

## ГИДРОПЕРЕРАБОТКА СМЕСИ ПРЯМОГОННОЙ ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ И РАПСОВОГО МАСЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СУЛЬФИДНОГО NiMo-КАТАЛИЗАТОРА НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩЕМ НОСИТЕЛЕ

© А. А. Порсин<sup>1</sup>, Е. Н. Власова<sup>1,2\*</sup>, А. Л. Нуждин<sup>1</sup>,  
П. В. Александров<sup>1,2</sup>, Г. А. Бухтиярова<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН,  
630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5

<sup>2</sup> Новосибирский национальный исследовательский государственный университет (НГУ),  
630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 2

\* E-mail: evgenia@catalysis.ru

Поступила в Редакцию 8 ноября 2019 г.

После доработки 8 ноября 2019 г.

Принята к публикации 8 ноября 2019 г.

*Изучено поведение сульфидного NiMo-катализатора на алюмооксидном носителе, содержащем в своем составе силикоалюмофосфат SAPO-11 (NiMo/SAP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), в процессе гидропереработки смеси прямогонной дизельной фракции (ПДФ) и рапсового масла (РМ) при давлении 5.0 МПа, объемной скорости 1.5 ч<sup>-1</sup>. Изучено влияние температуры на свойства продуктов, полученных при гидропереработке смеси 30 мас% РМ/70 мас% ПДФ в присутствии катализатора NiMo/SAP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и двухслойной каталитической системы, содержащей послойно загруженные сульфидные катализаторы Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiMo/SAP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Установлено, что в условиях эксперимента обеспечивается полное превращение кислородсодержащих соединений и снижение содержания серы до уровня менее 10 мг·кг<sup>-1</sup>. Увеличение температуры от 330 до 380°C приводит к увеличению конверсии алканов, образующихся в результате гидродеоксигенации рапсового масла, и к снижению температуры застывания продуктов гидропереработки примерно на 15°. Обсуждаются возможные причины различий в поведении изученных систем: в присутствии катализатора NiMo/SAP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> достигается более высокая конверсия C<sub>17</sub>, C<sub>18</sub> алканов, в то время как двухслойная Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + NiMo/SAP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> система обеспечивает более эффективное протекание реакций гидрирования ароматических углеводородов.*

Ключевые слова: гидропереработка; сульфидные катализаторы; прямогонная дизельная фракция; рапсовое масло; температура застывания

DOI: 10.1134/S0044461819130115

Снижение мировых запасов и ухудшение качества нефтяного сырья, увеличение спроса на экологически чистые моторные топлива и законодательное регулирование доли биокomпонентов в моторных топливах стимулируют разработку новых катализаторов и каталитических технологий для использования возобновляемого сырья в процессах получения дизельного топлива [1–6]. Одним из перспективных подходов является переработка триглицеридсодержащего сырья (растительных масел непищевого назначения и отходов переработки животных жиров,

отработанных пищевых масел, собранных в ресторанном бизнесе) в смеси с нефтяными фракциями на сульфидных катализаторах [4–6]. При таком подходе серосодержащие соединения нефти обеспечивают сохранение активного компонента в сульфидном состоянии, позволяя отказаться от использования дорогостоящих осерняющих агентов [7], а увеличение доли алканов в продуктах переработки приводит к уменьшению плотности и увеличению цетанового индекса [4–7]. Поведение сульфидных катализаторов в процессах получения низкосернистого дизельного

топлива из смеси прямогонной дизельной фракции с растительными маслами определяется их химическим составом. При использовании  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторов добавки рапсового [8], подсолнечного [9] или отработанного растительного масла [10] к нефтяным дизельным фракциям приводят к увеличению содержания серы в продуктах гидроочистки, в то время как гидрообессеривающая способность  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторов не снижается в присутствии кислородсодержащих соединений [8–11]. Как следствие  $\text{NiMo}$ -системы признаны более эффективными катализаторами для процессов совместной переработки нефтяного и возобновляемого сырья в низкосернистое дизельное топливо [9, 10].

Известно, что гидродеоксигенация (ГДО) триглицеридов в присутствии традиционных сульфидных  $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторов протекает по двум маршрутам: через гидрирование, с образованием в качестве побочного продукта воды и путем декарбонилирования/декарбоксилирования с образованием  $\text{CO}/\text{CO}_2$  [12–14]. Образование оксидов углерода приводит к уменьшению выхода продукта, накоплению оксидов углерода и метана (продукта гидрирования  $\text{CO}_x$ ) в циркулирующем газе и снижению парциального давления водорода, чистота которого является определяющим фактором в процессе получения низкосернистого дизельного топлива [15]. Катализаторы на основе  $\text{MoS}_2$ , не содержащие атомов  $\text{Ni}$  или  $\text{Co}$  в качестве промоторов, обеспечивают селективное превращение кислородсодержащих соединений по маршруту «прямой гидродеоксигенации», без образования оксидов углерода [12, 16–18]. Как следствие использование послойно загруженных  $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{CoMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторов при гидроочистке смеси нефтяных дистиллятов с рапсовым маслом позволило избежать образования оксидов углерода [11].

В результате ГДО растительных масел в присутствии традиционных сульфидных  $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторов образуются алканы  $\text{C}_{15}\text{--}\text{C}_{18}$ , которые характеризуются высокой температурой застывания и служат причиной ухудшения низкотемпературных свойств продуктов гидроочистки [1–6, 11, 19]. В ряде работ показано, что низкотемпературные свойства продуктов совместной переработки растительных масел и нефтяного сырья могут быть улучшены при использовании сульфидных  $\text{NiMo}$ - или  $\text{NiW}$ -катализаторов, приготовленных на носителях, содержащих аморфные алюмосиликаты [20, 21] или цеолит Бэта [22, 23] и проявляющих активность в реакциях гидрокрекинга или гидроизомеризации алканов. Известно, что нанесенные на SAPO-11 никельсодержащие катализаторы проявляют активность в ре-

акциях гидрокрекинга и гидроизомеризации  $\text{C}_{15}\text{--}\text{C}_{18}$  алканов [24], гидродеоксигенации пальмового масла [25, 26]. Недавно показана эффективность  $\text{NiMo}$  и  $\text{NiW}$  сульфидных катализаторов на композитном носителе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SAPO-11}$  в процессе переработки масла яatroфы в компоненты керосина и дизельного топлива [27], но поведение подобных систем в условиях получения низкосернистого дизельного топлива из смеси растительных масел и нефтяных дизельных фракций не изучено.

Целью данной работы являлось исследование закономерностей получения низкосернистого дизельного топлива из смеси прямогонной дизельной фракции и рапсового масла (PM) в присутствии сульфидного  $\text{NiMo}$ -катализатора на алюмооксидном носителе, содержащем 30 мас% SAPO-11 ( $\text{NiMo}/\text{SAP-Al}_2\text{O}_3$ ). В работе проведено сравнительное исследование влияния температуры (при давлении 5.0 МПа и объемной скорости  $1.5 \text{ ч}^{-1}$ ) на поведение  $\text{NiMo}/\text{SAP-Al}_2\text{O}_3$  катализатора и системы, содержащей послойно загруженные катализаторы  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{NiMo}/\text{SAP-Al}_2\text{O}_3$ .

### Экспериментальная часть

Катализаторы готовили пропиткой гранул носителя раствором, содержащим рассчитанные количества активных компонентов ( $\text{Mo}$ ,  $\text{Ni}$ ), ортофосфорной  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (ос.ч., Вектон, Россия) и диэтиленгликоля (х.ч., Вектон, Россия) [28]. В качестве исходных соединений использовали оксид молибдена  $\text{MoO}_3$  («чистый», Вектон, Россия), гидроксид никеля  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  (ч.д.а., Acros Organics, США). Мольное отношение ДЭГ/ $\text{Mo}$  составляло 0.75, отношение  $\text{Mo}/\text{P}$  — 2.5. Концентрация молибдена в растворе подбиралась таким образом, чтобы катализаторы после прокаливания при температуре  $550^\circ\text{C}$  содержали 11–13 мас% молибдена, а отношение  $\text{Ni}/\text{Mo}$  составляло 0.4. Образцы катализаторов после пропитки сушили в токе азота при комнатной температуре до сыпучего состояния, затем при температуре  $110^\circ\text{C}$  в сушильном шкафу в течение 4 ч. Для приготовления катализаторов использовали гранулы носителей 30% SAPO-11-70%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{SAP-Al}_2\text{O}_3$ ) с поперечным сечением в форме трилистника размером 1.2 мм, которые были приготовлены методом формования из порошков гидроксида алюминия (производства компании Sasol Germany GmbH) и SAPO-11 (производства компании Zeolyst International), смешанных в нужной пропорции (табл. 1).

Текстульные характеристики носителей определяли на установке ASAP-2400 Micromeritics (США). Анализ содержания  $\text{Ni}$  и  $\text{Mo}$  в катализаторах выпол-

Таблица 1

Содержание активных компонентов в образцах катализаторов и текстурные характеристики носителей

Катализатор	Содержание элементов, мас%		Свойства носителя			
	Ni	Mo	состав	удельная поверхность, м <sup>2</sup> ·г <sup>-1</sup>	общий объем пор, см <sup>3</sup> ·г <sup>-1</sup>	средний диаметр пор, нм
Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	12.8	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	206	0.66	12.8
NiMo/SAP-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.6	11.2	SAP-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	177	0.67	15.2

нен на атомно-эмиссионном спектрометре Optima 4300 DV (Perkin Elmer, Франция), концентрацию активных компонентов определяли в образцах, прокаленных при температуре 550°C в течение 4 ч. Образцы в сульфидном состоянии исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием электронного микроскопа JEM-2010 (JEOL, Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ и разрешением 0.14 нм.

Каталитические эксперименты проводили на pilotной установке с трубчатым реактором (внутренний диаметр 26 мм, длина 1300 мм), сырье и водород подавали сверху вниз. 30 мл гранулированного катализатора NiMo/SAP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> загружали в реактор, разбавляя гранулы мелкими частицами карбида кремния (фракция 0.1–0.25 мм) в объемном соотношении 1:4. При использовании двухслойной системы в верхний слой помещали 30 мл Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора, а в нижний — 30 мл катализатора NiMo/SAP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Катализаторы сульфидировали прямогонной дизельной фракцией (ПДФ), содержащей дополнительно 0.6 мас% серы в виде диметилдисульфида по методике, описанной ранее [11]. В качестве сырья использовали смесь, содержащую 70 мас% прямогонной дизельной фракции и 30 мас% рапсового масла (табл. 2). ПДФ содержит 21.7 мас% моно-, 7.8 мас% ди- и 1.9 мас% три+ ароматических углеводородов, температура помутнения ПДФ составляет –11°C. Суммарная доля олеиновой, линолевой, линоленовой и стеариновой кислот в рапсовом масле (более 93%) соответствует доле C<sub>18</sub> жирных кислот в раститель-

ных маслах, в том числе отработанных [6], поэтому рапсовое масло может использоваться для сравнительного исследования закономерностей превращения триглицеридсодержащего сырья на различных катализаторах. Эксперименты проводили в несколько этапов, длительность каждого этапа составляла 24 ч; отбор проб для анализа начинали через 18 ч после изменения условий с интервалом в 2 ч (т. е. 18–20, 20–22 и 22–24 ч). Для характеристики продуктов использовали усредненное значение результатов анализа трех проб.

Содержание серы и азота в продуктах гидроочистки определяли в соответствии со стандартными методиками ASTM D 5453 и ASTM D 5762, используя анализатор ANTEK 9000NS (Antek® Instruments L. P., США); количество кислорода контролировали с использованием CHNSO элементного анализатора Vario EL Cube (Elementar Analysensysteme GmbH, Германия). Анализ содержания ароматических соединений в продуктах проводили на хроматографе Varian ProStar, укомплектованном рефрактометрическим детектором (Европейский стандарт EN 12916). Плотность исходного сырья и продуктов гидропереработки определяли с помощью цифрового денсиметра Mettler Toledo 30 PX по методике ASTM D 4052. Температуру помутнения продуктов гидропереработки (T<sub>п</sub>) определяли с помощью автоматического аппарата ТПЗ-ЛАБ-22 (АО ЛОИП, Россия) в соответствии с методикой ASTM D5771. Для анализа жидкой фазы использовали хроматограф Agilent 6890N (Agilent Technologies, США), снабженный пламенно-иони-

Таблица 2  
Свойства сырья

Сырье	S, мас%	N, мг·кг <sup>-1</sup>	O, мас%	ρ, г·см <sup>-3</sup>
ПДФ	0.90	110	—	0.846
PM-ПДФ	0.61	76	3.2	0.860

зационным детектором и капиллярной колонкой HP-1MS (длина 60 м, внутренний диаметр 0.32 мм, толщина пленки 1 мкм).

### Обсуждение результатов

Катализаторы  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{NiMo}/\text{SAP}-\text{Al}_2\text{O}_3$  после тестирования в процессе получения дизельного топлива из смеси прямогонной дизельной фракции и рапсового масла охарактеризованы методом просвечивающей электронной микроскопии. На рис. 1 приведены снимки ПЭМ, на которых видны слоистые частицы с морфологией, характерной для дисульфида молибдена  $\text{MoS}_2$ . Средний размер частиц, установленный в результате статистической обработки снимков ПЭМ, составляет 4.1–6.1 нм, среднее число слоев равно 1.5–1.6. Таким образом, данные ПЭМ свидетельствуют об образовании высокодисперсной сульфидной фазы на поверхности испытанных образцов.

Сравнение поведения  $\text{NiMo}/\text{SAP}-\text{Al}_2\text{O}_3$  катализатора и каталитической системы, содержащей послойно загруженные  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{NiMo}/\text{SAP}-\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторы, проводили при давлении 5.0 МПа, объемной скорости сырья —  $1.5 \text{ ч}^{-1}$ , объемном отношении  $\text{H}_2/\text{сырье}$  —  $1000 \text{ м}^3 \text{ водорода}/\text{м}^3 \text{ сырья}$ ; температуру реакции изменяли в интервале  $350\text{--}380^\circ\text{C}$ . Следует отметить, что во всех экспериментах содержание серы в продуктах гидропереработки не превышало  $10 \text{ мг}\cdot\text{кг}^{-1}$ , а кислород не обнаруживался в пределах чувствительности анализатора Vario EL Cube. Это позволяет сделать вывод о полной конверсии рапсового масла и промежуточных кислородсодержащих продуктов его превращения.

Критерием для сравнения эффективности катализаторов в реакциях гидрокрекинга алканов слу-

жила степень превращения суммы углеводородов  $\text{C}_{17}$  и  $\text{C}_{18}$  (продуктов превращения рапсового масла), которую рассчитывали исходя из суммы площадей соответствующих пиков на хроматограммах гидрогенизатов, полученных при заданной температуре и в условиях, когда конверсия алканов не протекает. В предварительных экспериментах показано, что сумма площадей пиков  $\text{C}_{17}$  и  $\text{C}_{18}$  на хроматограммах гидрогенизатов не изменяется при увеличении температуры от  $320$  до  $330^\circ\text{C}$ . Это позволило нам сделать допущение, что в данных условиях конверсия алканов отсутствует. Продукты, полученные в этих условиях (при давлении 5.0 МПа, ОСПС —  $1.5 \text{ ч}^{-1}$ , отношении  $\text{H}_2/\text{сырье}$  —  $1000 \text{ м}^3 \text{ водорода}/\text{м}^3 \text{ сырья}$ , температуре  $330^\circ\text{C}$ ), характеризуются температурой помутнения  $3\text{--}5^\circ\text{C}$ .

Согласно полученным результатам, изменение температуры реакции одинаковым образом влияет на поведение изучаемых каталитических систем (табл. 3; рис. 2, 3). Так, увеличение температуры приводит к увеличению конверсии алканов  $\text{C}_{18} + \text{C}_{17}$  и сопровождается снижением температуры застывания продуктов гидроочистки (рис. 2). Кроме описанных выше изменений при повышении температуры реакции наблюдается увеличение содержания ароматических соединений и плотности продуктов гидропереработки (табл. 3).

Несмотря на то что температура одинаковым образом влияет на поведение разных каталитических систем, в ходе сравнения конверсии алканов  $\text{C}_{18} + \text{C}_{17}$  и свойств продуктов, полученных в одинаковых условиях с использованием  $\text{NiMo}/\text{SAP}-\text{Al}_2\text{O}_3$  катализатора или пакета, включающего послойно загруженные  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{NiMo}/\text{SAP}-\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторы, обнаружены некоторые различия. Так, во всем исследованном температурном интервале  $\text{NiMo}/\text{SAP}-\text{Al}_2\text{O}_3$

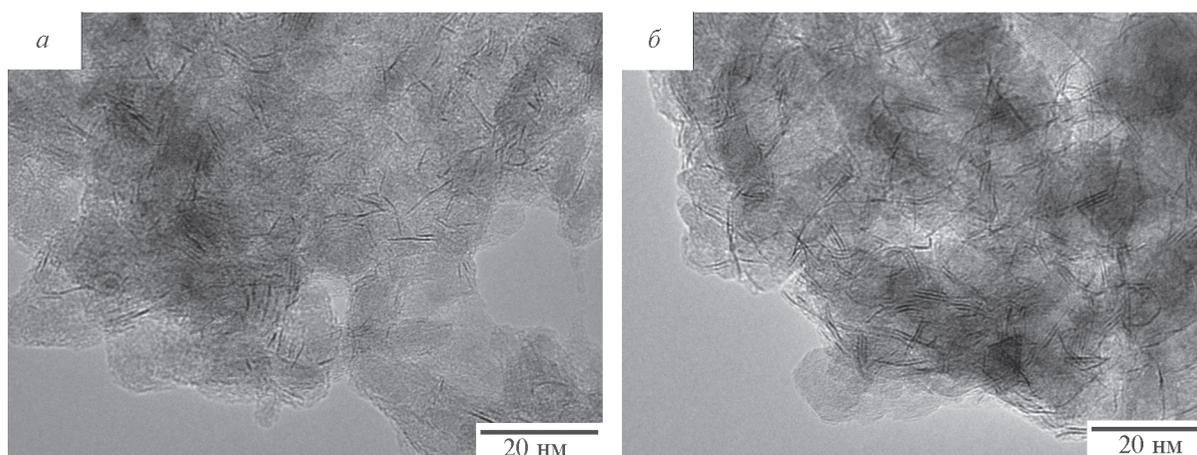


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки сульфидированных катализаторов  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (а),  $\text{NiMo}/\text{SAP}-\text{Al}_2\text{O}_3$  (б).

**Таблица 3**  
Свойства продуктов гидропереработки смеси 30 мас% РМ + 70 мас% ПДФ  
(давление — 5.0 МПа, H<sub>2</sub>/сырье — 1000 м<sup>3</sup> водорода/м<sup>3</sup> сырья)

Условия испытаний		ρ, г·см <sup>-3</sup>	Конверсия (C <sub>18</sub> + C <sub>17</sub> ), %	Температура помутнения, °С	Ароматические соединения, мас%		
T, °С	объемная скорость подачи сырья, ч <sup>-1</sup>				моно-	ди-	три+
NiMo/SAP-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>							
350	1.5	0.819	21	-2	13.4	1.6	0.1
360	1.5	0.823	41	-4	15.4	1.5	0.2
370	1.5	0.829	66	-10	16.6	1.9	0.9
380	1.5	0.834	77	-13	19.8	2.7	1.2
360	1.0	0.823	67	-9	15.7	1.4	0.5
Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + NiMo/SAP-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>							
350	1.5	0.818	25	-1	12.2	1.0	0.1
360	1.5	0.820	32	-2	13.5	1.8	0.1
370	1.5	0.821	50	-7	14.3	1.6	0.3
380	1.5	0.823	68	-13	17.5	2.7	0.5
360	1.0	0.817	47	-7	11.6	1.1	0.1

катализатор обеспечивает более высокую конверсию алканов C<sub>18</sub> + C<sub>17</sub> по сравнению с двухслойной системой (рис. 3). В то же время при использовании двухслойной каталитической системы вместо NiMo/SAP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора в продуктах переработки смеси РМ и ПДФ наблюдается меньшее количество ароматических соединений. Эти различия в

поведении катализаторов можно объяснить, принимая во внимание различную селективность сульфидных Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiMo/SAP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов в реакциях гидродеоксигенации рапсового масла и как следствие различный состав жидких и газообразных продуктов, присутствующих в слое NiMo/SAP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора.

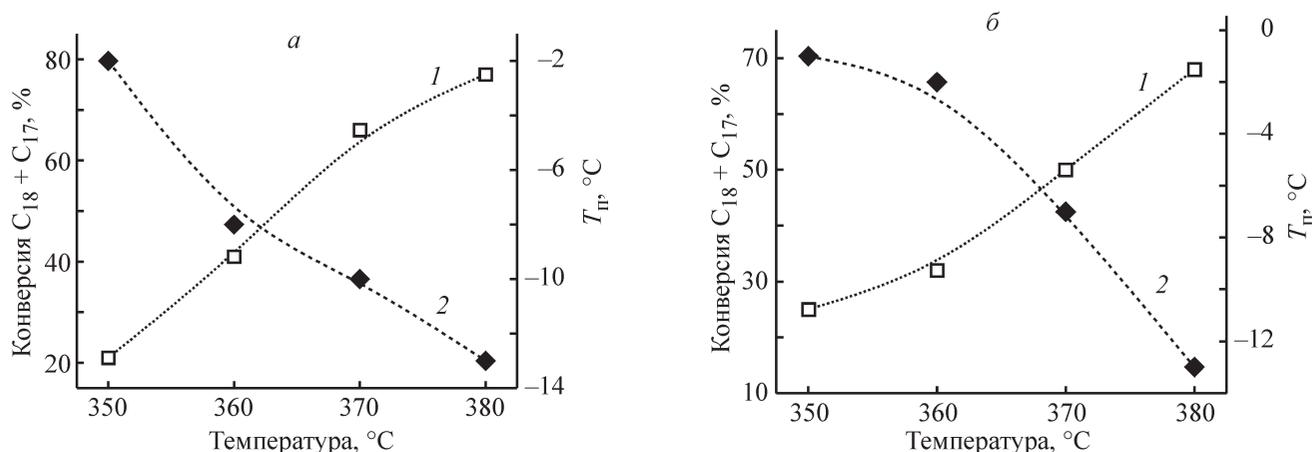


Рис. 2. Влияние температуры реакции на конверсию алканов C<sub>18</sub> + C<sub>17</sub> (1) и на температуру помутнения продуктов переработки (2) в присутствии катализатора NiMo/SAP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (а) и двухслойной каталитической системы Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + NiMo/SAP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (б) (условия реакции: 350–380°С, 5.0 МПа, 1000 Нм<sup>3</sup>·м<sup>-3</sup>, 1.5 ч<sup>-1</sup>; пунктирные линии проведены для наглядности).

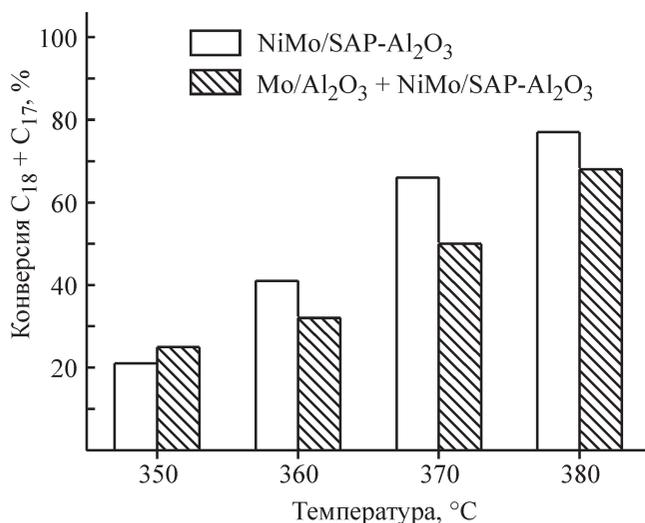


Рис. 3. Сравнение влияния температуры на конверсию алканов  $C_{18} + C_{17}$  в присутствии различных каталитических систем.

При использовании однослойной каталитической системы в слое  $NiMo/SAP-Al_2O_3$  катализатора одновременно протекает несколько реакций с участием молекул триглицеридов жирных кислот (ТЖК), промежуточных и конечных продуктов превращения рапсового масла: молекулы триглицеридов жирных кислот превращаются в кислоты, гидродеоксигенация которых приводит к образованию алканов, участвующих в реакциях крекинга или изомеризации. В присутствии  $NiMo/SAP-Al_2O_3$  катализатора гидродеоксигенация алифатических соединений протекает по маршрутам «прямой гидродеоксигенации» и гидродекарбонилирования, поэтому продуктами превращения являются алканы  $C_{17}$  и  $C_{18}$  (суммарная доля жирных кислот  $C_{18}$  в рапсовом масле превышает 90%, поэтому остальные продукты не рассматриваются для простоты изложения материала), а в газовой фазе присутствует  $CO$ . В случае двухслойной каталитической системы гидродеоксигенация рапсового масла протекает в слое сульфидного  $Mo/Al_2O_3$  катализатора, обеспечивающего высокую селективность превращения по маршруту прямой гидродеоксигенации: как следствие в слое  $NiMo/SAP-Al_2O_3$  катализатора присутствуют только продукты полного превращения рапсового масла (преимущественно алканы  $C_{18}$ ).

Мы предположили, что возможной причиной более высокой конверсии  $C_{17}$  и  $C_{18}$  алканов в присутствии  $NiMo/SAP-Al_2O_3$  катализатора может быть протекание дополнительно к гидрокрекингу алканов реакции гидрокрекинга жирных кислот, входящих в состав триглицеридов жирных кислот, еще до стадии гидродеоксигенации. Основой для такого предполо-

жения послужили недавно опубликованные результаты исследования маршрутов превращения масла ятрофы на  $NiW/SiO_2-Al_2O_3$  катализаторе при температуре 340–420°C и давлении 20–90 бар [29]. Детальный анализ продуктов превращения в зависимости от условий проведения реакции гидродеоксигенации позволил авторам сделать вывод, что при давлении выше 60 бар разрушение молекулы ТЖК преимущественно происходит с разрывом  $C-O$ -связей, обеспечивающим протекание реакций гидродеоксигенации. При давлении ниже 60 бар преобладают реакции, протекающие с разрывом  $C-C$ -связей, результатом которых являются кислородсодержащие интермедиаты (триглицериды, эфиры и кислоты) с меньшей длиной углеводородной цепи. Экспериментальное подтверждение этого предположения при исследовании превращения ТЖК в смеси с нефтяными фракциями не представляется возможным из-за сложного состава продуктов переработки.

Более высокое содержание ароматических соединений в продуктах переработки, полученных с использованием  $NiMo/SAP-Al_2O_3$  катализатора, объясняется наличием в газовой фазе  $CO$ , молекулы которого могут ингибировать гидрирование ароматических углеводородов из-за конкурентной адсорбции на активных центрах. Конверсию алканов  $C_{17}$  и  $C_{18}$  можно увеличить, а температуру застывания продуктов переработки понизить, уменьшив объемную скорость сырья от 1.5 до 1 ч<sup>-1</sup> (табл. 3). Стабильность каталитических систем контролировали путем сравнения конверсии алканов  $C_{17}$  и  $C_{18}$  в одинаковых условиях (5.0 МПа, 360°C, ОСПС — 1.5 ч<sup>-1</sup>,  $H_2/сырье$  — 1000 м<sup>3</sup>  $H_2/м^3$  сырья) до и после проведения испытаний. Установлено, что величина конверсии алканов  $C_{17}$  и  $C_{18}$  практически не изменяется после эксплуатации катализаторов при температуре 350, 370 и 380°C: в случае  $NiMo/SAP-Al_2O_3$  катализатора эта величина составляет 40–42%, при использовании двухслойной каталитической системы — 30–32%.

## Выводы

Сравнительное исследование влияния температуры реакции (при давлении 5.0 МПа и объемной скорости 1.5 ч<sup>-1</sup>) на поведение  $NiMo/SAP-Al_2O_3$  катализатора и системы, состоящей из послыно загруженных  $Mo/Al_2O_3$  и  $NiMo/SAP-Al_2O_3$  катализаторов, в процессе гидропереработки смеси, содержащей 30 мас% рапсового масла в прямогонной дизельной фракции, показало, что изменение температуры реакции одинаковым образом влияет на поведение разных каталитических систем: при увеличении температуры наблюдается

увеличение конверсии алканов  $C_{17}$  и  $C_{18}$  (продуктов гидродеоксигенации рапсового масла), снижение температуры помутнения, увеличение содержания ароматических углеводородов и плотности продуктов. Установлено, что в изученных условиях достигается полная конверсия кислородсодержащих соединений и снижение содержания серы до уровня ниже  $10 \text{ мг} \cdot \text{кг}^{-1}$ . Сравнение поведения  $\text{NiMo/SAP-Al}_2\text{O}_3$  катализатора и пакета, состоящего из послойно загруженных  $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{NiMo/SAP-Al}_2\text{O}_3$  катализаторов, показало, что при одинаковых условиях реакции  $\text{NiMo/SAP-Al}_2\text{O}_3$  катализатор обеспечивает более высокую конверсию алканов  $C_{18} + C_{17}$  по сравнению с двухслойной системой. При использовании двухслойной каталитической системы в продуктах переработки смеси рапсового масла и прямогонной дизельной фракции наблюдается меньшее количество ароматических соединений. Возможной причиной более высокой конверсии  $C_{17}$  и  $C_{18}$  алканов в присутствии  $\text{NiMo/SAP-Al}_2\text{O}_3$  катализатора может быть протекание реакций гидрокрекинга жирных кислот, входящих в состав молекул триглицеридов жирных кислот, еще до стадии гидродеоксигенации, что также снижает количество  $C_{17}$  и  $C_{18}$  алканов в продуктах переработки. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что состав сульфидных катализаторов может существенным образом влиять на механизм гидродеоксигенации молекул триглицеридов жирных кислот и промежуточных продуктов их превращения и, следовательно, на свойства получаемых продуктов гидропереработки смесей триглицеридов жирных кислот с нефтяными фракциями.

### Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 14.575.21.0128, уникальный идентификатор проекта RFMEFI57517X0128.

### Благодарности

Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Национальный центр исследования катализаторов». Авторы выражают признательность к.х.н. Е. Ю. Герасимову за анализ образцов сульфидных катализаторов методом ПЭМ.

### Конфликт интересов

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

### Информация об авторах

*Порсин Александр Андреевич*, м.н.с. ИК СО РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6393-1134>

*Власова Евгения Николаевна*, к.х.н., н.с. ИК СО РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1830-389X>

*Нурждин Алексей Леонидович*, к.х.н., с.н.с. ИК СО РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1111-4524>

*Александров Павел Васильевич*, м.н.с. ИК СО РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1216-8500>

*Бухтиярова Галина Александровна*, к.х.н., в.н.с. ИК СО РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6988-5749>

### Список литературы

- [1] *Fivga A., Speranza L. G., Branco C. M., Ouadi M., Hornung A.* A review on the current state of the art for the production of advanced liquid biofuels (Review) // *AIMS Energy*. 2019. V. 7. N 1. P. 46–76. <https://doi.org/10.3934/energy.2019.1.46>
- [2] *Mittelbach M.* Fuels from oils and fats: Recent developments and perspectives (Review) // *Eur. J. Lip. Sci. Tech*. 2015. V. 117. N 11. P. 1832–1846. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201500125>
- [3] *Яковлев В. А., Хромова С. А., Бухтияров В. И.* Гетерогенные катализаторы процессов превращения триглицеридов жирных кислот и их производных в углеводороды топливного назначения (обзор) // *Успехи химии*. 2011. Т. 80. С. 955–970 [*Yakovlev V. A., Khromova S. A., Bukhtiyarov V. I.* Heterogeneous catalysts for the transformation of fatty acid triglycerides and their derivatives to fuel hydrocarbons (Review) // *Russ. Chem. Rev.* 2011. V. 80. N 10. P. 911–925. <https://doi.org/10.1070/RC2011v080n10ABEH004182>].
- [4] *Al-Sabawi M., Chen J. W.* Hydroprocessing of biomass-derived oils and their blends with petroleum feedstocks: A review // *Energy Fuels*. 2012. V. 26. N 9. P. 5373–5399. <https://doi.org/10.1021/ef3006405>
- [5] *van Dyk S., Su J., McMillan J. D., Saddler J.* Potential synergies of drop-in biofuel production with further co-processing at oil refineries (Review) // *Biofuels Bioprod. Bioref.* 2019. V. 13. N 3. P. 760–775. <https://doi.org/10.1002/bbb.1974>
- [6] *Bezergianni S., Dimitriadis A., Kikhtyanin O., Kubicka D.* Refinery co-processing of renewable feeds (review) // *Progress in Energy and Comb. Sci.* V. 68. P. 29–64. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2018.04.002>
- [7] *Toth C., Sagi D., Hancsok J.* Straight run gas oil as sulphur compound to preserve the sulphide state of the hydroprocessing catalyst of triglycerides // *J. Clean. Prod.* 2016. V. 111. P. 42–50. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.07.152>

- [8] Власова Е. Н., Делий И. В., Нуждин А. Л., Александров П. В., Герасимов Е. Ю., Аleshina Г. И., Бухтиярова Г. А. Каталитические свойства сульфидных CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов в процессе совместной гидроочистки прямогонной дизельной фракции и рапсового масла // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55. № 4. С. 506–516. <https://doi.org/10.7868/S0453881114040145>  
[Vlasova E. N., Deliy I. V., Nuzhdin A. L., Aleksandrov P. V., Gerasimov E. Yu., Aleshina G. I., Bukhtiyarova G. A. Catalytic properties of CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfide catalysts in the hydrorefining of straight-run diesel fraction mixed with rapeseed oil // Kinet. Catal. 2014. V. 55. N 4. P. 480–490. <https://doi.org/10.1134/s0023158414040144>].
- [9] Никольшин П. А., Сальников В. А., Пимерзин Ал. А., Еремина Ю. В., Коклюхин А. С., Цветков В. С., Пимерзин А. А. Совместная гидроочистка прямогонной дизельной фракции и растительно-го масла на Co(Ni)–PMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторах // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 1. С. 64–69. <https://doi.org/10.7868/S0028242115060155>  
[Nikul'shin P. A., Sal'nikov V. A., Pimerzin A. A., Eremina Y. V., Koklyukhin A. S., Tsvetkov V. S., Pimerzin A. A. Co-hydrotreating of straight-run diesel fraction and vegetable oil on Co(Ni)–PMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts // Petrol. Chem. 2016. V. 56. N 1. P. 56–61. <https://doi.org/10.1134/s0965544115080150>].
- [10] Bezergianni S., Dimitriadis A., Meletidis G. Effectiveness of CoMo and NiMo catalysts on co-hydroprocessing of heavy atmospheric gas oil-waste cooking oil mixtures // Fuel. 2014. V. 125. P. 129–136. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.02.010>
- [11] Власова Е. Н., Делий И. В., Герасимов Е. Ю., Александров П. В., Нуждин А. Л., Аleshina Г. И., Бухтиярова Г. А. Применение двухслойной системы для получения дизельного топлива из смеси прямогонной дизельной фракции и рапсового масла на сульфидных катализаторах // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 6. С. 778–782. <https://doi.org/10.7868/S0028242117060338>  
[Vlasova E. N., Deliy I. V., Gerasimov E. Yu., Aleksandrov P. V., Nuzhdin A. L., Aleshina G. I., Bukhtiyarova G. A. Use of a dual-bed system for producing diesel fuel from a mixture of straight-run diesel and rapeseed oil over sulfide catalysts // Petrol. Chem. 2017. V. 57. N 12. P. 1156–1160. <https://doi.org/10.1134/S0965544117060263>].
- [12] Kubička D., Kaluža L. Deoxygenation of vegetable oils over sulfided Ni, Mo and NiMo catalysts // Appl. Catal. A: General. 2010. V. 372. P. 199–208. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.10.034>
- [13] Donnis B., Egeberg R. G., Blom P., Knudsen K. G. Hydroprocessing of bio-oils and oxygenates to hydrocarbons. understanding the reaction routes // Topics in Catal. 2009. V. 52. N 3. P. 229–240. <https://doi.org/10.1007/s11244-008-9159-z>
- [14] Satyarthi J. K., Chiranjeevi T., Gokak D. T., Viswanathan P. S. An overview of catalytic conversion of vegetable oils/fats into middle distillates (review) // Catal. Sci. Technol. 2013. V. 3. P. 70–80. <https://doi.org/10.1039/c2cy20415k>
- [15] Stanislaus A., Marafi A., Rana M. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production (review) // Catal. Today. 2010. V. 153. N 1–2. P. 1–68. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.05.011>
- [16] de Brimont M. R., Dupont C., Daudin A., Geantet C., Raybaud P. Deoxygenation mechanisms on Ni-promoted MoS<sub>2</sub> bulk catalysts: A combined experimental and theoretical study // J. Catal. 2012. V. 286. P. 153–164. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.10.022>
- [17] Dupont C., Lemeur R., Daudin A., Raybaud P. Hydrodeoxygenation pathways catalyzed by MoS<sub>2</sub> and NiMoS active phases: A DFT study // J. Catal. 2011. V. 279. N 2. P. 276–286. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.01.025>
- [18] Deliy I. V., Vlasova E. N., Nuzhdin A. L., Gerasimov E. Yu., Bukhtiyarova G. A. Hydrodeoxygenation of methyl palmitate over sulfided Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts // RSC Advances. 2014. V. 4. P. 2242–2250. <https://doi.org/10.1039/c3ra46164e>
- [19] Simacek P., Kubicka D., Kubickova I., Homola F., Pospasil M., Chudoba J. Premium quality renewable diesel fuel by hydroprocessing of sunflower oil // Fuel. 2011. V. 90. P. 2473–2479. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.03.013>
- [20] Rana B. S., Kumar R., Tiwari R., Joshi R. K., Garg M. O., Sinha A. K. Transportation fuels from co-processing of waste vegetable oil and gas oil mixtures // Biomass Bioenergy. 2013. V. 56. P. 43–52. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.04.029>
- [21] Kumar R., Rana B. S., Tiwari R., Verma D., Kumar R., Joshi R. K., Garg M. O., Sinha A. K. Hydroprocessing of jatropha oil and its mixtures with gas oil // Green Chem. 2010. V. 12. P. 2232–2239. <https://doi.org/10.1039/C0GC00204F>
- [22] Sankaranarayanan T. M., Banu M., Pandurangan A., Sivasanker S. Hydroprocessing of sunflower oil-gas oil blends over sulfided Ni-Mo-Al-zeolite beta composites // Bioresource Tech. 2011. V. 102. N 22. P. 10717–10723. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.08.127>
- [23] Zhang X., Guo A., Wang F., Duang X. Directly producing clean and low softening point diesel using integrated hydrotreating and hydroisomerizing catalysts // Energy Fuels. 2010. V. 24. N 7. P. 3772–3777. <https://doi.org/10.1021/ef901373w>

- [24] *Xing G. H., Liu S. Y., Guan Q. X., Li W.* Investigation on hydroisomerization and hydrocracking of C<sub>15</sub>–C<sub>18</sub> n-alkanes utilizing a hollow tubular Ni-Mo/SAPO-11 catalyst with high selectivity of jet fuel // *Catal. Today*. 2019. V. 330. P. 109–116.  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.04.028>
- [25] *Li T., Cheng J., Huang R., Yang W., Zhou J., Cen K.* Hydrocracking of palm oil to jet biofuel over different zeolites // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. V. 41. N 47. P. 21883–21887.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.09.013>
- [26] *Liu Q., Zuo H., Zhang Q., Wang T., Ma L.* Hydrodeoxygenation of palm oil to hydrocarbon fuels over Ni/SAPO-11 catalysts // *Chin. J. Catal.* 2014. V. 35. N 5. P. 748–756.  
[https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(12\)60710-4](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(12)60710-4)
- [27] *Verma D., Rana B. S., Kumar R., Sibi M. G., Sinha A. K.* Diesel and aviation kerosene with desired aromatics from hydroprocessing of jatropha oil over hydrogenation catalysts supported on hierarchical mesoporous SAPO-11 // *Appl. Catal. A: General*. 2015. V. 490. P. 108–116.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.11.007>
- [28] *Nuzhdin A. L., Bukhtiyarova G. A., Porsin A. A., Prosvirin I. P., Deliy I. V., Volodin V. A., Gerasimov E. Y., Vlasova E. N., Bukhtiyarov V. I.* Effect of mono-, di-, and triethylene glycol on the activity of phosphate-doped NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrotreating catalysts // *Catalysts*. 2019. V. 9. N. 96.  
<https://doi.org/10.3390/catal9010096>
- [29] *Anand M., Farooqui S. A., Kumar R., Joshi R., Kumar R., Sibi M. G., Singh H., Sinha A. K.* Optimizing renewable oil hydrocracking conditions for aviation bio-kerosene production // *Fuel Processing Technol.* 2016. V. 151. P. 50–58.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.05.028>
-