

УДК 544.473:547.313:662.75

Синтез, строение и свойства боратсодержащих оксидных катализаторов для процессов нефтехимии и синтеза компонентов моторных топлив

А. В. ЛАВРЕНОВ, Е. А. БУЛУЧЕВСКИЙ, Т. Р. КАРПОВА, М. А. МОИСЕЕНКО, М. С. МИХАЙЛОВА, Ю. А. ЧУМАЧЕНКО, А. А. СКОРПЛЮК, Т. И. ГУЛЯЕВА, А. Б. АРБУЗОВ, Н. Н. ЛЕОНТЬЕВА, В. А. ДРОЗДОВ

*Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН,
ул. Нефтезаводская, 54, Омск 644040 (Россия)*

E-mail: lavr@ihcp.oscsbras.ru

Аннотация

Представлены результаты изучения формирования боратсодержащего оксида алюминия как твердой кислотной системы для каталитической олигомеризации бутенов. Рассмотрены возможности конструирования би- и полифункциональных катализаторов путем модифицирования боратсодержащего оксида алюминия металлами и оксидами металлов VI–VIII групп для процессов олигомеризации этилена, одностадийного получения пропилена из этилена, а также переработки растительного масла в компоненты дизельного топлива.

Ключевые слова: боратсодержащий оксид алюминия, полифункциональный катализ, олигомеризация алкенов, метатезис алкенов, гидродеоксигенация

ВВЕДЕНИЕ

подавляющее большинство современных процессов переработки газового, нефтяного, растительного сырья базируется на использовании твердых кислотных или полифункциональных катализаторов [1]. Последние, как правило, отличаются тем, что наряду с кислотно-основными имеют на своей поверхности центры, на которых могут эффективно протекать специфические реакции активации водорода, молекул ненасыщенных и гетероатомных соединений. Получение полифункциональных катализаторов чаще всего проводится за счет формирования дисперсных частиц металлов или их оксидов непосредственно на поверхности готовой матрицы-носителя. При этом такая матрица может обеспечивать не только необходимый уровень кислотно-основных свойств полифункционального катализатора, но и за счет своих текстурных свойств и химической природы поверхности оказывать влияние на дисперсность, строение, а следовательно, на активность и селективность действия нанесенного компонента.

На сегодняшний день в промышленной практике в качестве кислотных носителей для полифункциональных катализаторов широкое распространение получили системы на основе анионмодифицированного оксида алюминия благодаря простоте их синтеза, возможности широкого варьирования кислотных и структурных свойств, их доступности. В качестве эффективных анионных модификаторов используются галоидные и сульфатные соединения, реже – кислородные соединения фосфора, вольфрама и бора.

Выделяя соединения бора среди других для анионного модифицирования оксида алюминия, необходимо отметить, что по сравнению с галоген- и сульфатсодержащим оксидом алюминия система $B_2O_3-Al_2O_3$ может проявлять высокую стабильность в гидротермальных условиях, окислительных и восстановительных средах [2, 3]. Это позволяет выдвинуть предположение о наличии у боратсодержащих катализаторов такого комплекса свойств, как экологическая чистота, отсутствие коррозионной активности, повышенная стабильность, регенерируемость. Средний уровень брэнстедовской кислотности и практичес-

ки полное отсутствие льюисовских кислотных центров [4, 5], по-видимому, определяют эффективность использования боратсодержащего оксида алюминия в качестве катализатора реакций алкилирования [7], дегидратации спиртов [8, 9], изомеризации алкенов [10, 11], крекинга растительного масла [12]. Недавно [13] нами была показана возможность использования этой системы для каталитической олигомеризации бутенов. Кроме того, боратсодержащий оксид алюминия активно рассматривается в качестве кислотного носителя для полифункциональных катализаторов, находящих применение для процессов метатезиса алкенов [4], особенно для гидроочистки различных нефтяных фракций [14–16].

В данной работе кратко рассмотрены некоторые полученные нами результаты исследования формирования системы $V_2O_5-Al_2O_3$ как кислотного катализатора олигомеризации бутенов, а также возможностей конструирования на ее основе би- и полифункциональных катализаторов, содержащих металлы или оксиды металлов VI–VIII групп, для новых процессов олигомеризации этилена, одностадийного получения пропилена из этилена, переработки растительного масла в компоненты дизельного топлива.

ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ЛЕГКИХ АЛКЕНОВ

Процессы олигомеризации легких алкенов C_2-C_4 давно известны в качестве возможной основы для получения компонентов бензиновых, реактивных и дизельных топлив с улучшенными эксплуатационными и экологическими характеристиками [17]. Сегодняшний интерес к олигомеризации подкрепляется перспективами внедрения промышленных способов синтеза легких алкенов из природного газа путем его окислительной димеризации или пиролиза и создания новых версий технологий “газ в жидкость”.

В промышленных процессах олигомеризации бутенов в основном используются твердые кремнийфосфатные катализаторы, к принципиальным недостаткам которых относятся их разрушение в ходе работы, невозможность регенерации и повторного использования. В качестве перспективных систем для

олигомеризации активно рассматриваются сульфоновые смолы, аморфные алюмосиликаты, различные цеолиты и анионмодифицированные оксиды циркония и титана [1].

В наших работах [1, 13] было описано протекание олигомеризации бутенов на боратсодержащем оксиде алюминия, полученном обработкой $\gamma-Al_2O_3$ водным раствором ортоборной кислоты с последующими стадиями сушки и прокаливания. С целью повышения активности алюмоборатного катализатора олигомеризации и упрощения его синтеза в дальнейшем использовался смесевой метод получения системы $V_2O_5-Al_2O_3$, основанный на прокаливании псевдобемита, предварительно модифицированного водным раствором ортоборной кислоты.

Изучение влияния химического состава и температуры прокаливания системы V_2O_5-

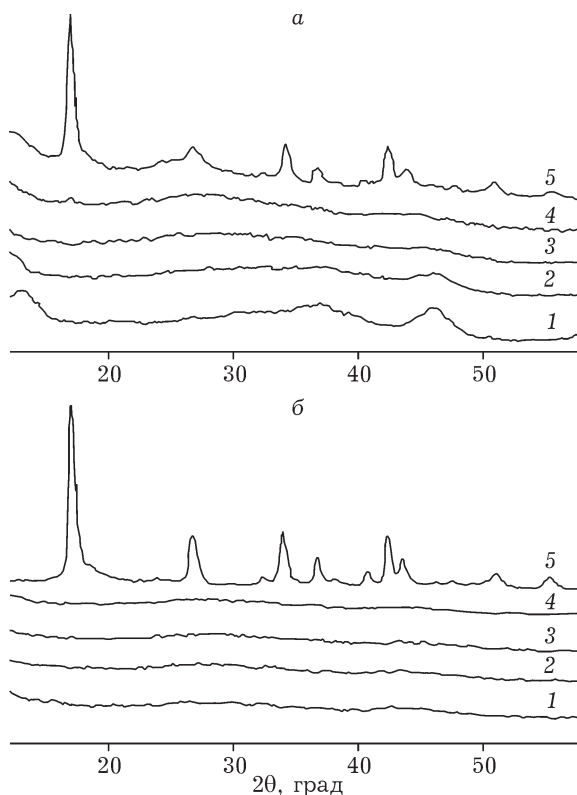


Рис. 1. Дифрактограммы образцов $V_2O_5-Al_2O_3$ с различными массовой долей V_2O_5 (а) и температурой прокаливания $T_{пр}$ (б): а – $T_{пр} = 600$ °С, массовая доля V_2O_5 , %: $\gamma-Al_2O_3$ (1), 5 (2), 10 (3), 20 (4), 30 (5); б – массовая доля V_2O_5 20 %, $T_{пр}$, °С: 500 (1), 550 (2), 600 (3), 700 (4), 800 (5).

Al_2O_3 , получаемой методом смешения, показало, что введение ортоборной кислоты в псевдобемит препятствует кристаллизации оксида алюминия в ходе последующей термической обработки. По-видимому, это связано с возможным образованием боратов алюминия. Согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 1, а), при массовой доле V_2O_3 5 % (здесь и далее приведено номинальное содержание V_2O_3 в расчете на безводную систему $V_2O_3-Al_2O_3$) после прокаливания при 600 °С (16 ч) в образце боратсодержащего оксида алюминия обнаруживаются лишь следы $\gamma-Al_2O_3$. Согласно оценке дисперсности этой фазы по области когерентного рассеивания (ОКР), средний размер частиц не превышает 2.2 нм, что практически в два раза меньше среднего размера частиц для $\gamma-Al_2O_3$, полученного при прокаливании немодифицированного псевдобемита. Рост содержания V_2O_3 до 10–20 мас. % приводит к формированию аморфных систем. Последнее (рис. 2) прямо подтверждается результатами просвечивающей электронной микроскопии.

При дальнейшем повышении массовой доли V_2O_3 до 30 % на дифрактограмме появляется фаза бората алюминия состава $2Al_2O_3 \cdot V_2O_3$ с размером частиц по ОКР, равным 12 нм. Из дифрактограмм (см. рис. 1, б) следует, что аморфное состояние системы $V_2O_3-Al_2O_3$ (20 мас. % V_2O_3) может сохраняться вплоть до температуры прокаливания 700 °С. С повышением температуры прокаливания до 800 °С происходит кристаллизация как бората алюминия $2Al_2O_3 \cdot V_2O_3$, так и $\gamma-Al_2O_3$, но уже

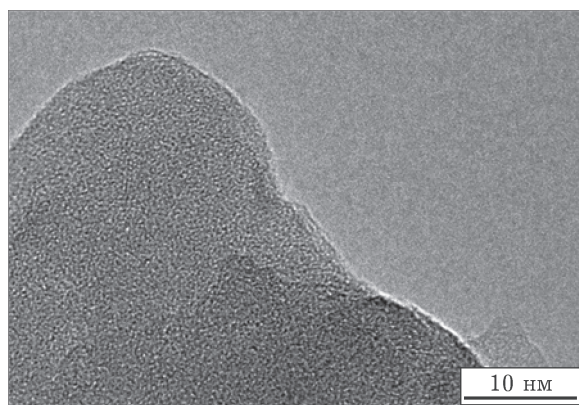


Рис. 2. Электронная микрофотография $V_2O_3-Al_2O_3$ с массовой долей V_2O_3 20 % после прокаливания при 600 °С.

ТАБЛИЦА 1

Влияние химического состава на текстурные характеристики $V_2O_3-Al_2O_3$ (температура прокаливания 600 °С)

Массовая доля V_2O_3 , %	$S_{уд}$, м ² /г	$V_{пор}$, см ³ /г	$D_{ср}$, нм
0	184	0.26	5.2
10	238	0.35	5.3
20	270	0.42	6.4
30	189	0.16	3.5

в более грубодисперсном виде с ОКР, примерно равным 7.5 нм.

Данные табл. 1 демонстрируют влияние содержания V_2O_3 на текстурные характеристики синтезированных образцов системы $V_2O_3-Al_2O_3$. Зависимости величин удельной поверхности и объема пор (определены по данным низкотемпературной адсорбции азота, модель БЭТ) от химического состава для системы $V_2O_3-Al_2O_3$ носят экстремальный характер. При этом положение максимума (270 м²/г и 0.42 см³/г) соответствует массовой доле V_2O_3 , равной 20 %. Эти факты могут быть объяснены описанными выше изменениями фазового состояния и дисперсности системы $V_2O_3-Al_2O_3$, происходящими с увеличением массовой доли V_2O_3 . Присутствие даже небольших количеств V_2O_3 препятствует кристаллизации и росту размера кристаллитов $\gamma-Al_2O_3$ в ходе высокотемпературной обработки модифицированного псевдобемита. В результате смешанная оксидная система $V_2O_3-Al_2O_3$ (массовая доля V_2O_3 5–20 %) формируется в аморфном и/или высокодисперсном состоянии и имеет большую пористость по сравнению с $\gamma-Al_2O_3$ ввиду меньшего размера своих первичных частиц. При повышении массовой доли V_2O_3 до 30 % в системе происходит формирование крупных кристаллитов бората алюминия $2Al_2O_3 \cdot V_2O_3$, а возможно, и “плавленных” частиц непрореагировавшего V_2O_3 [3, 13], что и определяет эффект снижения значений текстурных характеристик.

Для образца $V_2O_3-Al_2O_3$ с массовой долей V_2O_3 20 %, имеющего наиболее развитые удельную поверхность и объем пор, методом термопрограммированной десорбции молекул аммиака проведено изучение кислотных свойств (табл. 2). Видно, что по сравнению с

ТАБЛИЦА 2

Кислотные свойства $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{V}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$
(температура прокаливания 600 °С, массовая доля V_2O_3 20 %)

Система	Десорбция аммиака, мкмоль/г, при температурах, °С			
	200–300	300–400	400–600	200–600
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.15	0.12	0.06	0.33
$\text{V}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.27	0.19	0.12	0.58

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ боратсодержащий оксид алюминия может иметь в 1.7 раза большее количество кислотных центров, достигающее примерно 600 мкмоль/г. При этом характер распределения кислотных центров по силе (температуре десорбции аммиака) качественно идентичен для обеих оксидных систем и указывает на доминирование на их поверхности кислотных центров средней силы (десорбция аммиака при 200–300 °С).

Результаты испытаний образцов системы $\text{V}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ в процессе олигомеризации бутенов (проточный реактор, 40–200 °С, 8.0 МПа, сырье – промышленная бутан-бутеновая фракция с массовой долей бутенов около 60 %, массовая скорость подачи бутенов 1 ч⁻¹) позволяют сделать вывод о том, что уровень их активности при всех изученных содержаниях V_2O_3 (5–30 мас. %) принципиально (во много раз) превосходит уровень активности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

На рис. 3 представлены данные по влиянию содержания V_2O_3 и температуры прокаливания $\text{V}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ на степень превращения бутенов при различных температурах процесса олигомеризации. Во всех случаях повышение температуры олигомеризации от 40 до 200 °С приводит к более чем двукратному увеличению степени превращения бутенов. Также проявляется экстремальный характер зависимости каталитической активности от химического состава $\text{V}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. Наиболее высокая степень превращения бутенов в процессе олигомеризации достигается для образца с массовой долей V_2O_3 20 %, который, как уже отмечалось ранее, имеет и наиболее высокие значения текстурных характеристик.

Влияние температуры прокаливания на каталитическую активность оказалось менее выраженным. В интервале температур прокаливания 500–800 °С степень превращения

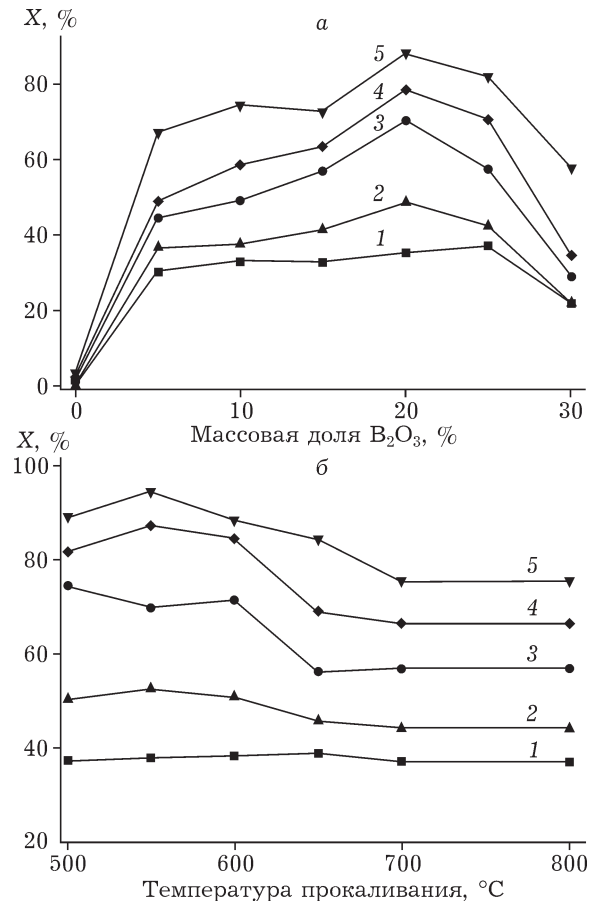


Рис. 3. Влияние химического состава (а) и температуры прокаливания (б) $\text{V}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ на степень превращения бутенов при различных температурах процесса олигомеризации: а – температура прокаливания 600 °С, б – массовая доля V_2O_3 20 %; Т, °С: 40 (1), 80 (2), 120 (3), 150 (4), 200 (5).

бутенов всегда может достигать уровня не менее 80 %. При температуре прокаливания 550 °С формируется наиболее активный катализатор (20 мас. % V_2O_3), который в ходе олигомеризации при 200 °С обеспечивает степень превращения бутенов 96.6 %.

Групповой состав продуктов олигомеризации (рис. 4), состоящих из углеводородов $\text{C}_5\text{-C}_{16}$, также зависит от химического состава и температуры прокаливания системы $\text{V}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. Однако это влияние, очевидно, опосредованное и связано с достигаемым при этом уровнем степени превращения бутенов. Доля легких продуктов $\text{C}_5\text{-C}_7$ наименьшим образом зависит от изменений массовой доли V_2O_3 и температуры прокаливания и варьируется в интервале от 5 до 15 мас. %. Основные отличия в составе жидких продуктов олигомери-

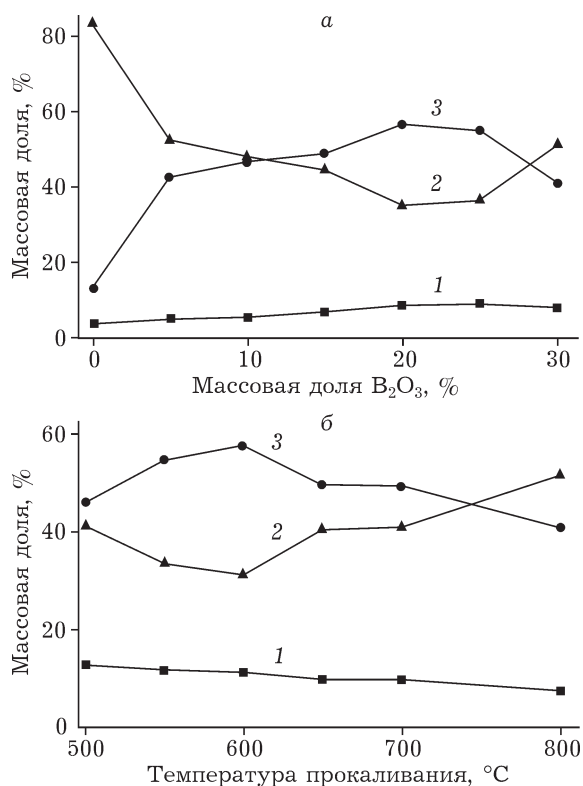


Рис. 4. Влияние химического состава (а) и температуры прокаливания (б) $V_2O_5-Al_2O_3$ на состав продуктов олигомеризации при температуре процесса 200 °С: 1 – C_5-C_7 , 2 – C_8 , 3 – C_{9+} .

зации, образующихся на различных образцах $V_2O_5-Al_2O_3$, определяются перераспределением между алкенами C_8 и C_{9+} . При этом во всех случаях наблюдается следующая закономерность: чем выше достигаемая степень превращения бутенов, тем выше доля углеводородов C_{9+} в общем составе продуктов C_{5+} . Для наиболее активного образца $V_2O_5-Al_2O_3$ (20 мас. % V_2O_5 , температура прокаливания 550 °С) в состав жидких продуктов олигомеризации входят углеводороды C_5-C_8 (45.3 мас. %) и углеводороды C_{9+} (54.7 мас. %). Таким образом, данный катализатор может быть использован для одновременного получения (путем олигомеризации бутенов) компонентов как бензиновых, так и реактивных или дизельных топлив.

Благодаря разработке новых способов получения этилена из природного газа, процесс его олигомеризации в настоящее время может рассматриваться как одна из важных ступеней в рамках развиваемых сегодня технологических концепций “газ в жидкость” [18].

При этом основным направлением в совершенствовании катализаторов олигомеризации этилена становится получение в качестве целевых продуктов изоалкенов C_{5+} , которые могут служить основой для получения экологически чистых моторных топлив.

Наиболее перспективными катализаторами синтеза изоалкенов из этилена считаются твердые бифункциональные системы, получаемые обработкой кислотных носителей (силикагель, аморфные алюмосиликаты, цеолиты, сульфат-, молибдат-, вольфраматсодержащие оксиды алюминия, циркония, титана) солями никеля с последующим прокаливанием [19]. Предполагают, что в качестве центров активации этилена на таких катализаторах выступают катионы Ni^{2+} , формируемые под действием реакционной среды в ходе олигомеризации. Образующийся в результате димеризации этилена бутен-1 подвергается изомеризации на кислотных центрах, что в дальнейшем обеспечивает формирование широкого спектра алкенов C_{5+} именно изоостроения. К недостаткам известных никельсодержащих катализаторов олигомеризации этилена относятся либо сложность получения, либо высокая стоимость, а в большинстве случаев – низкая селективность олигомеризации этилена в жидкие продукты.

Нами предпринята попытка создания нового эффективного катализатора олигомеризации этилена в изоалкены C_{5+} на основе системы $NiO/V_2O_5-Al_2O_3$ [20]. В результате для данной системы, получаемой путем пропитки алюмоборатного носителя (20 мас. % V_2O_5) раствором нитрата никеля и последующего прокаливания при 500 °С, установлен экстремальный характер зависимости активности катализатора в олигомеризации этилена от содержания NiO , максимум которой находится в интервале 4.86–9.31 мас. %.

По данным РФА, в образцах, содержащих до 23.2 мас. % NiO , не обнаружены кристаллические фазы оксида никеля. Исследование, проведенное методом ПЭМ (рис. 5), выявило наличие частиц NiO , локализованных на аморфных участках поверхности носителя $V_2O_5-Al_2O_3$ и имеющих размер 2–3 нм. Результаты выполненного одновременно локального химического анализа свидетельствовали о присутствии никеля и на тех участ-

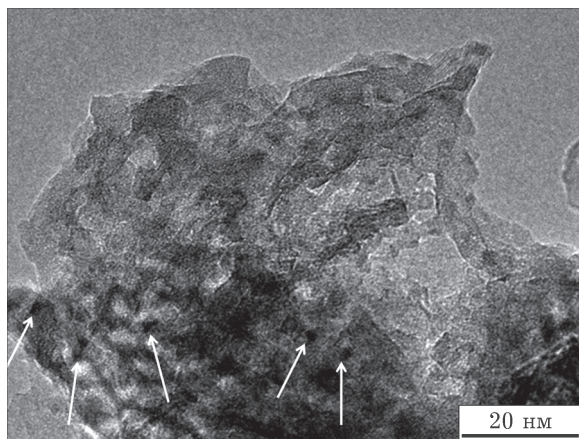


Рис. 5. Электронная микрофотография катализатора NiO/ $V_2O_5-Al_2O_3$ с массовой долей NiO 4.86 %. Стрелки указывают на частицы NiO.

ках, где частицы NiO совершенно не видны. Это позволило сделать предположение о том, что в катализаторе имеются катионные состояния никеля, обусловленные его взаимодействием с носителем и имеющие отличное от O^{2-} анионное окружение (возможно, в виде боратных структур). Наличие катионов Ni^{2+} , находящихся в химическом взаимодействии с носителем, прямо подтверждено данными ИК- и УФ-спектроскопии.

Присутствие такой особой формы никеля наблюдалось, прежде всего, в образцах, проявляющих максимальную активность в олигомеризации этилена (массовая доля NiO 4.86–9.31 %). Следовательно, именно эти катионы Ni^{2+} выступают предшественниками действительных центров активации этилена Ni^+ , в которые они переходят под действием реакционной среды в начале процесса олигомеризации.

Путем варьирования условий олигомеризации этилена в широких пределах установлено, что при газофазном режиме проведения процесс протекает по цепному механизму, т. е. почти исключительно контролируется никелевыми активными центрами катализатора. При этом для описания общего превращения этилена применимо кинетическое уравнение первого порядка, а молекулярно-массовое распределение продуктов олигомеризации, среди которых доминируют бутены, соответствует распределению Шульца – Флори с параметром распределения α , равным 0.15.

Проведение процесса в жидкой фазе характеризуется высоким вкладом вторичных олигомеризационных процессов, по-видимому, протекающих с участием кислотных центров носителя $V_2O_5-Al_2O_3$ и обеспечивающих преимущественное образование продуктов C_{8+} . Последнее определяет перспективность практического использования полученного катализатора (4.86 мас. % NiO), который при температуре 200 °С, давлении 4.0 МПа и массовой скорости подачи этилена 1.1 ч^{-1} обеспечивает практически полное превращение этилена при выходе жидких продуктов олигомеризации до 90.0 мас. % с суммарным содержанием в них алкенов C_{8+} 89.0 мас. %.

ОДНОСТАДИЙНОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ПРОПИЛЕНА ИЗ ЭТИЛЕНА

Пропилен преимущественно получают путем пиролиза жидкого углеводородного сырья. В этом процессе пропилен образуется совместно с этиленом, причем последний формируется в значительно больших количествах. С другой стороны, развитие технологий полимеризации и повышенный спрос на изделия из полипропилена уже сейчас приводят к возникновению сырьевого дефицита пропилена, устранение которого требует активной разработки альтернативных пиролизу способов получения пропилена, в том числе и из газового сырья [21]. К таким способам, прежде всего, относятся процессы каталитического крекинга как нефтяных фракций, так и, например, бутенов, процесс дегидрирования пропана и метатезиса этилена и бутенов-2.

При использовании метатезиса для получения пропилена в качестве исходного сырья чаще всего выступает только этилен. Действующие на сегодняшний день технологии “перевода” этилена в пропилен включают три последовательные стадии, реализующие реакции димеризации этилена в бутен-1, изомеризации бутена-1 в бутены-2 и, наконец, самого метатезиса с использованием трех различных каталитических систем.

Термодинамические расчеты показывают, что в области температур до 300 °С и при атмосферном давлении допустимо практически полное превращение этилена в смесь алкенов C_3-C_4 . При этом максимально возмож-

ный выход пропилена составляет не менее 20 мас. %, что сопоставимо со значениями, достигаемыми на практике при многостадийном каталитическом получении пропилена из этилена на основе метатезиса. К этому следует добавить, что именно в этом температурном интервале проявляют активность традиционные никельсодержащие катализаторы димеризации этилена, твердокислотные катализаторы изомеризации алкенов, ренийоксидные катализаторы метатезиса. В этой связи особый интерес может представлять одностадийный процесс синтеза пропилена из этилена, для осуществления которого необходим полифункциональный катализатор, одновременно содержащий активные центры реакций димеризации, изомеризации и метатезиса алкенов.

В качестве такого катализатора для одностадийного получения пропилена из этилена рассмотрена система NiO–Re₂O₇/B₂O₃–Al₂O₃. В основе ее синтеза заложена идея “объединить” свойства нанесенного Re₂O₇ (как активного компонента катализаторов метатезиса) со свойствами нанесенного NiO (как активного компонента катализаторов димеризации этилена), с использованием единого кислотного алюмооборатного носителя.

Синтез образцов системы NiO–Re₂O₇/B₂O₃–Al₂O₃ осуществлялся пропиткой носителя (20 мас. % B₂O₃) растворами Ni(NO₃)₂ и HReO₄ с последующими сушкой и прокаливанием при 550 °С. Массовая доля NiO и Re₂O₇ варьировалась в пределах 4.4–8.0 и 5.1–12.4 % соответственно. В табл. 3 представлены результаты испытаний синтезированных образцов в

процессе превращения концентрированного этилена, которые проводились в проточном режиме (40–200 °С, 0.1 МПа, массовая скорость подачи этилена 1 ч⁻¹). Видно, что в использованных условиях испытаний наибольший выход пропилена (11.6 мас. %) при температуре 40 °С обеспечивается на образце, содержащем 5 мас. % NiO и 10 мас. % Re₂O₇, а при 80 °С – на образце, содержащем 5 мас. % NiO и 5 мас. % Re₂O₇. В обоих случаях селективность образования пропилена превышает 70 %. При этом основными побочными продуктами являются *n*-бутены, образующиеся с селективностью 17–22 мас. %. При практической реализации процесса *n*-бутены вместе с этиленом могут быть направлены на повторное контактирование с катализатором.

ГИДРОДЕОКСИГЕНАЦИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА

Сокращение запасов углеводородного сырья в сочетании с непрерывным ухудшением экологической ситуации в мире уже давно определили тенденцию к разработке и внедрению в практику процессов производства моторных топлив и ценных химических веществ из возобновляемых источников, прежде всего из растительной биомассы. При этом одним из наиболее перспективных признан процесс получения биодизельного топлива, основанный на полной гидродеоксигенации растительных масел [22]. Формируемая в результате углеводородная смесь выделяется из ряда схожих продуктов преимущест-

ТАБЛИЦА 3

Влияние химического состава катализатора NiO–Re₂O₇/B₂O₃–Al₂O₃ и температуры на показатели процесса получения пропилена из этилена

Массовая доля, %		Температура процесса, °С	Степень превращения этилена, %	Выход пропилена, мас. %	Селективность образования продуктов, мас. %		
NiO	Re ₂ O ₇				C ₃ H ₆	C ₄	C ₅₊
4.4	10.8	40.0	16.2	11.6	71.4	22.0	6.5
4.4	10.8	80.0	17.3	11.3	65.5	12.3	22.2
4.4	10.8	120.0	11.0	9.0	81.9	11.7	6.5
4.9	5.1	40.0	12.5	9.2	73.6	21.6	4.8
4.9	5.1	80.0	16.4	11.6	70.8	17.2	12.1
4.9	5.1	150.0	10.9	9.5	87.1	12.9	0.0
8.0	12.4	80.0	14.5	9.6	66.1	23.2	10.7

венным содержанием алканов C_{15} – C_{18} и отсутствием в составе ароматических углеводородов, соединений серы, азота, тяжелых металлов.

В качестве катализаторов гидродеоксигенации до недавнего времени активно рассматривались промышленные $Co(Ni)$ – Mo – S -системы гидроочистки. Однако для обеспечения стабильной работы этих систем необходимо специально вводить в реакционную среду сернистые соединения, что существенно снижает преимущества получения биодизельного топлива. В этой связи актуальной становится разработка несulfидных катализаторов гидродеоксигенации, прежде всего на основе нанесенных металлов VIII группы и углеродных или оксидных носителей различной природы. Традиционные системы гидрирования типа Pt , Pd , Ni/Al_2O_3 не эффективны в качестве катализаторов гидродеоксигенации.

Проведенные нами сравнительные испытания Pt -содержащих катализаторов, полученных на основе алюмооксидного и алюмоборатного носителей, в процессе гидродеоксигенации подсолнечного масла показали преимущества использования системы $Pt/V_2O_3-Al_2O_3$, связанные, по-видимому, с более выраженной бифункциональностью ее свойств.

Закрепление платины осуществлялось пропиткой носителей $\gamma-Al_2O_3$ и $V_2O_3-Al_2O_3$ (20 мас. % V_2O_3) раствором H_2PtCl_6 с последующими стадиями сушки, прокаливания на воздухе и восстановления в токе водорода при 500 °С. Содержание платины в катализаторах составляло 0,5 мас. %. Каталитические испытания проводились на проточной установке в атмосфере водорода при температуре 350 °С, давлении 4 МПа, массовой скорости подачи сырья 1 ч⁻¹. В качестве сырья использовалось рафинированное подсолнечное масло. Продолжительность одного испытания составляла 5 ч.

В течение всего времени испытания образец системы $Pt/V_2O_3-Al_2O_3$ обеспечивал полную гидродеоксигенацию подсолнечного масла с выходом жидких продуктов 78,6 мас. %, состоящих из алканов, изоалканов, нафтенов и воды. Доля дизельной фракции (пределы кипения 200–350 °С) в органической части жидких продуктов достигает 98 мас. %, в состав которой входят почти исключительно n -алканы C_{15} – C_{18} (табл. 4). Высокая массовая

ТАБЛИЦА 4

Углеводородный состав дизельной фракции, образующейся в результате гидродеоксигенации подсолнечного масла на катализаторе $Pt/V_2O_3-Al_2O_3$

Компонент	Массовая доля, %
$n-C_{12}$	0,03
$n-C_{13}$	0,07
$n-C_{14}$	0,08
$n-C_{15}$	4,13
$n-C_{16}$	3,07
$n-C_{17}$	51,52
$n-C_{18}$	38,28
$n-C_{19}$	0,69
$n-C_{20}$	0,30
Другие	1,83
Всего	100,00

доля n -октадекана (38,28 мас. %) указывает на протекание в значительной степени, наряду с реакциями декарбонилирования/декарбокислирования, и “восстановления” карбоновых кислот, образующихся при распаде молекул триглицеридов, до нормальных алканов, включающего кислотно-контролируемую стадию дегидратации молекул насыщенных спиртов.

В отличие от этого катализатор $Pt/\gamma-Al_2O_3$ уже после 1 ч работы характеризуется наличием кислородсодержащих соединений (насыщенные карбоновые кислоты C_{16} – C_{18} и насыщенные спирты C_{18}) в жидких продуктах гидродеоксигенации, а также образованием воды лишь в следовых количествах. Очевидно, что превращения по направлению “восстановления” карбоновых кислот в этом случае не являются полными, скорее всего, по причине более низкого уровня по сравнению с системой $V_2O_3-Al_2O_3$ кислотных свойств $\gamma-Al_2O_3$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оксид алюминия, модифицированный добавками минеральных кислот, в том числе и ортоборной, традиционно служит основой катализаторов для таких базовых процессов нефтепереработки, как риформинг и гидроочистка. Возможности простого синтеза и широкого варьирования кислотных и структурных свойств, их доступность предопределя-

ют активное использование анионмодифицированных оксидов металлов и в будущем, даже несмотря на заметные успехи, связанные с развитием промышленного применения цеолитных катализаторов. Хотелось бы надеяться, что результаты, представленные в данной работе, могут служить подтверждением перспективности применения оксидных систем, в частности боратсодержащих, не только в традиционных процессах переработки углеводородов, но и для новых технологий нефтехимического синтеза, газохимии и получения моторных топлив.

Авторы выражают благодарность Г. Г. Савельевой, Н. В. Антоничевой, Е. Н. Кудря, М. В. Тренихину, В. И. Зайковскому за помощь в выполнении экспериментальной части работы.

Работа частично выполнена при поддержке РФФИ (грант 07-03-00271-а) и Программы фундаментальных исследований РАН № 19 (проект 19.12).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Лавренов А. В., Басова И. А., Казаков М. О., Финевич В. П., Бельская О. Б., Булучевский Е. А., Дуплякин В. К. // Рос. хим. журн. 2007. Т. LI, № 4. С. 75.
- 2 Tsai M. C., Chen Y. M. // Catal. Lett. 1990. Vol. 6 P. 225.
- 3 Ламберов А. А., Ситникова Е. Ю., Гильманов Р. Р., Сидоров Н. А. // Катализ в пром-сти. 2010. № 3. С. 55.
- 4 Sibeijn M., Veen J. A. R. van, Blik A., Moulijn J. A. // J. Catal. 1994. Vol. 145. P. 416.
- 5 Фионов А. В., Харланов А. Н., Лунина Е. В. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70, № 6. С. 1027.
- 6 Samoilova R. I., Dikanov S. A., Fionov A. V., Tyryshkin A. M., Lunina E. V., Bowman M. K. // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100. P. 17621.
- 7 Козорезов Ю. И. Алкилирование на гетерогенизированных кислотах. Краснодар: Изд-во Кубан. гос. технол. ун-та, 1996.
- 8 Lin C., Chen Y.-W. // Catal. Lett. 1993. Vol. 19. P. 99.
- 9 Farias A. M. D. de, Esteves A. M. L., Ziarelli F., Caldarelli S., Fraga M. A., Appel L. G. // Appl. Surf. Sci. 2004. Vol. 227. P. 132.
- 10 Sato S., Kuroki M., Sodesawa T., Nozaki F., Maciel G. E. // J. Mol. Catal. A: Chem. 1995. Vol. 104. P. 171.
- 11 Bautista F. M., Campelo J. M., Garcia A., Luna D., Marinas J. M., Moreno M. C., Romero A. A. // Appl. Catal. A: Gen. 1998. Vol. 170. P. 159.
- 12 Kirzensztejn P., Przekop R., Tolicska A., Maćkowska E. // Chem. Papers. 2009. Vol. 63, No. 2. P. 226.
- 13 Лавренов А. В., Дуплякин В. К. // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50, № 2. С. 249.
- 14 Torres-Mancera P., Ramirez J., Cuevas R., Gutierrez-Alejandre A., Murrieta F., Luna R. // Catal. Today. 2005. Vol. 107–108. P. 551.
- 15 Ferdous D., Dalai A. K., Adjaye J. // Ind. Eng. Chem. Res. 2006. Vol. 45. P. 544.
- 16 Giraldo S. A., Centeno A. // Catal. Today. 2008. Vol. 133–135. P. 255.
- 17 Котов С. В., Моисеев И. К., Шабанова А. В. // Нефтехимия. 2003. Т. 43, № 5. С. 323.
- 18 Suzuki S., Sasaki T., Kojima T., Yamamura M., Yoshinari T. // Energy & Fuels. 1996. Vol. 10. P. 531.
- 19 Sohn J. R., Kwon S. H., Shin D. C. // Appl. Catal. A: Gen. 2007. Vol. 317. P. 216.
- 20 Лавренов А. В., Булучевский Е. А., Моисеенко М. А., Дроздов В. А., Арбузов А. Б., Гуляева Т. И., Лихолобов В. А., Дуплякин В. К. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51, № 3. С. 423.
- 21 Макарян И. А., Савченко В. И. // Альтернативная энергетика и экология. 2009. № 10. С. 99.
- 22 Holmgren J., Gosling C., Marinangell G., Marker T., Faraci G., Perego C. // Нефтегазовые технологии. 2008. № 1. С. 78.