрывались с п. п. газообразного СО [38, 39]. Дополнительно регистрировались п. п. в области $1800-2000\text{ см}^{-1}$, относящиеся к валентным колебаниям связи $C=O$ и косвенно указывающие на присутствие в образцах грубодисперсных частиц платины [40]. Кроме того, во всех ИК-спектрах проявлялась п. п. с низкой интенсивностью в области $2200-2220\text{ см}^{-1}$, по-видимому, соответствующая колебаниям связи $C\equiv O$ в комплексах типа $Al^{3+}-CO$, поскольку она также регистрировалась в спектре адсорбированного СО на носителе (см. рис. 2, кривая 5).

В электронных спектрах диффузного отражения Pt/BA-катализаторов (рис. 3) отме-

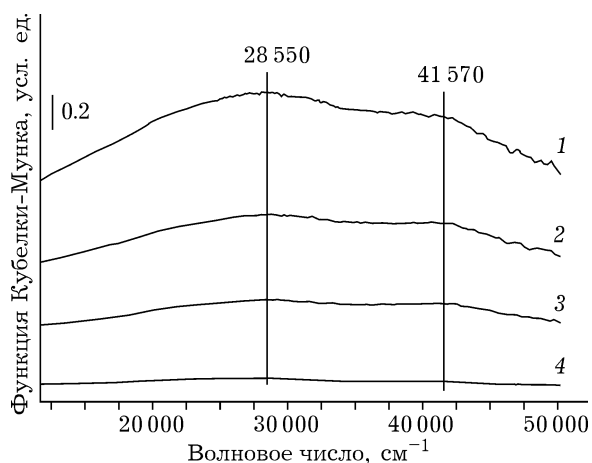


Рис. 3. Спектры ЭСДО для катализаторов: 1-Pt/BA (1), 0,5-Pt/BA (2), 0,3-Pt/BA (3), 0,1-Pt/BA (4).

чалась как широкая п. п. с максимумом $\sim 28\,900\text{ см}^{-1}$, характерная для металлических частиц Pt [41], так и менее интенсивная п. п. в области $42\,000\text{ см}^{-1}$, указывающая на наличие частиц платины малого размера.

Приведенные выше результаты исследования восстановленных образцов позволили заключить, что гидрогенизирующий компонент Pt/BA-катализаторов, независимо от его содержания, представлен металлическими частицами Pt. Для определения реальных размеров частиц платины в образцах катализаторов необходимо привлекать методы хемосорбции H_2 , просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения.

Каталитические свойства образцов Pt/BA в гидрокрекинге растительного масла

Влияние содержания гидрогенизирующего компонента Pt/BA-катализаторов на их характеристики в процессе гидрокрекинга подсолнечного масла изучено на серии образцов с содержанием Pt 0,1–1 мас. % при температуре $400\text{ }^\circ\text{C}$, давлении 4,0 МПа и массовой скорости подачи сырья $5,0\text{ ч}^{-1}$. На всех образцах, в том числе и на алюмообратном носителе, наблюдалось полное превращение масла в жидкие углеводородные продукты с выходом 83,1–96,4 мас. % (рис. 4). В составе газообразных продуктов, полученных на данных катализаторах и на носителе, оксиды

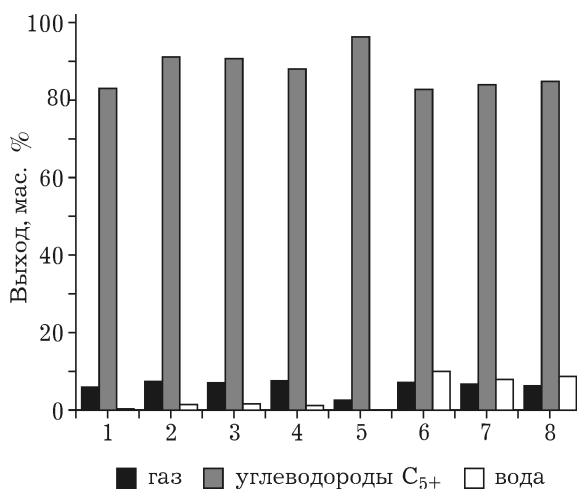


Рис. 4. Выход основных продуктов гидрокрекинга на катализаторах: 1-Pt/BA (1), 0,5-Pt/BA (2), 0,3-Pt/BA (3), 0,1-Pt/BA (4), BA (5), 1-Pt/BA* (6), 0,5-Pt/BA* (7), 0,3-Pt/BA* (8). Обозн. см. табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

Состав газообразных продуктов гидрокрекинга для носителя и катализаторов Pt/BA

Образцы	Содержание, мас. %					
	CO	CO ₂	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
1-Pt/BA	44.5	20.8	7.9	10.6	11.1	5.2
0.5-Pt/BA	53.4	13.1	4.3	9.7	13.4	6.1
0.3-Pt/BA	59.8	10.2	2.8	10.5	10.7	6.0
0.1-Pt/BA	59.1	13.4	1.8	7.7	10.2	7.7
BA	30.0	45.6	0.9	3.8	7.3	12.4
1-Pt/BA*	45.3	11.9	5.2	17.8	18.1	1.7
0.5-Pt/BA*	53.1	5.4	3.4	17.9	17.4	2.7
0.3-Pt/BA*	61.0	2.9	2.1	17.1	16.2	0.8

* Здесь и в табл. 4 и 5: условия процесса: температура 350 °С, давление 4.0 МПа, массовая скорость подачи сырья 1.0 ч⁻¹.

углерода преобладают над легкими углеводородами C₁-C₄ (табл. 3). Эта тенденция указывает на больший вклад реакций (I) и (II) в формирование жидких продуктов процесса по сравнению с реакциями крекинга углеводородов. Органические газообразные продукты, полученные в присутствии Pt/BA-катализаторов, содержат больше алканов C₁ + C₂ (до 18.5 мас. %) по сравнению с продуктами, полученными на носителе (4.7 мас. %). При этом общее содержание углеводородов C₃ + C₄ в газообразных продуктах, полученных на Pt/BA-катализаторах и носителе, сопоставимо и составляет 16.3 и 19.7 мас. % соответственно. Следует также отметить, что газообразные продукты, сформированные на алюмообратном носителе, содержат легкие алкены (этилен, пропилен и бутены) в количестве до 12.2 мас. %. Таким образом, из данных табл. 3 и рис. 4 следует, что на всех Pt/BA-катализаторах и на исходном носителе в процессе гидропревращения растительного масла одновременно протекают реакции (I)-(III) и реакции гидрокрекинга с участием кислотных центров (образование газообразных продуктов C₃-C₄). Процессы гидрирования и гидрокрекинга с участием металлических центров (образование газообразных продуктов C₁-C₂) характерны только для Pt/BA-катализаторов. Кроме того, установлено, что снижение концентрации платины в катализаторах с 1.0 до 0.1 мас. % практически не влияет на выход основных продук-

тов гидрокрекинга масла (за исключением жидких) и не сопровождается перераспределением среди компонентов газообразных продуктов.

Исследование качественного состава жидких органических продуктов гидрокрекинга масла позволяет судить не только о степени протекания реакций удаления кислорода на Pt/BA-катализаторах и носителе, но и об участии продуктов этих реакций в последующих превращениях, которые определяются условиями проведения процесса. Методом хромато-масс-спектрометрии установлено, что при содержаниях платины в образцах от 0.3 до 1.0 мас. % происходит полная гидродеоксигенация подсолнечного масла. Данный факт рассматривается в качестве необходимого и первостепенного критерия оптимизации концентрации металла в Pt/BA-катализаторах. Основные компоненты жидких углеводородных продуктов гидрокрекинга, сформированных на платиновых катализаторах, - *n*-алканы (до C₂₉), изоалканы (до C₁₈), циклоалканы и ароматические углеводороды (гомологи циклогексана и бензола), конденсированные циклоалканы (метил- и этилдекалин) и олефины (до C₂₆). Появление в жидких продуктах гидрокрекинга высокомолекулярных ненасыщенных соединений, циклических и ароматических углеводородов в следовых количествах связано с протеканием побочных реакций полимеризации, циклизации и ароматизации, обусловленных повышенной температурой процесса (400 °С) [42]. В составе жидких продуктов гидрокрекинга, полученных на алюмообратном носителе и катализаторе 0.1-Pt/BA, наряду с перечисленными выше углеводородами также обнаружены карбоновые кислоты C₂-C₁₈ и промежуточные продукты их восстановления (альдегиды и кетоны C₁₆-C₁₈).

Таким образом, активность Pt/BA-катализаторов в гидрокрекинге растительного масла обусловлена тем, что их гидрогенизирующие компоненты находятся в восстановленной форме и образованные металлические частицы участвуют в реакциях гидрирования и гидрогенолиза связей C=C, C=O и C-O соответственно. Полнота протекания этих реакций проявляется во фракционном составе жидких углеводородных продуктов. В соответствии с данными табл. 4, максимальное количество дизельной фракции (до 70 мас. %)

ТАБЛИЦА 4

Фракционный состав жидких углеводородных продуктов гидрокрекинга и выход дизельной фракции, полученной на носителе и на катализаторах Pt/BA

Образцы	Содержание фракций, мас. %			Выход дизельной фракции, мас. %
	Бензиновая	Дизельная	Тяжелый газойль	
1-Pt/BA	0.0	67.0	33.0	55.7
0.5-Pt/BA	1.0	70.0	29.0	63.7
0.3-Pt/BA	1.0	66.0	33.0	59.8
0.1-Pt/BA	2.0	63.0	35.0	55.5
BA	2.0	42.0	56.0	40.5
1-Pt/BA*	0.0	97.0	3.0	80.4
0.5-Pt/BA*	0.0	98.0	2.0	82.3
0.3-Pt/BA*	0.0	98.0	2.0	83.1

* Обозн. см. табл. 3.

содержится в жидких продуктах гидрокрекинга, полученных на серии катализаторов Pt/BA. Максимальный выход дизельной фракции (59.8–63.7 мас. %) отмечается для углеводородных продуктов, образованных в присутствии катализаторов с содержанием платины на уровне 0.3–0.5 мас. %.

Данные о распределении *n*-алканов в дизельной фракции позволили выделить преимущественные направления деоксигенации триглицеридов масла в процессе их гидрокрекинга на катализаторах Pt/BA. В подсолнечном масле преобладают триглицериды, образованные карбоновыми кислотами с 16 и 18 атомами углерода (см. табл. 1), поэтому по соотношению между *n*-алканами C₁₅, C₁₇ и C₁₆, C₁₈ в дизельной фракции можно судить о роли реакций декарбонилирования (I), гидродекарбонилирования (II) и восстановления (III) в формировании ее углеводородного состава. Согласно дан-

ным табл. 5, в дизельных фракциях, полученных на платиновых катализаторах, содержание *n*-алканов с нечетным числом атомов углерода (C₁₅ и C₁₇) выше по сравнению с содержанием *n*-алканов с четным числом атомов углерода (C₁₆ и C₁₈). Следовательно, в присутствии катализаторов Pt/BA гидрокрекинг масла в основном протекал с участием направлений (I) и (II), среди которых, в соответствии с составом газообразных продуктов (см. табл. 3) преобладало гидродекарбонилирование.

Ввиду малых различий в углеводородном составе и в выходах дизельных фракций, полученных на катализаторах с содержанием платины 0.5 и 0.3 мас. % (см. табл. 4, 5), оптимальное содержание гидрогенизирующего компонента в образцах Pt/BA составляет 0.3 мас. %.

Дизельные фракции, полученные на платиновых катализаторах, содержат ненасыщенные и ароматические углеводороды, по-

ТАБЛИЦА 5

Содержание *n*-алканов в дизельной фракции жидких продуктов гидрокрекинга, полученных на катализаторах Pt/BA, мас. %

Образцы	ΣC ₁₀ -C ₁₄	C ₁₅	C ₁₆	C ₁₇	C ₁₈	C ₁₉ + C ₂₀	Всего
1-Pt/BA	8.7	10.6	3.1	29.2	5.3	3.9	60.9
0.5-Pt/BA	8.9	8.8	4.0	25.9	11.1	3.6	62.2
0.3-Pt/BA	9.4	9.6	3.8	25.3	8.2	3.8	60.2
1-Pt/BA*	0.3	4.2	2.9	52.4	35.0	0.9	95.6
0.5-Pt/BA*	0.2	4.1	3.1	51.3	38.1	1.0	97.8
0.3-Pt/BA*	0.3	4.2	2.9	51.3	34.1	1.1	93.9

* Обозн. см. табл. 3.

этому процесс гидрокрекинга масла необходимо проводить в более мягких условиях, которые будут способствовать эффективному протеканию реакций гидрирования – при температуре 350 °С, давлении 4.0 МПа и массовой скорости подачи сырья 1.0 ч⁻¹. В этой связи при указанных параметрах процесса гидрокрекинга для серии катализаторов Pt/ВА изучено влияние содержания в них гидрогенизирующего компонента на выход и качество дизельной фракции. В качестве критериев для выбора оптимального содержания платины в образцах также использованы выход дизельной фракции и отсутствие в ее составе кислородсодержащих соединений на протяжении всего времени работы катализаторов.

Из данных рис. 4 и табл. 4 следует, что уменьшение содержания Pt в катализаторе от 1.0 до 0.3 мас. % приводит к незначительному увеличению выхода жидких продуктов гидрокрекинга (от 82.9 до 84.8 мас. %) и дизельной фракции (от 80.4 до 83.1 мас. %). При этом ее доля в жидких продуктах и содержание в ней *n*-алканов (см. табл. 5) практически не зависят от концентрации Pt в катализаторе и достигают 98.0 и 97.8 мас. % соответственно. В газообразных продуктах, полученных на данных катализаторах, также преобладают СО, этан и пропан (см. табл. 3). Полученные результаты свидетельствуют о том, что снижение температуры процесса до 350 °С активизирует реакции гидродекарбонилирования и гидрокрекинга на металлических центрах катализаторов и одновременно ограничивает протекание реакции изомеризации. Тем не менее в жидких продуктах гидрокрекинга, собранных после 2 ч работы катализатора с содержанием Pt 0.3 мас. %, обнаружены карбоновые кислоты C₁₆-C₁₈ и их

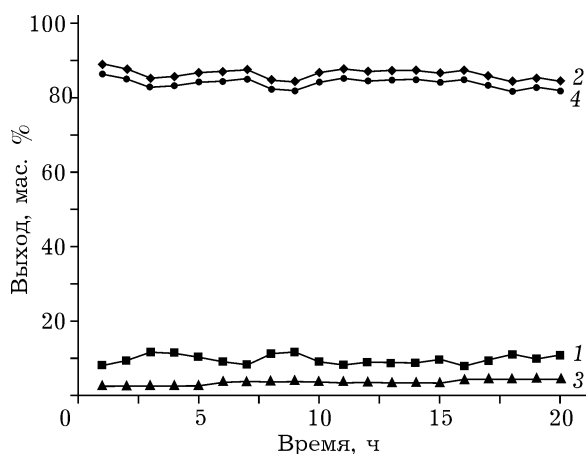


Рис. 5. Выход основных продуктов гидрокрекинга и дизельной фракции в зависимости от продолжительности процесса на катализаторе 0.5-Pt/ВА: 1 – газ, 2 – жидкий углеводородный продукт, 3 – вода, 4 – дизельная фракция.

метилловые эфиры. Таким образом, при проведении процесса гидрокрекинга масла на катализаторах Pt/ВА в условиях пониженной температуры (350 °С) и массовой скорости подачи сырья (1.0 ч⁻¹) оптимальной следует считать концентрацию Pt 0.5 мас. %.

На основании сведений о каталитических свойствах систем Pt/ВА при различных параметрах процесса гидрокрекинга можно заключить, что повышение температуры от 350 до 400 °С ускоряет протекание реакций изомеризации и тем самым способствует улучшению низкотемпературных свойств получаемых дизельных фракций. В этой связи целесообразно оценить стабильность работы катализатора Pt/ВА с выбранным содержанием металла при температуре 400 °С, давлении 4.0 МПа, массовой скорости подачи сырья 1.0 ч⁻¹ и продолжительности процесса 20 ч. Как правило, к основным показателям дезактивации

ТАБЛИЦА 6

Углеводородный состав дизельной фракции на катализаторе 0.5-Pt/ВА в зависимости от продолжительности процесса гидрокрекинга, мас. %

Время, ч	<i>n</i> -Алканы							Изоалканы
	ΣC ₁₀ -C ₁₄	C ₁₅	C ₁₆	C ₁₇	C ₁₈	C ₁₉ +C ₂₀	Всего	
5	4.6	1.6	2.7	5.3	1.0	0.1	15.4	84.6
10	5.8	1.4	2.5	7.3	1.5	0.2	19.1	80.9
15	3.7	2.4	3.0	11.4	3.1	0.2	23.8	76.2
20	3.1	2.4	3.1	11.8	3.3	0.2	23.9	76.1

катализатора в процессе гидрокрекинга масла помимо появления кислородсодержащих соединений в дизельной фракции следует также отнести снижение ее выхода и уменьшение доли изоалканов в ее составе. Результаты длительного испытания катализатора 0.5-Pt/BA в указанных условиях показали, что на протяжении всего времени его работы кислородсодержащие соединения не фиксируются в дизельной фракции, но незначительно снижается ее выход (рис. 5) и количество присутствующих в ней изоалканов (табл. 6). Максимальные выход дизельной фракции (86.4–84.2 мас. %) и содержание в ней изоалканов (84.6 мас. %), полученные в течение первых 5 ч работы катализатора, обусловлены интенсивным протеканием реакций гидрокрекинга и изомеризации на металлических центрах и высокой доступностью кислотных центров в начальный момент времени. Дальнейшая работа катализатора в гидротермальных условиях (с 5 до 20 ч) сопровождалась уменьшением активности его металлических центров, что в последующем приводило к постепенной блокировке кислотных центров непределельными соединениями, образующимися из остатков ненасыщенных жирных кислот. Эти изменения в состоянии активной поверхности катализатора, очевидно, приводят к снижению выхода дизельной фракции (до 82.0 мас. %) и доли изоалканов в ее составе (до 76.1 мас. %).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Боратсодержащий оксид алюминия и полученные на его основе нанесенные платиновые катализаторы обеспечивают гидрокрекинг подсолнечного масла при температуре 400 °С, давлении 4.0 МПа и массовой скорости подачи сырья 5.0 ч⁻¹ с выходами жидких продуктов 83.1–96.4 мас. %.

Катализаторы с содержанием Pt 0.3–1.0 мас. % обеспечивают полную гидродеоксигенацию масла с образованием в качестве жидких продуктов углеводородов и воды. В их присутствии гидрокрекинг масла протекает с преобладанием реакций декарбокислирования и гидродекарбонилирования и сопровождается образованием дизельной фракции с выходом

59.8–55.7 мас. %. В ходе процесса гидрокрекинга масла на катализаторе 0.5-Pt/BA в течение 20 ч при температуре 400 °С, давлении 4.0 МПа и массовой скорости подачи сырья 1.0 ч⁻¹ удастся получить углеводородную дизельную фракцию с выходом не менее 82.0 мас. % и с содержанием изоалканов не менее 76.1 мас. %.

Коллектив авторов благодарит Н. В. Антоничеву и И. В. Муромцеву за выполнение термического и рентгенофазового анализа катализаторов, Е. Н. Кудрю, Т. П. Сорокину и П. В. Липина за определение качественного и фракционного состава жидких продуктов гидрокрекинга.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Arun N., Sharma R.V., Dalai A.K. // *Renew. Sustain. Energy Reviews*. 2015. Vol. 48. P. 240–255.
- 2 da Rocha Filho G. N., Bentes M. H. S., Brodzki D., Djéga-Mariadassou G. // *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1992. Vol. 69. P. 266–271.
- 3 Guzman A., Torres J. E., Prada L. P., Nuñez M. L. // *Catal. Today*. 2010. Vol. 156. P. 38–43.
- 4 Мурзин Д. Ю., Симакова И. Л. // *Катализ в промышленности*. 2011. № 3. С. 8–40.
- 5 Perego C., Ricci M. // *Catal. Sci. Technol.* 2012. Vol. 2. P. 1776–1786.
- 6 Corma A., de la Torre O., Renz M. // *Energy Environ. Sci.* 2012. Vol. 5. P. 6328–6344.
- 7 Huber G., O'Connor P., Corma A. // *Appl. Catal. A*. 2007. Vol. 329. P. 120–129.
- 8 Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение: Справ. / под ред. В. М. Школьникова. Изд. 2-е перераб. и доп. М.: Изд. центр “Техинформ”, 1999. 596 с.
- 9 Kubička D., Kaluža L. // *Appl. Catal. A*. 2010. Vol. 372. P. 199–208.
- 10 Šimáček P., Kubička D., Kubičková I., Homola F., Pospíšil M., Chudoba J. // *Fuel*. 2011. Vol. 90. P. 2473–2479.
- 11 Kim S. K., Brand S., Lee H-S., Kim Y., Kim J. // *Chem. Eng. J.* 2013. Vol. 228. P. 114–123.
- 12 Toba M., Abea Y., Kuramochi H., Osakob M., Mochizukia T., Yoshimuraa Yu. // *Catal. Today*. 2011. Vol. 164. P. 533–537.
- 13 Liu Y., Sotelo-Boyás R., Murata K., Minowa T., and Sakanishi K. // *Chem. Lett.* 2009. Vol. 38, No. 6. P. 552–553.
- 14 Liu Y., Sotelo-Boyás R., Murata K., Minowa T., and Sakanishi K. // *Energy Fuels*. 2011. Vol. 25. P. 4675–4685.
- 15 Sharma R. K., Anand M., Rana B. S., Kumar R., Farooqui S. A., Sibi M. G., Sinha A. K. // *Catal. Today*. 2012. Vol. 198. P. 314–320.
- 16 Sinha A. K., Anand M., Rana B. S., Kumar R., Farooqui S. A., Sibi M. G., Kumar R., Joshi R. K. // *Catal. Surv. Asia*. 2013. Vol. 17. P. 1–13.
- 17 Ishihara A., Fukui N., Nasu H., Hashimoto T. // *Fuel*. 2014. Vol. 134. P. 611–617.
- 18 Gong S., Chen N., Nakayama S., Qian E. W. // *J. Mol. Catal. A*. 2013. Vol. 370. P. 14–21.
- 19 Kikhtyanin O. V., Rubanov A. E., Ayupov A. B., Echevsky G. V. // *Fuel*. 2010. Vol. 89. P. 3085–3092.
- 20 Hancsók J., Krár M., Magyar Sz, Boda L, Holló A. and Kalló D. // *Studies in Surf. Sci. Catal.* 2007. Vol. 170. P. 1605–1610.

- 21 Rana B. S., Kumar R., Tiwari R., Kumar R., Joshi R. K., Garg M. O., Sinha A. K. // *Biomass and Bioenergy*. 2013. Vol. 56. P. 43–52.
- 22 Qin Y., Chen P., Duan J., Han J., Lou H., Zheng X., and Hong H. // *RSC Advances*. 2013. Vol. 3. P. 17485–17491.
- 23 Han J., Duan J., Chen P., Lou H., Zheng X., and Hong H. // *Green Chem*. 2011. Vol. 13. P. 2561–2568.
- 24 Monnier J., Sulimma H., Dalai A., Caravaggio G. // *Appl. Catal. A*. 2010. Vol. 382. P. 176–180.
- 25 Zarchin R., Rabaev M., Vidruk-Nehemya R., Landau M. V., Herskowitz M. // *Fuel*. 2015. Vol. 139. P. 684–691.
- 26 Wang H., Yan S., Salley S. O., Ng K. Y. S. // *Fuel*. 2013. Vol. 111. P. 81–87.
- 27 Herskowitz M., Landau M. V., Reizner Y., Berger D. // *Fuel*. 2013. Vol. 111. P. 157–164.
- 28 Wang C., Liu Q., Liu X., Yan L., Luo C., Wang L., Wang B., Tian Z. // *Chinese J. Catal.* 2013. Vol. 34. P. 1128–1138.
- 29 Chen N., Gong S., Shirai H., Watanabe T., Qian E. W. // *Appl. Catal. A*. 2013. Vol. 466. P. 105–115.
- 30 Liu Q., Zuo H., Zhang Q., Wang T., Ma L. // *Chinese J. Catal.* 2014. Vol. 35. P. 748–756.
- 31 Duan J., Han J., Sun H., Chen P., Lou H., Zheng X. // *Catal. Commun.* 2012. Vol. 17. P. 76–80.
- 32 Лавренов А. В., Булучевский Е. А., Карпова Т. Р., Моисеенко М. А., Михайлова М. С., Чумаченко Ю. А., Скорплюк А. А., Гуляева Т. И., Арбузов А. Б., Леонтьева Н. Н., Дроздов В. А. // *Химия уст. разв.* 2011. Т. 19, № 1. С. 87–95.
- 33 Лавренов А. В., Дуплякин В. К. // *Кинетика и катализ*. 2009. Т. 50, № 2. С. 249–255.
- 34 Платина // *Хим. энциклопедия: в 5 т. Т. 3. М.: Большая Рос. энциклопедия*, 1992. С. 568–569.
- 35 Radivojevic' D., Seshan K., Lefferts L. // *Appl. Catal. A*. 2006. Vol. 301. P. 51–58.
- 36 Hwang C.-P., Yeh C.-T. // *J. Mol. Catal. A*. 1996. Vol. 112. P. 295–302.
- 37 Коронцевич А. Ю., Молодоженюк Т. Б., Воробьев В. Н., Абидова М. Ф. // *Узб. хим. журн.* 1991. № 4. С. 17.
- 38 Соломенников А. А., Давыдов А. А. // *Кинетика и катализ*. 1984. Т. 25, № 2. С. 403.
- 39 Тарасов А. Л., Швец В. А., Казанский В. Б. // *Кинетика и катализ*. 1989. Т. 30, № 2. С. 396.
- 40 Давыдов А. А. *ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов*. Новосибирск: Наука, 1984. 246 с.
- 41 Lieske H., Lietz G., Spindler H., Völter Y. // *J. Catal.* 1983. Vol. 81, No. 1. P. 8–16.
- 42 da Rocha Filho G. N., Brodzki D. and Djéga-Mariadassou G. // *Fuel*. 1993. Vol. 72, No. 4. P. 543–549.

