

## КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ СМЕСИ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ И РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА В ПРИСУТСТВИИ ДОБАВКИ СМЕШАННОГО Mg–Al ОКСИДА РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

© П. В. Липин, О. В. Потапенко, Т. П. Сорокина, В. П. Доронин

Центр новых химических технологий ИК СО РАН,  
644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, д. 54  
E-mail: lipin@ihcp.ru

Поступила в Редакцию 20 марта 2019 г.  
После доработки 6 мая 2019 г.  
Принята к публикации 3 июля 2019 г.

*Исследовано влияние смешанных Mg–Al оксидов в составе катализаторов на распределение целевых продуктов крекинга смеси вакуумного газойля с подсолнечным маслом. Установлено, что, изменяя мольное отношение магния к алюминию в смешанных оксидах, можно контролировать протекание процесса деоксигенации кислородсодержащих соединений. Для образцов катализаторов, содержащих смешанные оксиды с высокими значениями мольного соотношения Mg:Al, в составе неорганических продуктов возрастает содержание диоксида углерода, что свидетельствует о повышенной активности реакции декарбоксилирования. Кроме того, результаты каталитических испытаний показывают, что наиболее высокие значения конверсии и выхода бензиновой фракции наблюдаются для образцов катализаторов, содержащих смешанные оксиды с низкими значениями мольного соотношения магния и алюминия — 0.32:1 и 0.49:1. При этом для данных образцов отмечается высокая активность протекания реакций переноса водорода, что ведет к снижению выхода легких олефинов. Таким образом, чтобы получить повышенный выход олефинов C<sub>3</sub> и C<sub>4</sub>, в состав катализаторов целесообразно включать смешанные оксиды с повышенным содержанием магния — соотношение Mg:Al = 1.90:1 и выше.*

Ключевые слова: смешанный оксид; каталитический крекинг; растительное масло; реакции переноса водорода

DOI: 10.1134/S0044461819100086

Каталитический крекинг является одним из основных процессов современного нефтеперерабатывающего комплекса. Одно из преимуществ данного процесса состоит в том, что, варьируя состав катализатора крекинга, можно добиться существенного изменения состава целевых продуктов в зависимости от конъюнктуры рынка. В связи с этим постоянно ведутся исследования по совершенствованию катализаторов крекинга, чтобы получить принципиально новые свойства. К таким направлениям можно отнести повышение активности и термо-

табильности цеолита Y за счет ультрастабилизации [1], модифицирование цеолитного компонента и матрицы катализатора крекинга для увеличения их азотоустойчивости [2], модифицирование цеолитов фосфором с целью увеличения отбора легких олефинов [3] и др.

Одними из возможных новых компонентов катализаторов крекинга являются смешанные Mg–Al оксиды. Такие системы могут использоваться в процессе крекинга для нейтрализации оксидов SO<sub>x</sub> и NO<sub>x</sub>, образующихся при регенерации катализаторов

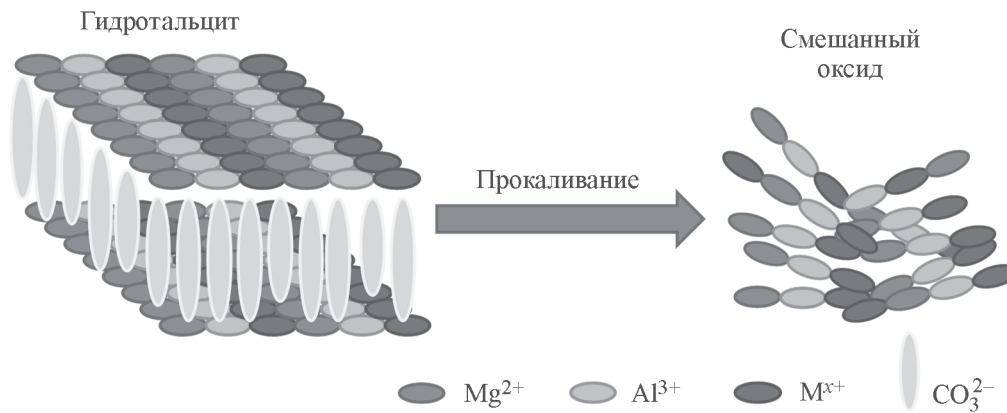
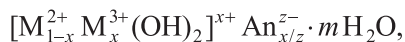


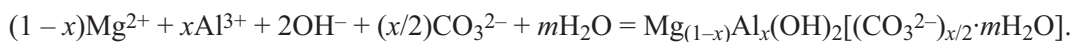
Рис. 1. Схема получения смешанного оксида после термической обработки гидротальцита [9].

[4–8]. Смешанные оксиды получают в результате прокаливания гидротальцитов (рис. 1) [9], которые представляют большой класс минеральных и синтетических материалов с общей формулой



где  $M^{2+}$ :  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и др.;  $M^{3+}$ :  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$  и др.; An:  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  и др.

Структура данных материалов состоит из бруситоподобных слоев [по названию минерала брусита  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , в котором каждый ион магния окружен шестью гидроксильными анионами] [10, 11]. В структуре гидротальцитов ионы металлов  $M^{2+}$  расположены в центре октаэдров, образованных гидроксильными группами, а октаэдры формируют бруситоподобные слои. Изоморфное замещение двухзарядных катионов трехзарядными приводит к возникновению избыточного положительного заряда,



В настоящее время большое внимание уделяется получению моторных топлив и нефтехимической продукции из различных возобновляемых природных источников, в частности растительных масел. Это позволит, во-первых, утилизировать большое количество биомассы, образующейся от других процессов жизнедеятельности человека, а во-вторых, затормозить истощение углеводородного сырья. Одним из возможных способов переработки данного растительного сырья является его превращение в условиях каталитического крекинга. Однако перерабатывать растительные масла в чистом виде нецелесообразно. Во-первых, они представляют пищевую ценность, а во-вторых, стоимость их производства превосходит стоимость сырой нефти. В связи с этим многие исследова-

тели изучают возможность совместного превращения нефтяных фракций с растительными маслами в условиях каталитического крекинга [14–19].

Большое значение имеет жирнокислотный состав используемого растительного масла. Так, в работе [20] авторы показали, что относительно большее число двойных связей в триглицеридах растительного масла способствовало образованию ароматических углеводородов. Это обусловлено тем, что в процессе крекинга реакции ароматизации конкурируют по скорости с реакциями крекинга. Кроме того, особое значение имеет соотношение растительной и нефтяной составляющих в смесевом сырье. В работе [16] исследовались закономерности крекинга вакуумного газойля совместно с подсолнечным маслом в

который компенсируется анионами в межслоевом пространстве. Там же находятся молекулы воды, стабилизирующие структуру гидротальцитов. Данная межслоевая структура является легко перестраиваемой из-за широкого выбора анионов (в тексте нет ссылки на рис. 1).

Возможны два варианта упаковки гидротальцитоподобных слоев: ромбоэдрическая и гексагональная [12]. Природный минерал гидротальцит, а также большинство синтезируемых гидротальцитоподобных соединений имеют ромбоэдрическую упаковку [10].

Наиболее распространенным способом синтеза гидротальцитов является метод соосаждения [13]. Механизм соосаждения заключается в конденсации гексааквакомплексов металлов в растворе с образованием бруситоподобных слоев с равномерным распределением как катионов металлов, так и сольватированных межслоевых анионов:

интервале 0–100 мас%. Результаты каталитических испытаний показали, что оптимальное содержание растительного масла в смеси составляет 3–10 мас%. Дальнейшее увеличение концентрации масла в крекируемом смесевом сырье приводит к закоксовыванию катализатора и его дезактивации.

При привлечении растительных масел в качестве компонента сырья каталитического крекинга необходимо учитывать специфику строения растительных масел. Так, в условиях крекинга в результате термического разложения исходные триглицериды масла превращаются в различные кислородсодержащие соединения, преимущественно одноосновные жирные кислоты. Далее полученные продукты вовлекаются либо в реакцию декарбоксилирования, либо в реакцию декарбонилирования. Реакция декарбоксилирования является предпочтительной, так как в результате ее протекания образуется диоксид углерода, который в отличие от монооксида углерода не представляет угрозы для окружающей среды. В связи с этим возникает необходимость в процессе крекинга растительных масел контролировать направление протекания процесса деоксигенации. Из литературных данных [21] известно, что соединения, обладающие слабоосновными свойствами, могут катализировать реакцию декарбоксилирования. Таким требованиям соответствуют смешанные Mg–Al оксиды. В результате введение в состав катализатора крекинга смешанных оксидов позволит контролировать протекание процесса деоксигенации образующихся кислородсодержащих соединений. Кроме того, снижение общей кислотности катализатора крекинга способствует снижению активности протекания реакций переноса водорода, что позволит в свою очередь увеличить в процессе крекинга отбор легких олефинов — ценного сырья для нефтехимии.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния смешанных оксидов в составе катализатора на распределение продуктов совместных превращений вакуумного газойля с растительным маслом в условиях крекинга.

### Экспериментальная часть

*Приготовление смешанных оксидов и катализаторов.* Растворы металлов готовили из азотнокислых солей магния и алюминия, взятых в определенных мольных соотношениях до получения общей концентрации по металлам 1.0–1.5 моль·л<sup>-1</sup>. В качестве осадителей использовалась смесь растворов NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Осаждение проводилось путем смешения растворов металлов и осадителя при температуре 60–80°C и постоянном значении pH 8–9. После осаждения суспензия подвергалась старению в течение 24 ч. Затем полученную суспензию фильтровали в вакууме и промывали дистиллированной водой для отмывки маточного раствора (главным образом от катионов Na<sup>+</sup>). Полученные осадки использовали в качестве компонента матрицы катализатора крекинга, вводимого на стадии приготовления суспензии. Для исследования физико-химических свойств полученных образцов проводили сушку при 100°C в течение 12 ч, ступенчатую прокалику при 450 и 750°C и обработку в среде 100%-ного водяного пара при 760°C в течение 5 ч.

Для исследования влияния смешанного оксида на выходы целевых продуктов крекинга по методике [22] были приготовлены катализаторы, которые содержали ультрастабильный цеолит Y в катион-декационированной форме (АО «Газпромнефть-ОМПЗ», c<sub>Na<sub>2</sub>O</sub> = 0.85 мас%) и матрицу. В качестве компонентов матрицы использовались аморфный алюмосиликат [Al–Si (АО «Газпромнефть-ОМПЗ»),

**Таблица 1**  
Компонентный состав катализаторов

№ катализатора	Цеолит Y, мас%	Матрица, мас%			
		Al–Si	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MM	Mg–Al
1 (Mg:Al = 4.30:1)	18.0	32.0	20.0	20.0	10.0
2 (Mg:Al = 2.58:1)					
3 (Mg:Al = 1.90:1)					
4 (Mg:Al = 0.49:1)					
5 (Mg:Al = 0.32:1)					
Образец сравнения	18.0	40.0	20.0	22.0	—

$c_{\text{Na}_2\text{O}} = 0.09 \text{ мас\%}$ ,  $c_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 10.80 \text{ мас\%}$ ], оксид алюминия [ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (АО «Газпромнефть-ОНПЗ»)], бентонитовая глина — монтмориллонит Са-формы [ММ (Таганское месторождение)] и смешанный Mg–Al оксид (Mg–Al) с различным мольным отношением магния к алюминию. В качестве образца сравнения был приготовлен катализатор, не содержащий смешанного оксида. В табл. 1 приведен компонентный состав приготовленных образцов катализаторов.

*Методы исследования свойств образцов смешанных оксидов.* Температурно-программируемую десорбцию (ТПД) аммиака проводили на прецизионном хемосорбционном анализаторе AutoChem-2920 Micromeritics в интервале температур 100–600°C со скоростью нагрева измерительной ячейки с образцом 10 град·мин<sup>-1</sup>. Скорость потока через реактор с образцом составляла 30 см<sup>3</sup> (STP)/мин.

Удельную площадь поверхности определяли из анализа изотерм адсорбции–десорбции азота при 77.4 К, измеренных на объемной вакуумной статической установке ASAP-2020 фирмы Micromeritics. Перед проведением адсорбционных измерений все образцы вакуумировали при 300°C в течение 12 ч.

Фазовый состав смешанных Mg–Al оксидов определяли при помощи рентгенофазового анализа, который был выполнен на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении с  $\beta$ -фильтром при ускоряющем напряжении 35 кВ и токе 15 мА.

Отношение магния к алюминию в приготовленных смешанных оксидах корректировали путем растворения добавок в минеральных кислотах с последующим анализом получаемых растворов методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе AA-6300 фирмы Shimadzu.

*Каталитические испытания.* В качестве сырья в работе использована смесь гидроочищенного вакуумного газойля и подсолнечного масла, характеристики которых приведены в работе [19]. Соотношение

нефтяного и растительного компонентов в модельной смеси составляло 90/10 мас%/мас% соответственно.

Все образцы катализаторов были подвергнуты предварительной гидротермальной обработке при температуре 760°C в течение 5 ч в среде 100%-ного водяного пара.

Каталитические испытания проводили на лабораторной установке проточного типа, соответствующей стандарту ASTM D 3907, с неподвижным слоем катализатора (5 г) при температуре 450°C и весовой скорости подачи сырья 30 ч<sup>-1</sup>. Сырье дозировалось в течение 30 с.

Состав газообразных продуктов крекинга определяли хроматографически на приборе Кристаллюкс-4000M, оборудованном капиллярной колонкой HP-Al/S (50 м × 0.537 мм × 15.00 мкм, неподвижная фаза HP-Al/S) и пламенно-ионизационным детектором для определения состава углеводородных газов ( $\text{C}_1$ – $\text{C}_{5+}$ ); стальной насадочной колонкой (3 м × 2 мм, адсорбент NaX фракции 80/100 меш) и детектором по теплопроводности для определения содержания CO, CO<sub>2</sub> и продувочного газа N<sub>2</sub>.

Количественный анализ жидких продуктов крекинга проводили в соответствии с методикой ASTM D 2887 (метод имитированной дистилляции) на газовом хроматографе Хроматэк-Кристалл 5000.2 с капиллярной колонкой МХТ-2887 и пламенно-ионизационным детектором. К бензиновой фракции при крекинге гидроочищенного вакуумного газойля относили все жидкие углеводороды с температурой кипения менее 216°C.

Количество образующейся при крекинге воды определяли из спектров ЯМР <sup>1</sup>H по соотношению сигналов, соответствующих ацетону и воде. Ацетон вводился в смесь в известном количестве для гомогенизации получаемых жидких продуктов. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H записаны на ЯМР-спектрометре Advance-400 фирмы Bruker.

Таблица 2

Характеристики приготовленных смешанных Mg–Al оксидов

№ оксида (мольное соотношение Mg:Al)	Удельная площадь поверхности, м <sup>2</sup> ·г <sup>-1</sup>	Количество десорбированного аммиака, мкмоль·м <sup>-2</sup>	Фазовый состав
1 (4.30:1)	214	0.60	MgO
2 (2.58:1)	155	0.68	MgO, MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
3 (1.90:1)	177	0.76	MgO, MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
4 (0.49:1)	136	0.94	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
5 (0.32:1)	133	0.94	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Содержание коксовых отложений на катализаторе определяли по убыли массы образца после его прокаливании при 550°C.

### Обсуждение результатов

*Характеристики приготовленных смешанных Mg–Al оксидов.* При увеличении содержания алюминия в смешанном оксиде, т. е. при уменьшении соотношения Mg:Al наблюдается усиление кислотных свойств смешанных оксидов (табл. 2). Это связано с изменением фазового состава, а именно с выходом оксида алюминия в свободную фазу.

Ранее в работе [23], используя данные ЯМР, авторы показали, что с уменьшением мольного отношения магния к алюминию в смешанном оксиде доля тетраэдрически координированных катионов алюминия увеличивается. Полученные результаты согласовались с фазовым составом образцов. Так, для образцов с преобладанием магния смешанный Mg–Al оксид имеет структуру MgO, практически все катионы алюминия октаэдрически координированы. Повышение содержания алюминия ведет к образованию фаз, соответствующих шпинельной структуре и  $\gamma$ -оксиду алюминия.

*Совместный крекинг вакуумного газойля и подсолнечного масла на катализаторах, содержащих Mg–Al оксиды.* Результаты каталитических испытаний показывают, что введение в состав катализатора крекинга смешанного оксида ведет к снижению конверсии смесового сырья (рис. 2). Это связано с тем, что введение Mg–Al оксида в состав катализатора происходит в первую очередь за счет аморфного алюмосиликата, обладающего рядом особенностей, которые делают его важной составляющей современных катализаторов крекинга. Во-первых, обладая высокой

катионообменной емкостью, он способствует сохранению кристаллической структуры цеолита за счет перераспределения катионов натрия между цеолитом и аморфным алюмосиликатом при гидротермальных обработках [24]. Во-вторых, аморфный алюмосиликат обладает как льюисовской, так и бренстедовской кислотностью [25], поэтому способен катализировать реакции крекинга и вторичные реакции различного типа углеводородов [26]. Таким образом, аморфный алюмосиликат обеспечивает протекание первичного крекинга больших молекул исходного сырья крекинга. При этом, как видно из рис. 2, конверсия смесового сырья зависит от мольного отношения магния к алюминию в смешанном оксиде. Так, для образцов катализаторов, содержащих смешанные оксиды с соотношениями Mg:Al, равными 0.32:1 и 0.49:1, значения конверсии составляют 82.4 и 82.3 мас% соответственно против 85.0 мас% для образца сравнения. При повышении мольного соотношения значения конверсии смесового сырья снижаются, и минимальное значение, составляющее 73.5 мас%, наблюдается для образца с наиболее высоким соотношением Mg:Al — 4.30:1. Такие изменения в значениях конверсии смесового сырья обусловлены изменениями фазового состава при повышении мольного отношения магния к алюминию в смешанных оксидах, а следовательно, и изменениями их кислотных свойств. Так, смешанный оксид с максимальным содержанием магния имеет структуру MgO. Данный образец имеет минимальную концентрацию кислотных центров. При этом практически все катионы алюминия октаэдрически координированы, а согласно литературным данным [27] катион алюминия является менее сильной кислотой Льюиса в октаэдрической координации, чем в тетраэдрической.

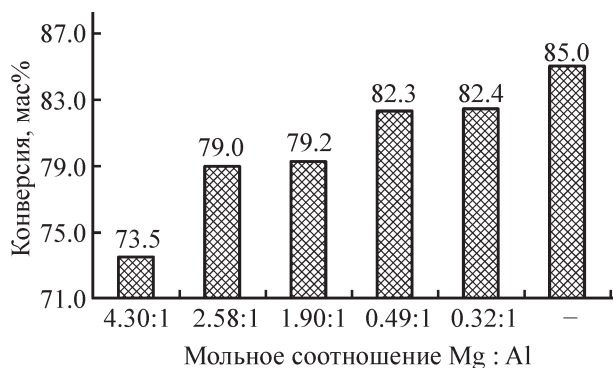


Рис. 2. Значения конверсии при крекинге смеси гидроочищенного вакуумного газойля (90 мас%) и подсолнечного масла (10 мас%).



Рис. 3. Выход бензина при крекинге смеси гидроочищенного вакуумного газойля (90 мас%) и подсолнечного масла (10 мас%).

Одновременно со снижением конверсии наблюдается понижение выхода бензиновой фракции с ростом мольного отношения магния к алюминию в смешанных оксидах (рис. 3). При этом все образцы катализаторов, содержащих смешанные оксиды, имеют более низкий выход бензина по сравнению с образцом сравнения. Так, наиболее сильное уменьшение выхода бензиновой фракции отмечается для образца с наиболее высоким соотношением Mg:Al (4.30:1) — на 13.8 отн%, а минимальное изменение — для образца с соотношением 0.49:1 — на 7.5 отн%.

Согласно литературным данным [28, 29] начальной стадией превращения растительных масел в условиях крекинга является термическое разложение триглицеридов масла с образованием различных кислородсодержащих соединений, преимущественно одноосновных жирных кислот. Далее полученные продукты вовлекаются либо в реакцию декарбонирования с образованием CO<sub>2</sub> и парафинов, либо в реакцию декарбонилирования с образованием CO, H<sub>2</sub>O и олефинов [30, 31]. Таким образом, по количественному распределению неорганических продуктов можно судить о том, какая из двух реакций деоксигенации преобладает при крекинге смесового сырья на катализаторах, содержащих смешанные Mg–Al оксиды.

На рис. 4 приведены данные о распределении неорганических продуктов при превращении смесового сырья. С повышением мольного отношения магния к алюминию усиливается вклад реакции декарбонирования, о чем свидетельствует повышение содержания в продуктах диоксида углерода. Вероятно, это обусловлено изменениями в фазовом составе смешанных Mg–Al оксидов. Так, согласно данным рентгенофазового анализа в смешанных оксидах с мольным соотношением 1.90:1 и выше в составе на-

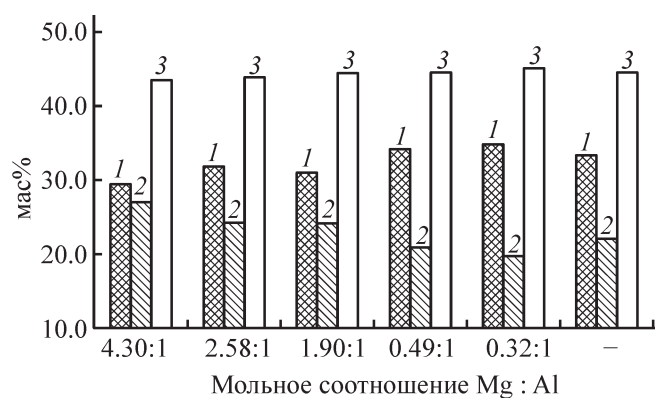


Рис. 4. Распределение неорганических продуктов: CO (1), CO<sub>2</sub> (2), H<sub>2</sub>O (3).

чинает преобладать оксид магния, что в свою очередь ведет к усилению основных свойств. Эти результаты согласуются с литературными данными [32], где было показано, что слабые основания и, в частности, гидротальциты с высоким содержанием MgO [21] катализируют реакцию декарбонирования. Таким образом, варьируя мольное соотношение Mg:Al в смешанных оксидах, можно контролировать направление протекания процесса деоксигенации образующихся кислородсодержащих соединений.

Анализ состава углеводородных газов показывает, что введение в состав смешанных Mg–Al оксидов практически не влияет на выход сухого газа. На рис. 5 представлены данные об изменении суммарного выхода пропан-пропиленовой (ППФ) и бутан-бутиленовой фракций (ББФ). Как видно из приведенных данных, суммарные выходы ППФ и ББФ для образцов с соотношением магния и алюминия от 0.49:1 до 2.58:1 сопоставимы со значением для образца сравнения. Однако при минимальном содержании алюминия в смешанном оксиде (Mg:Al = 4.30:1) отмечается наиболее низкий суммарный выход пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракций — 16.4 против 18.9 мас% для образца сравнения, т. е. наблюдается снижение на 13.2 отн%. При этом для образца с максимальным содержанием алюминия в смешанном Mg–Al оксиде, напротив, отмечается повышение выхода данных фракций на 6.3 отн%.

Результаты каталитических испытаний показывают, что введение в состав катализатора смешанного Mg–Al оксида способствует увеличению выхода олефинов C<sub>3</sub> и C<sub>4</sub> (рис. 6). Так, выход олефинов при превращении смесового сырья на образце сравнения составляет 5.3 мас%. Для образцов катализато-

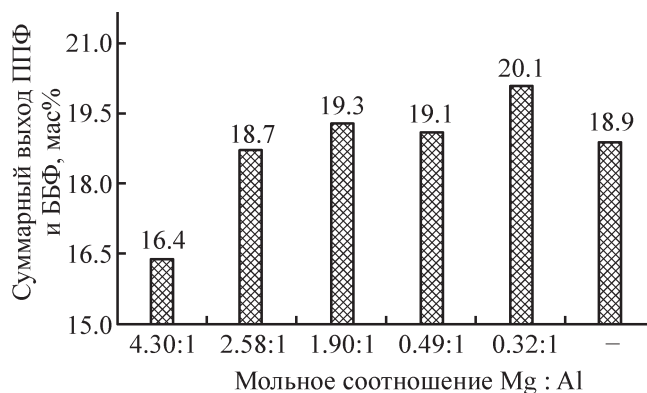


Рис. 5. Суммарный выход пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракций при крекинге смеси гидроочищенного вакуумного газойля (90 мас%) и подсолнечного масла (10 мас%).

**Таблица 3**  
Состав пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракций

Образец катализатора	Образец № 1	Образец № 2	Образец № 3	Образец № 4	Образец № 5	Образец сравнения
	содержание, %, при мольном соотношении Mg:Al в смешанном оксиде					
	4.30:1	2.58:1	1.90:1	0.49:1	0.32:1	—
$C_3=/C_{ум}C_3$	64.6	59.8	63.2	51.5	56.9	52.1
$iC_4/C_{ум}C_4$	56.2	60.5	59.6	62.9	62.1	64.2
$iC_4=/C_{ум}C_4=$	19.8	13.3	13.1	10.5	11.2	9.5
$C_{ум}C_4=/C_{ум}C_4$	28.9	22.9	24.5	17.7	20.5	16.8

ров, содержащих смешанные оксиды, выходы непредельных углеводородов  $C_3$  и  $C_4$  варьируются от 5.5 до 7.2 мас%. Кроме того, как видно из данных табл. 3, для данных образцов отмечается увеличение

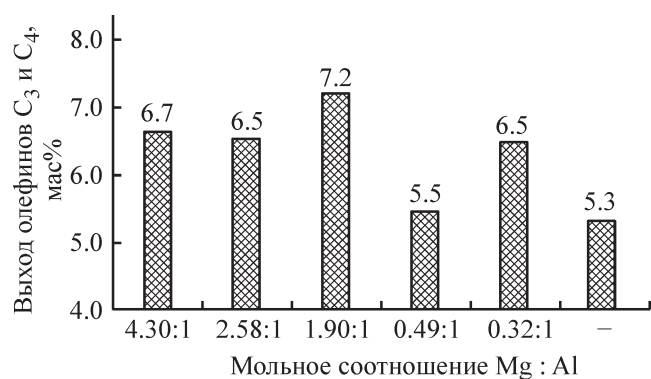


Рис. 6. Выход олефинов  $C_3$  и  $C_4$  при крекинге смеси гидроочищенного вакуумного газойля (90 мас%) и подсолнечного масла (10 мас%).

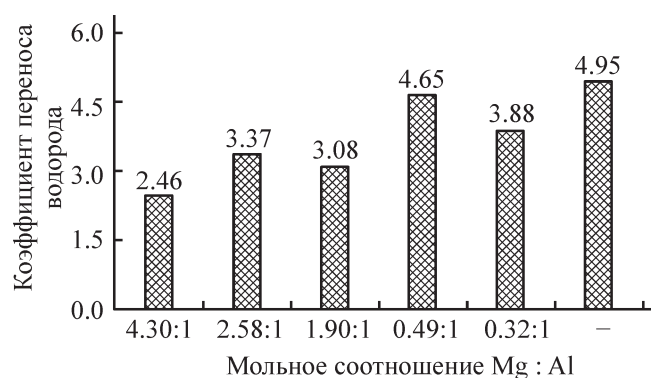


Рис. 7. Значения коэффициента переноса водорода для различных биеолитных катализаторов при крекинге смеси гидроочищенного вакуумного газойля (90 мас%) и подсолнечного масла (10 мас%).

содержания олефинов в пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракциях по сравнению с образцом сравнения. В результате даже образец с мольным соотношением магния и алюминия 4.30:1, отличающийся наиболее низким суммарным выходом ППФ и ББФ, имеет суммарный выход пропилена и бутиленов на 26.4 отн% больше, чем у образца сравнения.

Такие изменения содержания олефинов в пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракциях связаны с изменениями кислотных свойств смешанных оксидов. Как отмечалось выше, со снижением содержания алюминия в смешанном оксиде, т. е. при повышении отношения магния к алюминию, наблюдается ослабление кислотных характеристик смешанных оксидов, а следовательно, и снижение кислотности образцов катализаторов. На рис. 7 приведены значения коэффициента переноса водорода для всех катализаторов. Так, чем выше значения данного показателя, тем выше активность действия реакций переноса водорода и, следовательно, ниже выход легких олефинов. Изменение в кислотных свойствах смешанных Mg–Al оксидов ведет к существенному снижению данного показателя. Наименьшее значение коэффициента переноса водорода наблюдается для образца, содержащего смешанный оксид с мольным соотношением магния и алюминия 4.30:1. Кроме того, необходимо отметить, что все образцы катализаторов, содержащие смешанные Mg–Al оксиды, имеют значения коэффициента переноса водорода ниже по сравнению с образцом сравнения.

## Выводы

При превращении растительных масел в условиях крекинга в результате термического разложения исходных триглицеридов образуются кислородсодержащие соединения с последующей их деоксигенацией.

Результаты каталитических превращений смесового сырья на катализаторах, содержащих смешанные Mg–Al оксиды, показывают, что, варьируя мольное отношение магния к алюминию, можно контролировать направление протекания процесса деоксигенации. Так, повышение мольного соотношения Mg:Al ведет к увеличению образования диоксида углерода, что свидетельствует об усилении вклада реакции декарбосилирования.

При крекинге смеси гидроочищенного вакуумного газойля с подсолнечным маслом введение в состав катализатора смешанного Mg–Al оксида ведет к снижению конверсии смесового сырья по сравнению с образцом катализатора, не содержащего смешанного оксида. Наименьшие снижения конверсии наблюдаются для образцов, содержащих смешанные оксиды с минимальными значениями мольного соотношения Mg:Al 0.32:1 и 0.49:1, — на 3.1 и 3.2 отн% соответственно. Аналогичные закономерности наблюдаются и для выхода бензиновой фракции. При этом включение Mg–Al оксида в состав катализатора способствует повышению образования олефинов C<sub>3</sub> и C<sub>4</sub>, что связано со снижением активности протекания реакций переноса водорода. При этом чем выше значение мольного отношения магния к алюминию в смешанном оксиде, тем ниже значения коэффициента переноса водорода, а следовательно, выше выход легких олефинов.

#### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы по направлению V.47, проект № V.47.1.3 (номер государственной регистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117021450099-9).

#### Конфликт интересов

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

#### Информация об авторах

Липин Петр Владимирович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3337-6827>;

Потапенко Олег Валерьевич, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2755-7998>;

Сорокина Татьяна Павловна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1709-423X>;

Доронин Владимир Павлович, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2565-8223>.

#### Список литературы

- [1] Доронин В. П., Сорокина Т. П., Потапенко О. В., Липин П. В., Дмитриев К. И., Короткова Н. В., Гурьевских С. Ю. Возможности современной технологии производства катализаторов крекинга на АО «Газпромнефть-ОНПЗ» // Катализ в промышленности. 2016. Т. 16. № 6. С. 71–76. DOI: 10.18412/1816-0387-2016-6-71-76
- [2] Бобкова Т. В., Потапенко О. В., Сорокина Т. П., Доронин В. П. Основные подходы к созданию азотоустойчивых катализаторов крекинга // ЖПХ. 2017. Т. 90. № 12. С. 1567–1574 [Bobkova T. V., Potapenko O. V., Sorokina T. P., Doronin V. P. Main approaches to creating nitrogen-resistant cracking catalysts // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 90. N 12. P. 1900–1907. DOI: 10.1134/S1070427217120023].
- [3] Доронин В. П., Липин П. В., Потапенко О. В., Высоцкий В. В., Гуляева Т. И., Сорокина Т. П. Модифицирование цеолита ZSM-5 для повышения выхода легких олефинов при крекинге сырья нефтяного и растительного происхождения // Катализ в промышленности. 2018. Т. 18. № 4. С. 31–40. DOI: 10.18412/1816-0387-2018-4-31-40 [Doronin V. P., Lipin P. V., Potapenko O. V., Vysotskii V. V., Gulyaeva T. I., Sorokina T. P. Modifying zeolite ZSM-5 to increase the yield of light olefins in cracking feedstocks of petroleum and vegetable origin // Catal. Ind. 2018. V. 10. N 4. P. 335–343. DOI: 10.1134/S2070050418040050].
- [4] Scherzer J. FCC catalysts with high-silica Y zeolites // Appl. Catal. 1991. V. 75. N 1. P. 1–32. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)83119-X](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)83119-X)
- [5] Corma A., Palomares A. E., Rey F., Márquez F. Simultaneous Catalytic Removal of SO<sub>x</sub> and NO<sub>x</sub> with Hydrotalcite-Derived Mixed Oxides Containing Copper, and Their Possibilities to Be Used in FCC Units // J. Catal. 1997. V. 170. N 1. P. 140–149. <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1750>
- [6] Palomares A. E., López-Nieto J. M., Lázaro F. J., López A., Corma A. Reactivity in the removal of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> on Co/Mg/Al mixed oxides derived from hydrotalcites // Appl. Catal. B: Environmental. 1999. V. 20. N 4. P. 257–266. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(98\)00121-0](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(98)00121-0)
- [7] Climent M. J., Corma A., Iborra S., Epping K., Veltz A. Increasing the basicity and catalytic activity of hydrotalcites by different synthesis procedures // J. Catal. 2004. V. 225. N 2. P. 316–326. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.04.027>



- [8] *Polato C. M. S., Henriques C. A., Rodrigues A. C. C., Monteiro J. L. F.* De-SOx additives based on mixed oxides derived from Mg,Al-hydrotalcite-like compounds containing Fe, Cu, Co or Cr // *Catal. Today*. 2008. V. 133–135. P. 534–550. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.12.046>
- [9] *Wang D., Zhang X., Cong X., Liu S., Zhou D.* Influence of Zr on the performance of Mg-Al catalysts via hydrotalcite-like precursors for the synthesis of glycerol carbonate from urea and glycerol // *Appl. Catal. A: General*. 2018. V. 555. P. 36–46. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.02.009>
- [10] *Костов И.* Минералогия: Пер. с болг. М.: Мир, 1971. С. 208–268.
- [11] *Cavani F., Trifiro F., Vaccari A.* Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications // *Catal. Today*. 1991. V. 11. N 2. P. 173–301. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)80068-K](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)80068-K)
- [12] *Layered double hydroxides / Eds X. Duan, D. G. Evans.* New York: Springer, 2006. Structure and bonding. V. 119. P. 1–87.
- [13] *Saber O., Tagaya H.* Preparation of new layered double hydroxide, Co-V LDH // *Rev. Advanced Mater. Sci.* 2005. V. 10. N 1. P. 59–63.
- [14] *Melero J. A., Clavero M. M., Calleja G., García A., Miravalles R., Galindo T.* Production of biofuels via the catalytic cracking of mixtures of crude vegetable oils and nonedible animal fats with vacuum gas oil // *Energy Fuels*. 2010. V. 24. P. 707–717. <https://doi.org/10.1021/ef900914e>
- [15] *Bielansky P., Weinert A., Schönberger C., Reichhold A.* Catalytic conversion of vegetable oils in a continuous FCC pilot plant // *Fuel Processing Technol.* 2011. V. 92. N 12. P. 2305–2311. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.07.021>
- [16] *Doronin V. P., Potapenko O. V., Lipin P. V., Sorokina T. P.* Catalytic cracking of vegetable oils and vacuum gas oil // *Fuel*. 2013. V. 106. P. 757–765. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.11.027>
- [17] *Lovás P., Hudec P., Hadvinová M., Ház A.* Conversion of rapeseed oil via catalytic cracking: Effect of the ZSM-5 catalyst on the deoxygenation process // *Fuel Processing Technol.* 2015. V. 134. P. 223–230. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.01.038>
- [18] *Abbasov V., Mammadova T., Aliyeva N., Abbasov M., Movsumov N., Joshi A., Lvov Y., Abdullayev E.* Catalytic cracking of vegetable oils and vacuum gasoil with commercial high alumina zeolite and halloysite nanotubes for biofuel production // *Fuel*. 2016. V. 181. P. 55–63. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.04.088>
- [19] *Доронин В. П., Липин П. В., Потапенко О. В., Журавлев Я. Е., Сорокина Т. П.* Совместные превращения растительных масел с вакуумными газойлями в условиях каталитического крекинга // *Химия в интересах устойчив. развития*. 2017. Вып. 25. С. 385–392. DOI: 10.15372/khur20170404
- [20] *Dupain X., Costa D. J., Schaverien C. J., Makkee M., Moulijn J. A.* Cracking of a rapeseed vegetable oil under realistic FCC conditions // *Appl. Catal. B: Environmental*. 2007. V. 72. N 1–2. P. 44–61. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.10.005>
- [21] *Na J.-G., Yi B.E., Kim J. N., Yi K. B., Park S.-Y., Park J.-H., Kim J.-N., Ko C. H.* Hydrocarbon production from decarboxylation of fatty acid without hydrogen // *Catal. Today*. 2010. V. 156. N 1–2. P. 44–48. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.11.008>
- [22] Пат. РФ 2300420 (опубл. 2007). Способ приготовления микросферического катализатора для крекинга нефтяных фракций.
- [23] *Potapenko O. V., Doronin V. P., Sorokina T. P., Talsi V. P., Likhobolov V. A.* Transformations of thiophene compounds under catalytic cracking conditions // *Appl. Catal. B: Environmental*. 2012. V. 117–118. P. 177–184. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.01.014>
- [24] *Белая Л. А., Доронин В. П., Сорокина Т. П., Гуляева Т. И.* Термостабильность цеолитов Y и ZSM-5 в матрицах различного состава // *ЖПХ*. 2009. Т. 82. № 2. С. 243–249 [*Belaya L. A., Doronin V. P., Sorokina T. P., Gulyaeva T. I.* Thermal stability of zeolites y and ZSM-5 in matrices of various compositions // *Russ. J. Appl. Chem.* 2009. V. 82. N 2. P. 236–242. DOI: 10.1134/S1070427209020141].
- [25] *Basila M. R., Kantner T. R.* The nature of the acidic sites on silica—alumina. A reevaluation of the relative absorption coefficients of chemisorbed pyridine // *J. Phys. Chem.* 1966. V. 70. N 5. P. 1681–1682. <https://doi.org/10.1021/j100877a514>
- [26] *Доронин В. П., Сорокина Т. П.* Химический дизайн катализаторов крекинга // *Рос. хим. журн.* 2007. Т. LI. N 4. С. 23–28.
- [27] *Acidic sites on catalyst surfaces and their determination* // *Catal. Today*. 1989. V. 5. N 1. P. 1–120. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(89\)80034-3](https://doi.org/10.1016/0920-5861(89)80034-3)
- [28] *Katikaneni S. P. R., Adjaye J. D., Idem R. O., Bak-hshi N. N.* Catalytic conversion of canola oil over potassium-impregnated HZSM-5 catalysts: C2–C4 olefin production and model reaction studies // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996. V. 35. N 10. P. 3332–3346. <https://doi.org/10.1021/ie950740u>
- [29] *Maher K. D., Bressler D. C.* Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals // *Bioresource Technol.* 2007. V. 98. N 12. P. 2351–2368. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.10.025>

- [30] *Immer J. G., Kelly M. J., Lamb H. H.* Catalytic reaction pathways in liquid-phase deoxygenation of C18 free fatty acids // *Appl. Catal. A: General.* 2010. V. 375. N 1. P. 134–139. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.12.028>
- [31] *Bernas H., Eränen K., Simakova I., Leino A.-R., Kordas K., Myllyoja J., Maki-Arvela P., Salmi T., Murzin D. Yu.* Deoxygenation of dodecanoic acid under inert atmosphere // *Fuel.* 2010. V. 89. N 8. P. 2033–2039. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.11.006>
- [32] *Renz M.* Ketonization of carboxylic acids by decarboxylation: mechanism and scope // *Eur. J. Org. Chem.* 2005. V. 2005. N 6. P. 979–988. <https://doi.org/10.1002/ejoc.200400546>
-