

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения
Российской академии наук

На правах рукописи

Шаманаев Иван Владимирович

**Влияние способа приготовления и природы носителя на
каталитические свойства катализаторов на основе фосфидов никеля в
реакции гидродеоксигенации метилпальмитата**

02.00.15 — Кинетика и катализ

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Бухтиярова Галина Александровна

Новосибирск — 2018

Оглавление

	Стр.
Введение	4
Глава 1. Обзор литературы	11
1.1 Производство моторных топлив из возобновляемого сырья растительного и животного происхождения	11
1.2 Процессы и катализаторы гидродеоксигенации триглицеридов жирных кислот	15
1.3 Катализаторы на основе фосфидов переходных металлов	19
1.3.1 Каталитические свойства фосфидов переходных металлов	19
1.3.2 Строение и активные центры фосфидов никеля	21
1.3.3 Методы приготовления нанесённых фосфидов никеля	24
1.3.4 Каталитические свойства нанесённых фосфидов никеля в реакции гидродеоксигенации алифатических эфиров жирных кислот	33
1.4 Схема реакции гидродеоксигенации алифатических эфиров жирных кислот	38
1.5 Заключение к литературному обзору	42
Глава 2. Материалы и методы	44
2.1 Материалы и реактивы для приготовления катализаторов и проведения каталитических испытаний	44
2.2 Методики приготовления катализаторов	45
2.3 Физико-химические методы исследования катализаторов	49
2.4 Исследование каталитических свойств	51
Глава 3. Влияние условий приготовления на свойства Ni_xP_y/SiO_2 катализаторов, полученных из «фосфатных» предшественников	56
3.1 Влияние способа восстановления «фосфатных» предшественников Ni_xP_y/SiO_2 катализаторов на их физико-химические и каталитические свойства	58
3.2 Влияние температуры прокаливания «фосфатных» предшественников Ni_xP_y/SiO_2 катализаторов на их физико-химические и каталитические свойства	64
3.3 Влияние температуры и длительности восстановления «фосфатных» предшественников Ni_xP_y/SiO_2 катализаторов на их физико-химические и каталитические свойства	70

3.4 Влияние соотношения Ni:P на физико-химические и каталитические свойства Ni_xP_y/SiO_2 катализаторов, полученных из «фосфатных» предшественников	74
3.5 Выводы	84
Глава 4. Влияние природы предшественников на физико-химические и каталитические свойства Ni_xP_y/SiO_2 катализаторов	85
4.1 Влияние условий приготовления на физико-химические и каталитические свойства Ni_xP_y/SiO_2 катализаторов, полученных из «фосфитных» предшественников и сравнение с «фосфатными» образцами	85
4.2 Выводы	102
Глава 5. Синергетический эффект механической смеси Ni_2P/SiO_2 и $\gamma-Al_2O_3$ в гидродеоксигенации метилпальмитата	103
5.1 Физико-химические свойства Ni_2P/SiO_2 и разбавителей	104
5.2 Каталитические свойства Ni_2P/SiO_2 с различными разбавителями (SiC , SiO_2 и $\gamma-Al_2O_3$) в гидродеоксигенации метилпальмитата	106
5.3 Выводы	111
Глава 6. Катализаторы на основе фосфидов никеля, нанесённых на $\gamma-Al_2O_3$	113
6.1 Влияние предшественника и температуры восстановления на физико-химические и каталитические свойства $Ni_xP_y/\gamma-Al_2O_3$, приготовленных методом температурно-программируемого восстановления	113
6.2 Физико-химические и каталитические свойства $Ni_xP_y/\gamma-Al_2O_3$, полученных методом фосфидирования трифенилфосфином	127
6.3 Выводы	133
Заключение	135
Список сокращений и условных обозначений	137
Список литературы	140
Приложение А. Схема каталитической установки	161
Приложение Б. Снимки просвечивающей электронной микроскопии Ni_xP_y/SiO_2 катализаторов с различным соотношением Ni:P	162

Введение

С каждым годом мировые нефтяные запасы иссякают, и одновременно ухудшается качество ископаемого сырья: повышается вязкость, увеличивается содержание полициклических ароматических и серосодержащих соединений. Также, в последние годы ужесточаются требования к качеству моторных топлив, которые диктуются экологическими стандартами. Нестабильная экономическая и политическая ситуация наряду с нестабильными поставками сырья, повышением выбросов парниковых газов, глобальным потеплением и проблемами здравоохранения, связанными с использованием ископаемого топлива, стимулируют развитие альтернативных источников энергии. В настоящее время большое внимание исследователей уделяется использованию возобновляемого сырья растительного происхождения для производства химических продуктов и моторных топлив.

К таким возобновляемым источникам относятся неприщевые масла, талловые масла, отработанные фритюрные жиры, животные жиры и другие триглицерид-содержащие среды. Прямое использование подобного сырья в качестве топлива затруднено из-за высокого содержания кислорода ($\sim 10\text{--}12$ масс.%) и, как следствие, низкой теплоты сгорания, высокой вязкости, низкой химической стойкости, плохих низкотемпературных свойств и высокой коррозионной активности. Одним из методов переработки триглицерид-содержащих сред и сырья на основе жирных кислот является процесс каталитической гидродеоксигенации (ГДО), который приводит к удалению кислородсодержащих групп органических соединений и получению высококачественных компонентов моторных топлив. Этими компонентами являются нормальные алканы, которые смешиваются с дизельным топливом в любом соотношении и обладают высоким цетановым числом (80–85).

Поиск активных и стабильных катализаторов для процесса ГДО до сих пор остаётся актуальной проблемой. Катализаторы на основе благородных металлов проявляют высокую активность, однако быстро дезактивируются за счёт коксообразования и имеют высокую стоимость. Традиционные сульфидные катализаторы гидроочистки ($\text{NiMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CoMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) уже используются в коммерчески-реализованных процессах ГДО, но, несмотря на высокую активность, дезактивируются из-за изменения морфологии активного компонента за счёт удаления серы из его структуры в ходе ГДО при

отсутствии сульфидирующего агента, введение которого приводит к образованию нежелательных серосодержащих соединений в продуктах реакции.

В качестве альтернативных несulfидных катализаторов ГДО ароматических и алифатических кислородсодержащих соединений большой интерес представляют катализаторы на основе фосфидов переходных металлов Me_xP_y , где Me — Ni, Co, Mo или W. По сравнению с дорогостоящими катализаторами на основе благородных металлов или сульфидными катализаторами эти системы обладают существенными преимуществами: высокая каталитическая активность, термическая стабильность и низкая стоимость. Фосфиды переходных металлов сочетают в себе металлические и кислотные свойства. Известно, что фосфор, входящий в структуру фосфидов, обладает геометрическим (эффектом ансамбля) и электронным (лигандным) влиянием на металлические центры. Также некоторые авторы отмечают наличие кислотных P–ОН групп на поверхности фосфидных катализаторов.

Катализаторы на основе фосфидов Ni оказались одними из самых активных систем в процессах ГДО эфиров жирных кислот среди фосфидных, а также сульфидных катализаторов. Самым распространённым способом приготовления Ni-фосфидных катализаторов является метод температурно-программируемого восстановления (ТПВ) предшественников на основе фосфатов никеля при высоких температурах (>550 °C) с последующей пассивацией для предотвращения окисления фосфидных частиц на воздухе. К настоящему моменту отсутствует систематическое исследование влияния условий приготовления, температурной обработки и природы предшественника на каталитические свойства фосфидов никеля в ГДО алифатических эфиров. В литературе отсутствуют данные об оптимальных условиях приготовления для получения наиболее активных катализаторов ГДО. Не исследовано влияние пассивации на физико-химические и каталитические свойства фосфидов никеля. Большую роль в формировании фосфида никеля также играет носитель катализатора — в отличие от относительно инертных носителей (например SiO_2), $\gamma-Al_2O_3$ может взаимодействовать с фосфатами при высоких температурах, что существенно сказывается на каталитических свойствах получаемых систем. Таким образом, установление взаимосвязи между условиями приготовления нанесённых фосфидов никеля и их физико-химическими и каталитическими свойствами является важным

этапом в разработке активных Ni-фосфидных катализаторов ГДО алифатических эфиров жирных кислот.

Известно, что эфиры жирных кислот в процессе ГДО превращаются по сложной схеме, включающей как стадии, катализируемые металлическими центрами (гидрирование, гидрогенолиз С–О или С–С связей), так и стадии, протекающие с участием кислотных центров (гидролиз эфира, дегидратация спирта). Очевидно, что кислотные свойства катализаторов будут оказывать влияние на активность этих катализаторов в реакции превращения эфиров жирных кислот, однако, до сих пор в литературе мало внимания уделялось влиянию природы носителя на каталитические свойства нанесённых катализаторов на основе фосфидов никеля, большинство работ выполнено с использованием инертного носителя — SiO_2 .

Целью работы является установление закономерностей формирования фосфидов Ni на поверхности наиболее распространённых носителей — SiO_2 и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, и выявление факторов, влияющих на каталитические свойства фосфидов Ni в реакции ГДО модельного соединения триглицеридов жирных кислот — метилпальмитата ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOCH}_3$).

В соответствии с поставленной целью были сформулированы следующие **задачи**:

1. Исследование закономерностей формирования $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ катализаторов, приготовленных с использованием гидрофосфата аммония и ацетата никеля ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) или фосфористой кислоты и гидроксида никеля (H_3PO_3 и $\text{Ni}(\text{OH})_2$) в качестве предшественников.
2. Выявление факторов, влияющих на активность $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ катализаторов в реакции ГДО метилпальмитата, на основании результатов исследования влияния условий приготовления (природы предшественников, температуры прокаливания, температуры восстановления и соотношения Ni:P) на физико-химические характеристики $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ катализаторов и их каталитические свойства.
3. Проверка возможности увеличения активности каталитической системы в реакции ГДО метилпальмитата за счёт увеличения количества кислотных центров путём сравнения активности механических смесей гранул $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ катализатора с гранулами «инертных» материалов (SiC , SiO_2) или с гранулами $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

4. Разработка способов формирования Ni_2P на поверхности оксида алюминия в результате исследования влияния условий приготовления на физико-химические характеристики $\text{Ni}_2\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов.
5. Сравнение каталитических свойств $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ и $\text{Ni}_2\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в реакции ГДО метилпальмитата.

Научная новизна работы.

1. Впервые показано, что стадия пассивации $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ катализаторов влияет на их каталитическую активность в реакции ГДО метилпальмитата, и для получения воспроизводимых результатов формирование фазы Ni_2P путём восстановления предшественников водородом (ТПВ) необходимо проводить *in situ* в каталитическом реакторе непосредственно перед каталитическими испытаниями.
2. Впервые показано, что в присутствии $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ катализаторов скорость превращения эфиров жирных кислот (метилпальмитата — $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOCH}_3$ и метиллаурата — $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOCH}_3$) является самой медленной стадией процесса ГДО.
3. Установлена корреляция между количеством кислотных центров и активностью $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ катализаторов в реакции ГДО метилпальмитата; предложено оригинальное объяснение, предполагающее увеличение скорости превращения метилпальмитата за счёт ускорения реакции гидролиза метилпальмитата в присутствии кислотных центров.
4. Впервые обнаружен синергетический эффект механической смеси гранул $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ катализатора с гранулами $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в реакции ГДО метилпальмитата.
5. Предложены два способа приготовления $\text{Ni}_2\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов, превосходящих по активности $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ аналог.

Теоретическая и практическая значимость работы. Обнаруженные закономерности позволили значительно улучшить активность каталитических систем на основе фосфидов никеля в реакции ГДО метилпальмитата в результате использования $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в качестве носителя; на разработанные катализаторы и способ их приготовления получен патент РФ. Кроме того, катализаторы на основе фосфидов никеля являются новыми малоисследованными системами, демонстрирующими высокую каталитическую активность в ряде промышленно-важных реакций, таких, как гидрообессеривание, гидродеазотирование, гидродехлорирование, гидрирование и т. д. Установленные в

работе закономерности формирования нанесённых катализаторов на основе фосфидов никеля из различных предшественников могут использоваться в дальнейшем при проведении исследований каталитических свойств фосфидов никеля в различных реакциях.

Методология и методы исследования. Катализаторы готовили методом пропитки носителя (SiO_2 или $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) по влагоёмкости водными растворами предшественников с последующим ТПВ (температурно-программируемое восстановление в водороде) или ТПФ (температурно-программируемое фосфидирование раствором трифенилфосфина). Образцы катализаторов были исследованы рядом физико-химических методов: химический анализ, адсорбция N_2 , H_2 -ТПВ, NH_3 -ТПД (температурно-программируемая десорбция NH_3), ^1H , ^{31}P и ^{27}Al MAS ЯМР (ядерный магнитный резонанс с вращением образца под магическим углом), РФА (рентгенофазовый анализ), ПЭМ (просвечивающая электронная микроскопия), РФЭС (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия). Каталитические свойства определяли с использованием проточного трубчатого реактора. Состав продуктов реакции и содержание кислорода определяли с помощью хроматографических методов и с использованием элементного анализатора.

Положения, выносимые на защиту

1. Особенности формирования наночастиц Ni_2P на поверхности SiO_2 и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при использовании разных предшественников: гидрофосфата аммония и ацетата никеля ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) или фосфористой кислоты и гидроксида никеля (H_3PO_3 и $\text{Ni}(\text{OH})_2$).
2. Необходимость восстановления предшественников непосредственно в каталитическом реакторе (*in situ*) для получения воспроизводимых результатов.
3. Результаты исследования каталитических свойств $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ и $\text{Ni}_2\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в реакции ГДО метилпальмитата.
4. Корреляции между количеством кислотных центров и активностью $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ катализаторов в реакции ГДО метилпальмитата, объясняемые ускорением реакции гидролиза метилпальмитата в присутствии кислотных центров катализатора.

5. Синергетический эффект механической смеси $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ катализатора и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в реакции ГДО метилпальмитата.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность полученных результатов подтверждается применением стандартных подходов и методик исследования катализаторов. Все экспериментальные данные прошли проверку на воспроизводимость. Результаты согласуются с литературными данными при наличии подобных экспериментов в литературе. Результаты работы также были опубликованы в рецензируемых научных журналах.

Основные результаты работы докладывались на российских и международных конференциях: 12-й Конференции по химии для молодых учёных ChemCYS (Бланкенберге, Бельгия, 2014), VIII-й Всероссийской конференции с международным участием молодых учёных по химии «Менделеев-2014» (Санкт-Петербург, Россия, 2014), 52-й Международной научной студенческой конференции МНСК-2014 (Новосибирск, Россия, 2014), V-й Всероссийской научной молодёжной школе-конференции «Химия под знаком "Сигма": Исследования, Инновации, Технологии» (Омск, Россия, 2014), летней школе по катализу биомассы CasCatBel (Líbllice, Чехия, 2014), II-м Российском конгрессе по катализу «Роскатализ» (Самара, Россия, 2014), III-й Международной научной школе-конференции для молодых учёных «Катализ: от науки к промышленности» (Томск, Россия, 2014), 1-й Конференции по химии в энергетике (1st SEC, Эдинбург, Великобритания, 2015), XII-м Европейском конгрессе по катализу (EuropaCat-XII, Казань, Россия, 2015), 7-й Международной конференции IUPAC по Зелёной Химии (Москва, Россия, 2017), 4-м Международном конгрессе по катализу в переработке биомассы Catbior (Лион, Франция, 2017).

Личный вклад соискателя

Соискатель принимал участие в постановке задач, решаемых в рамках диссертационной работы, на основании анализа литературы по тематике исследования; активно участвовал в получении, обсуждении и интерпретации полученных экспериментальных данных. В ходе выполнения работы автором лично приготовлены все катализаторы на основе фосфидов никеля, использованные для определения физико-химических и каталитических свойств;

проведено тестирование катализаторов и выполнена обработка первичных экспериментальных данных; полученные результаты были представлены соискателем в виде устных докладов на конференциях, подготовлены и опубликованы статьи в научных журналах.

Публикации

Основные результаты по теме диссертации изложены в 4-х статьях в рецензируемых научных журналах и в 11-и тезисах докладов на российских и международных конференциях, получен патент РФ RU2612303C1.

Объём и структура работы

Полный объём диссертации составляет 162 страницы, включая 74 рисунка и 18 таблиц. Список литературы содержит 196 наименований.

В Главе 1 приведён обзор литературы по процессу ГДО модельных соединений и сырья на основе жирных кислот, методам приготовления Ni-фосфидных катализаторов и их каталитическим свойствам в реакциях ГДО. В Главе 2 описаны используемые материалы и приведены методики приготовления и исследования образцов Ni-фосфидных катализаторов. В Главе 3 представлены результаты исследования Ni-фосфидных катализаторов, нанесённых на SiO₂, с использованием «фосфатного» предшественника (Ni(CH₃COO)₂ и (NH₄)₂HPO₄), проведено сравнение образцов, приготовленных при различных условиях. В Главе 4 представлены результаты исследования Ni-фосфидных катализаторов, нанесённых на SiO₂, с использованием «фосфитного» предшественника (Ni(OH)₂ и H₃PO₃), проведено сравнение с катализаторами, полученными из «фосфатных» предшественников. Глава 5 посвящена исследованию каталитических свойств Ni₂P/SiO₂ катализатора в смеси с различными разбавителями (SiC, SiO₂ или γ-Al₂O₃) в реакции ГДО метилпальмитата. В заключительной Главе 6 приведены результаты сравнительного исследования Ni-фосфидных катализаторов, нанесённых на γ-Al₂O₃, приготовленных различными методами; а также сравнение полученных образцов с Ni-фосфидными катализаторами, нанесёнными на SiO₂.

Глава 1. Обзор литературы

1.1 Производство моторных топлив из возобновляемого сырья растительного и животного происхождения

В литературе обычно классифицируют биотоплива на три-четыре поколения в зависимости от развития и коммерциализации технологий [1]. К биотопливам I-го поколения относят биоэтанол и биодизель (метилловые эфиры жирных кислот — МЭЖК), которые получают из сырья пищевого назначения (кукуруза, картофель, свёкла, сахарный тростник, рапсовое, оливковое, подсолнечное, соевое и пальмовое масло). К биотопливам II-го поколения относят биоэтанол, полученный из непищевого целлюлозного сырья (отходы сельского хозяйства и лесной промышленности), биотоплива, полученные из лигноцеллюлозы (соломы, древесных опилок и т. д.) и из бионефти — продуктов быстрого пиролиза лигноцеллюлозы [2]. Биодизельное топливо II-го поколения — это нормальные алканы, полученные из масел и жиров непищевого назначения [3; 4], а также продукты синтеза Фишера-Тропша из синтез-газа, полученного в результате газификации или парового риформинга биомассы. К источникам биотоплив III-го поколения относят микроводоросли, которые обладают большой скоростью роста, высокой фотосинтетической активностью и высоким выходом масел [1]. Биотоплива IV-го поколения находятся только на концептуальной стадии развития. Предполагается, что при использовании данного вида биотоплив будет образовываться меньше CO_2 , чем будет затрачено на их производство [5].

В настоящий момент сырьё на основе жирных кислот (непищевые растительные масла, животные жиры, отработанные фритюрные жиры, талловые масла и т. д.) является наиболее удобным источником возобновляемого сырья для получения компонентов моторных топлив. Это обусловлено химическим строением остатков жирных кислот, которые содержат длинные углеводородные цепи (в основном с 16 или 18 атомами углерода) [6]. Переработка триглицеридов позволяет получить продукты с меньшей молекулярной массой, которые по свойствам похожи на дизельное топливо (МЭЖК), или, в случае процесса гидродеоксигенации (ГДО), совсем не отличимые от его компонентов (нормальных алканов) [7]. Бионефть, напротив, содержит в основном ароматические кислородсодержащие соединения (фенолы, крезолы и т. д.) и

продуктами ГДО бионефти являются ароматические углеводороды. Эти продукты имеют высокое октановое число, но, в связи с экологическими нормами, введены ограничения на содержание ароматических углеводородов в топливе. Кроме этого, процесс ГДО бионефти осложняется достаточно высоким содержанием воды в исходном сырье (15–30 %) [2]. Процесс Фишера-Тропша с использованием синтез-газа биологического происхождения позволяет получить нормальные алканы, однако недостатками данного процесса по сравнению с переработкой жиров и масел являются технологическая сложность и необходимость конструирования реакторов, тогда как для ГДО триглицеридов жирных кислот, можно использовать уже существующие реакторы гидроочистки на нефтеперерабатывающих заводах. Процесс получения биоэтанола, напротив, не требует сложных технологических решений. Однако основным недостатком биоэтанола является его гигроскопичность, а также необходимость модернизации двигателей и систем подачи топлива [2].

Сейчас можно выделить три метода переработки масел и жиров в более качественные топлива. Два из них получили коммерческую реализацию: переэтерификация с получением МЭЖК и гидродеоксигенация с получением нормальных алканов. Третий — декарбоксилирование/декарбонилирование в отсутствие водорода, не получил существенного распространения в промышленности, но в литературе имеется ряд работ по его исследованию [8–11].

Процесс производства биодизеля (МЭЖК) заключается в переэтерификации триглицеридов жирных кислот, компонентов растительных масел и животных жиров, низшими спиртами (в основном метанолом, этанол используется крайне редко) в жидкой фазе в присутствии катализатора (Рисунок 1.1) [12]. Смеси МЭЖК со стандартным дизельным топливом (до 20 % МЭЖК — В20 «European biodiesel» [13]) используются в современных адаптированных дизельных двигателях внутреннего сгорания.

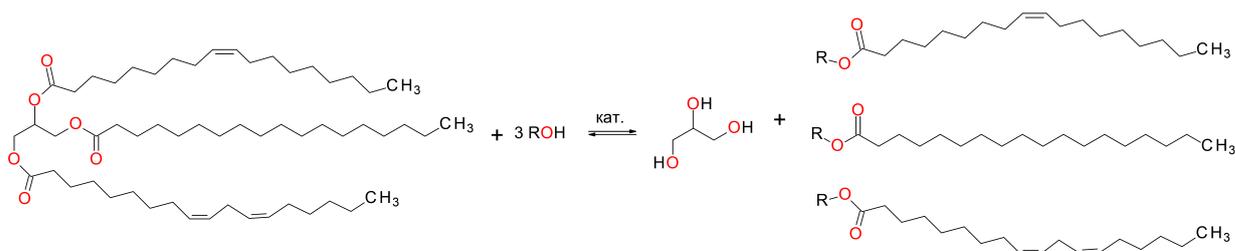


Рисунок 1.1 — Реакция переэтерификации триглицеридов жирных кислот.

R = CH₃ или C₂H₅, кат. — катализатор.

В качестве катализаторов переэтерификации растительных масел применяются растворы щелочей (NaOH, KOH) или кислот (HCl, H₂SO₄, HNO₃), гетерогенные катализаторы (γ -Al₂O₃, SiO₂, цеолиты и т. д.), а также ферменты [14]. Раствор 0.5 масс.% метилата натрия (CH₃ONa) в метаноле используется в качестве катализатора в производстве примерно 70 % МЭЖК во всём мире [12]. Недостатки современных гомогенных каталитических технологий, такие, как жёсткие требования к составу сырья, необходимость стадий очистки целевого (МЭЖК) и побочного (глицерина) продуктов, низкое качество побочного продукта – глицерина, сдерживают дальнейшее развитие этих процессов для получения биодизеля [1]. Обойти проблемы, связанные с очисткой продуктов реакции позволяют гетерогенные катализаторы, однако они также имеют ряд недостатков: низкая скорость реакции, жёсткие условия эксплуатации, высокие капитальные расходы для осуществления процесса [14]. Ферментативные реакции получения биодизеля тоже привлекают внимание исследователей, но их развитие сдерживают высокая стоимость ферментов, дезактивация биокатализаторов и технологические сложности проведения данных процессов [14].

Ключевыми недостатками МЭЖК, при использовании их в качестве добавок к моторному топливу являются: высокое соотношение атомов О/С в молекулах метиловых эфиров, такое же, как в исходном растительном масле (10–12 масс.% кислорода), наличие ненасыщенных С=С двойных связей, и, следовательно, характерная для таких соединений высокая вязкость, низкая теплота сгорания и низкая стабильность при хранении [1]. Кроме этого, МЭЖК и их смеси с традиционным дизельным топливом нельзя использовать в немодифицированных двигателях. Поэтому появилась необходимость в развитии технологий получения из триглицеридов топлив, которые по свойствам полностью соответствуют топливам, получаемым из нефтяного сырья.

Коммерчески привлекательным решением, позволяющим получить более качественное топливо из растительных масел и МЭЖК, является каталитическая гидродеоксигенация (ГДО), которая приводит к удалению кислородсодержащих групп органических соединений и получению насыщенных углеводородов (преимущественно С₁₅–С₁₈) – высококачественных компонентов дизельного топлива, называемых биодизельным топливом II-го поколения, Green dieselTM или Renewable dieselTM (Рисунок 1.2) [1].

Образующийся продукт, так же, как и продукты реакции переэтерификации, не содержит серо-, азотсодержащих и ароматических соединений;

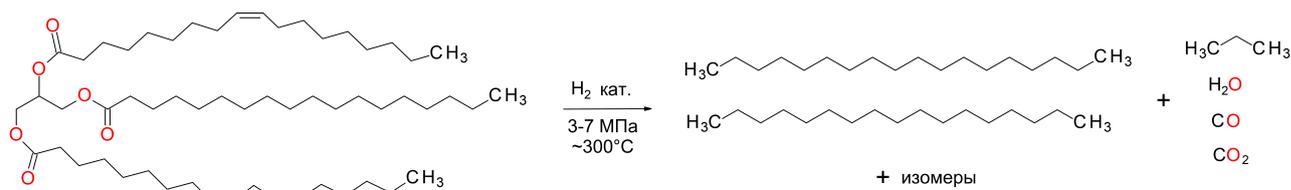


Рисунок 1.2 – Реакция гидродеоксигенации (ГДО) триглицеридов жирных кислот в присутствии гетерогенных катализаторов.

характеризуется высоким цетановым числом (по данным E. Furimsky [1] цетановое число может достигать 80–85) и используется при компаундировании для улучшения качества дизельных топлив, получаемых из нефтяных фракций и вторичных дистиллятов (Таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Сравнение свойств дизельных топлив, полученных путём переэтерификации и гидродеоксигенации триглицеридов жирных кислот со свойствами сверхчистого дизельного топлива из нефтяных фракций [1].

Характеристики	Сверхчистое дизельное топливо (гидроочистка), стандарт EN 590	Биодизельное топливо I поколения (переэтерификация)	Биодизельное топливо II поколения (гидродеоксигенация)
Плотность (+15 °C), кг/м ³	830–840	880–885	775–785
Вязкость (+40 °C), сСт	3.4–3.6	4.4–4.6	2.9–3.5
Содержание полициклических ароматических соединений, масс. %	<4	0	0
Содержание серы, мг/кг	<10	0	0
Побочные продукты	H ₂ S, NH ₃ , CH ₄	глицерин	пропан, CH ₄ , CO, CO ₂ , H ₂ O

Реализация такого процесса в промышленном масштабе имеет ряд преимуществ по сравнению с процессом переэтерификации [15]: (1) отсутствие

жёстких требований к сырью (допустимо наличие влаги, свободных карбоновых кислот); (2) побочные продукты легко отделяются от основных; (3) возможность регулирования относительного выхода бензиновых и дизельных фракций; (4) продукты близки по составу к моторным топливам, полученным из ископаемого сырья (нормальные алканы и их изомеры); (5) стабильность продуктов ГДО при хранении; (6) возможность реализации процесса в установках гидроочистки нефтяных дизельных фракций; (7) процесс легко интегрируется в производственную схему и инфраструктуру нефтеперерабатывающего комплекса.

Привлекательным является процесс каталитической деоксигенации, в котором водород заменяется на инертный газ. Однако данный процесс не нашёл промышленного применения из-за дезактивации катализатора за счёт коксообразования. Кроме этого, деоксигенация ненасыщенных триглицеридов и растительных масел может протекать значительно медленнее, чем деоксигенация МЭЖК, а также может приводить к существенному изменению распределения продуктов реакции, быстрому закоксовыванию и снижению выхода углеводородов [16].

Таким образом, из приведённых процессов превращения триглицеридов жирных кислот в моторные топлива, ГДО является наиболее привлекательным как с точки зрения реализации в промышленных масштабах, так и с точки зрения свойств конечного продукта. Именно поэтому в настоящее время на рынке можно найти уже внедрённые процессы ГДО.

1.2 Процессы и катализаторы гидродеоксигенации триглицеридов жирных кислот

Коммерческую реализацию процессов ГДО начали развивать только с 2007 года. Финская компания Neste Oil – лидер в развитии и внедрении процессов ГДО, разработала процесс под названием NEXBTL™ [17], в ходе которого сначала происходит ГДО масел на сульфидных катализаторах и затем структурная изомеризация на Pt-содержащих цеолитных катализаторах с целью улучшения низкотемпературных свойств топлив. Такие компании как UOP, Eni, Petrobrass, Haldor Topsøe и др. тоже стали развивать собственные технологии ГДО. В Таблице 1.2 приведено обобщение литературных данных

о промышленных процессах, которые в данный момент доступны на рынке, а также суммарные мощности заводов, на которых они реализованы [17–25].

Таблица 1.2 – Промышленные процессы производства дизельного топлива методом ГДО растительных масел.

Корпорация	Название технологии	Год запуска процесса	Расположение заводов	Производство в год
Neste Oil	NEXBTL™	2007	Финляндия, Сингапур, Голландия	~2.1 млн. тонн
UOP/Eni	Ecofining™	2008	Италия	~400 000 тонн
Petrobrass	H-Bio™	2008	Бразилия, Португалия	~1.6 млн. тонн*
Diamond Green Diesel	Ecofining™	2013	США	~500 000 тонн
AltAir Fuels	UOP Renewable Jet Fuel Process™	2014	США	~100 000 тонн
Renewable Energy Group Inc (REG)	Bio-Synfining™	2014	США	~1 млн. тонн
UPM	UPM BioVerno™	2015	Финляндия	~100 000 тонн
Preem	Hydroflex™ (Haldor Topsøe)	2016	Швеция	~200 000 тонн

* – в настоящее время не используется из-за высокой стоимости планируемого сырья.

Растительные масла и животные жиры являются смесью триглицеридов жирных кислот как с различной длиной цепи, так и с разным количеством двойных связей в углеводородных цепях. Поэтому исследование ГДО растительных масел и животных жиров осложняется анализом большого количества соединений. Многие исследователи используют в качестве модельных соединений метиловые эфиры жирных кислот, например метиллаурат – $C_{11}H_{23}COOCH_3$, метилпальмитат – $C_{15}H_{31}COOCH_3$, метилолеат –

$C_{17}H_{33}COOCH_3$ и др. Такой подход существенно упрощает анализ продуктов реакции, при этом закономерности превращения метиловых эфиров жирных кислот будут совпадать с закономерностями ГДО триглицеридов, так как в этих соединениях присутствует одна и та же функциональная группа сложного эфира. В процессе ГДО удаление кислорода из молекул эфиров жирных кислот может протекать по трём маршрутам [26; 27] (Рисунок 1.3): (1) прямая гидродеоксигенация с образованием углеводородов и отщеплением H_2O , (2) декарбоксилирование ($DeCO_2$) с образованием углеводородов и отщеплением CO_2 , (3) декарбонилирование ($DeCO$) также с образованием углеводородов и отщеплением CO и H_2O . Последние два маршрута часто объединяют в $DeCO_x$ маршруты.

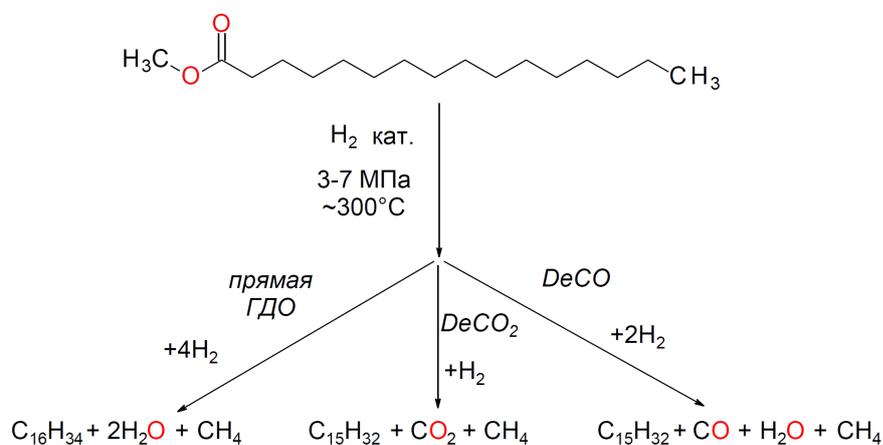


Рисунок 1.3 — Маршруты ГДО метилпальмитата ($C_{15}H_{31}COOCH_3$): прямая гидродеоксигенация, декарбоксилирование ($DeCO_2$) и декарбонилирование ($DeCO$).

$DeCO_x$ маршруты требуют меньше водорода. Однако эфиры жирных кислот с длиной углеводородной цепи из n атомов углерода ($C_{n-1}H_{2n-1}COOCH_3$) превращаются в углеводороды с длиной цепи равной $n - 1$ ($C_{n-1}H_{2n}$), а побочными продуктами реакции являются CO_2 и CO — типичные парниковые газы, которые могут также вступать в реакции метанирования (Уравнения 1.1 и 1.2) или сдвига водяного газа (Уравнение 1.3), что приводит к дополнительному потреблению водорода.





Учитывая направленность на сохранение числа атомов углерода в углеводородной цепи (важный принцип экономии атомов в «зелёной химии» [28]), DeCO_x маршруты являются нежелательными по сравнению с маршрутом прямой ГДО, в котором количество атомов углеводородной цепи сохраняется, с образованием $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ углеводородов и H_2O . Вода легче отделяется от газовых продуктов реакции, что облегчает повторное использование водородсодержащего газа в ГДО. В Таблице 1.3 суммированы недостатки и преимущества маршрутов ГДО.

Таблица 1.3 – Недостатки и преимущества маршрутов ГДО эфиров жирных кислот.

Маршрут	Недостатки	Преимущества
Прямая ГДО	Требуется больше H_2	Сохранение числа атомов углерода в цепи, побочный продукт – H_2O
DeCO_x	Образование CO и CO_2 , побочные реакции CO и CO_2	Требуется меньше H_2

Скорость реакции и селективность образования продуктов зависят от природы используемого катализатора и условий проведения процесса. Благородные металлы [26] и переходные металлы (Ni/SBA-15 и Co/SBA-15) [29] практически полностью направляют превращение триглицеридов и МЭЖК по DeCO_x маршрутам. На сульфидных $\text{Co(Ni)MoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторах реализуются все маршруты, при этом селективность по маршруту прямой ГДО составляет $\sim 65\%$ [26].

Селективность превращения эфиров жирных кислот зависит от состава и условий проведения процесса, при этом её можно практически полностью сместить в сторону DeCO_x маршрутов, заменив водород на инертный газ (He , N_2 или Ar) [8; 16; 30; 31]. Pd/C проявил наибольшую активность в деоксигенации эфиров в инертной атмосфере, а сульфидные системы оказались неактивными [16]. При таком подходе в продуктах реакции наблюдаются не только C_{n-1} углеводороды, но и продукты крекинга, олигомеризации, циклизации и ароматизации (в зависимости от силы кислотных центров носителя).

Активными катализаторами процесса ГДО являются благородные металлы ($\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [32], Pd/C [33], Ru/TiO_2 [34]) и традиционные сульфидные

катализаторы гидроочистки ($\text{NiMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [35; 36]). Однако недостатком благородных металлов является высокая стоимость и поэтому сложность использования в крупнотоннажных процессах; недостатком сульфидных систем является их дезактивация продуктами ГДО (H_2O , CO) и необходимость введения серосодержащих соединений для сохранения сульфидной фазы активного компонента [36]. Поэтому актуальной задачей является поиск новых несульфидных каталитических систем, активных и стабильных в процессе ГДО. Например, в последние годы в литературе проанализировано поведение катализаторов на основе переходных металлов ($\text{Ni}(\text{Cu})/\text{CeO}_2$ и $\text{Ni}(\text{Cu})/\text{ZrO}_2$ [37], Ni/HBEA [38], $\text{Ni}/(\text{Al})\text{-SBA-15}$ и $\text{Co}/(\text{Al})\text{-SBA-15}$ [29], Ni на SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SAPO-11, HZSM-5 и HY [39]), карбидов переходных металлов ($\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [40], NiMoC на ZSM-5, цеолите β , USY, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Al-SBA-15 [41], $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ [42], NiMoC-SiO_2 [43]), нитридов переходных металлов (Mo_2N , WN, VN на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [44], $\text{Mo}_2\text{N}/\text{C}$, CoMoN/C [45]) и фосфидов переходных металлов ($\text{Ni}_2\text{P}/\text{SBA-15}$ [46], $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$, $\text{CoP-Co}_2\text{P}/\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_2\text{P}/\text{SiO}_2$, MoP/SiO_2 , WP/SiO_2 [47]). Фосфидные катализаторы являются перспективными системами гидроочистки, и проявляют достаточно высокую активность, в том числе в реакциях ГДО, чтобы составить конкуренцию сульфидным системам [48].

1.3 Катализаторы на основе фосфидов переходных металлов

1.3.1 Каталитические свойства фосфидов переходных металлов

Фосфиды переходных металлов (Ni_2P , Co_2P , Fe_2P , MoP , WP и др.) впервые были исследованы как катализаторы в реакции восстановления нитробензола в 1958 году [49]. Группа исследователей во главе с O.W. Brown [49] изучала никелевые катализаторы в процессах восстановления нитросоединений. К этому времени подобные катализаторы традиционно готовили осаждением металла в виде оксида или гидроксида с последующим восстановлением водородом. O.W. Brown с сотрудниками варьировали природу аниона-осадителя (WO_4^{2-} [50], VO_3^- [51], MoO_4^{2-} [52], CrO_4^{2-} [52], PO_4^{3-} [49]). Катализаторы, приготовленные из фосфата, неожиданно показали высокую каталитическую активность [49]. Впервые было показано, что активной фазой является фосфид никеля [49]. В 1974 году E. L. Muetterties и J. C. Sauer исследовали каталитическую активность фосфидов переходных металлов в большом числе реакций (гидрирование, димеризация, полимеризация,

восстановление, гидроформилирование, карбонилирование) [53]. Более глубокие исследования каталитических свойств фосфидов переходных металлов продолжились на примере реакций гидрирования 1,3-бутадиена и дегидрирования метилциклогексана в работах лаборатории F. Nozaki в 70–80-х годах [54–57]. Далее интерес к фосфидам в качестве каталитических систем спал, и только в 1996 году W. R. A. M. Robinson и др. опубликовали работу [58], в которой исследовались каталитические свойства массивных и нанесённых фосфидов Ni и Co в реакции гидродеазотирования хинолина. В конце XX века последовали работы R. Prins, S. T. Oyama и др. исследователей, посвящённые гидродеазотированию анилинов и хинолинов, гидрообессериванию тиофенов и совместному гидрообессериванию-гидродеазотированию модельных смесей с использованием фосфидных катализаторов [59–62]. В 2007 году фосфиды исследуются в реакциях гидродегалогенирования в работах Shaojun Zhou и др. [63]. С 2011 года начинают появляться первые работы S. T. Oyama и др. исследователей, посвящённые получению компонентов моторных топлив в процессе ГДО модельных соединений возобновляемого сырья (гваякол, фенолы и т. д.) в присутствии фосфидных катализаторов [64–66]. В. А. Яковлевым и соавторами в 2014 году предложены новые Ni-Cu катализаторы для реакции ГДО гваякола, модифицированные фосфором, а также молибденом, при приготовлении которых образуются фосфиды [67]. В 2013 году E. J. Porczun и др. [68] впервые показали, что Ni₂P катализаторы проявляют высокую активность в реакции электрохимического выделения водорода. Это вызвало интерес исследователей к использованию фосфидных систем в реакциях электрохимического разложения воды [69]. L.-A. Stern и др. [70] показали, что Ni₂P также активен в электрохимической реакции выделения кислорода.

К настоящему времени фосфиды переходных металлов зарекомендовали себя как перспективные катализаторы реакций гидрооблагораживания: гидрирования ароматических соединений и удаления серо- и азотсодержащих соединений из нефтяных дистиллятов [71–75]. Было показано, что фосфиды Ni являются одними из наиболее активных фосфидных систем в реакциях ГДО алифатических эфиров [47; 76] и компонентов бионефти [64; 66]. Каталитические свойства фосфидов никеля прежде всего определяются их строением и природой активных центров.

1.3.2 Структура и активные центры фосфидов никеля

Никель способен образовывать с фосфором достаточно большое количество фосфидов с различной структурой и составом: NiP_3 , NiP_2 , NiP , Ni_5P_4 , Ni_2P , Ni_{12}P_5 , Ni_5P_2 , Ni_8P_3 и Ni_3P [77–79]. В богатых фосфором фазах (NiP_3 и NiP_2) атомы фосфора образуют полимерные единицы P_n , но связь в этих соединениях нельзя полностью отнести к ионной или ковалентной, так как каждый атом фосфора соединён как с атомами P, так и с атомами Ni. При нагревании богатые фосфором фазы разлагаются с образованием NiP , или богатых никелем фаз фосфидов. Соединения с соотношением $\text{Ni}/\text{P} \geq 1$ обладают высокой твёрдостью, высокой температурой плавления, хорошей устойчивостью к химическому воздействию и высокой тепло- и электропроводностью [77; 79]. Благодаря таким отличительным свойствам эти соединения ранее называли «твёрдыми металлами». К «твёрдым металлам» также относили бориды, карбиды, силициды и нитриды переходных металлов. Но, в отличие от боридов и карбидов, атомы фосфора не помещаются в промежутки между атомами никеля, что вызывает увеличение расстояния между атомами металла примерно на 15 % по сравнению с боридами и карбидами [77].

Ni_3P , Ni_{12}P_5 и Ni_2P являются фазами, которые наиболее часто встречаются при исследовании катализаторов на основе фосфидов никеля [73; 75]. В Ni_3P и Ni_2P основной структурной единицей являются девяти-координированные атомы никеля, где атом никеля находится в центре тригональной призмы, в вершинах которой находятся шесть атомов фосфора, и из трёх боковых граней выходят связи к трём оставшимся атомам фосфора. В Ni_{12}P_5 встречаются также восьми-координированные атомы никеля, где атом никеля находится в центре куба, в вершинах которого расположены атомы фосфора.

Кристаллическая решётка Ni_3P относится к тетрагональной сингонии, пространственная группа $I\bar{4}$ ($a = b = 0.8950$ нм, $c = 0.4385$ нм, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). Структура Ni_3P и вид сверху на плоскость $\text{Ni}_3\text{P}(001)$ приведены на Рисунке 1.4 [80].

Кристаллическая решётка Ni_{12}P_5 относится к тетрагональной сингонии, пространственная группа $I\frac{4}{m}$ ($a = b = 0.8644$ нм, $c = 0.5064$ нм, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). Структура Ni_{12}P_5 и вид сверху на плоскость $\text{Ni}_{12}\text{P}_5(001)$ приведены на Рисунке 1.5 [80].

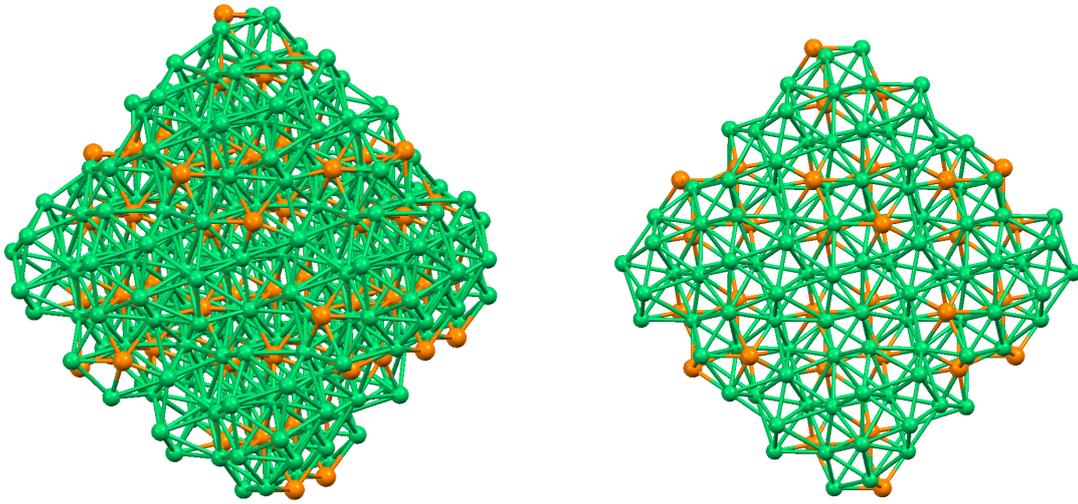


Рисунок 1.4 — Кристаллическая структура фазы Ni_3P и поверхности $\text{Ni}_3\text{P}(001)$ (зелёные шары — атомы никеля, оранжевые шары — атомы фосфора).

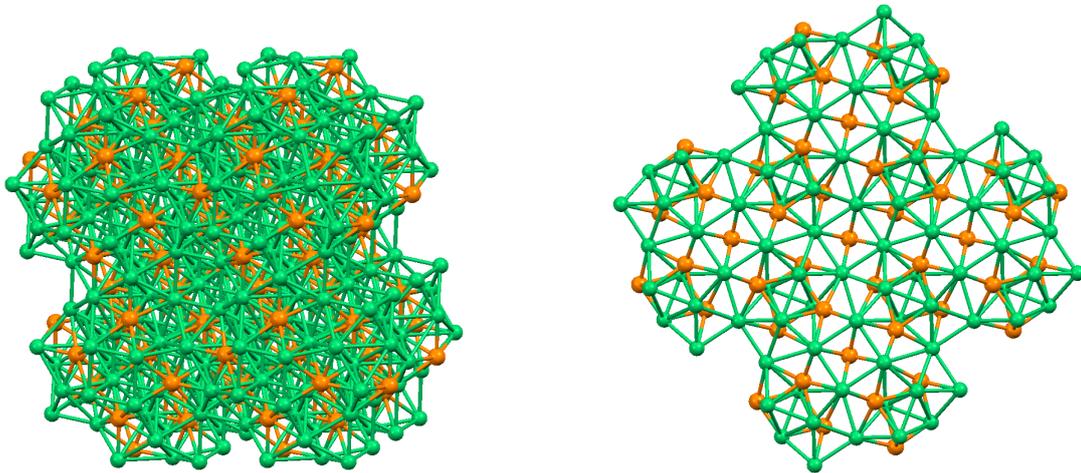


Рисунок 1.5 — Кристаллическая структура фазы Ni_{12}P_5 и поверхности $\text{Ni}_{12}\text{P}_5(001)$ (зелёные шары — атомы никеля, оранжевые шары — атомы фосфора).

Кристаллическая решётка Ni_2P относится к гексагональной сингонии, пространственная группа $\text{P}\bar{6}2\text{m}$ ($a = b = 0.5860$ нм, $c = 0.3370$ нм, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$). Структура Ni_2P и вид сверху на плоскость $\text{Ni}_2\text{P}(001)$ приведены на Рисунке 1.6 [80].

В связи с тем, что фаза Ni_2P проявляет наибольшую активность во многих реакциях, исследованию её строения, а также координации атомов Ni было уделено достаточно большое внимание [73–75]. Согласно DFT расчётам, в Ni_2P имеется два типа атомов никеля — положительно заряженные ($\text{Ni}^{+0.06}$) и отрицательно заряженные ($\text{Ni}^{-0.08}$) [81; 82]. Атомы фосфора, соответственно,

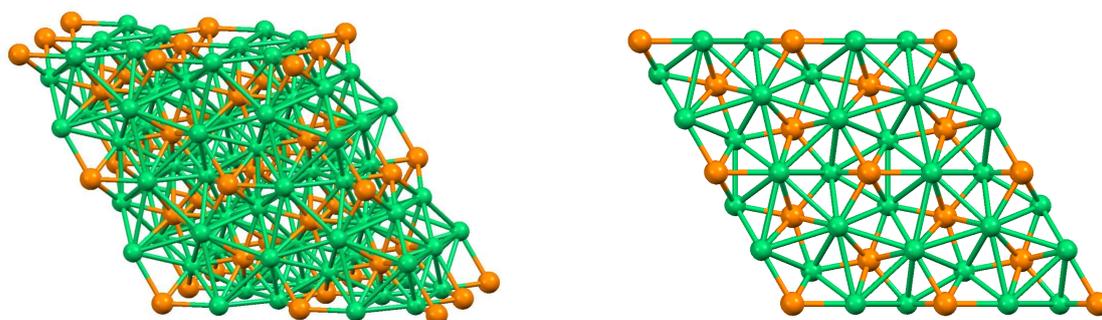


Рисунок 1.6 — Кристаллическая структура фазы Ni_2P и поверхности $\text{Ni}_2\text{P}(001)$ (зелёные шары — атомы никеля, оранжевые шары — атомы фосфора).

тоже заряжены положительно и отрицательно (в среднем получается $\text{P}^{+0.02}$). Но так как значения зарядов малы и близки к нулю, то экспериментально отличить их методом РФЭС от Ni^0 или P^0 нельзя, поэтому во многих работах авторы приписывают никелю небольшой положительный заряд ($\text{Ni}^{\delta+}$), а фосфору — небольшой отрицательный заряд ($\text{P}^{\delta-}$) [72; 83; 84].

S. T. Oyama и Y.-K. Lee [85] структурно выделили два типа металлических центров Ni_2P (Рисунок 1.7): Ni(1) — тетраэдрический (ближайшими являются четыре атома фосфора, два на расстоянии 0.2233 нм и два на расстоянии 0.2238 нм) и Ni(2) — квадратно-пирамидальный (ближайшими являются пять атомов фосфора, один на расстоянии 0.2403 нм и четыре на расстоянии 0.2445 нм). Было сделано предположение, что тетраэдрические центры участвуют в превращении 4,6-диметилдобензотиофена по маршруту прямого гидрообессеривания, тогда как квадратно-пирамидальные отвечают в основном за маршрут гидрирования [74; 85] (Рисунок 1.7).

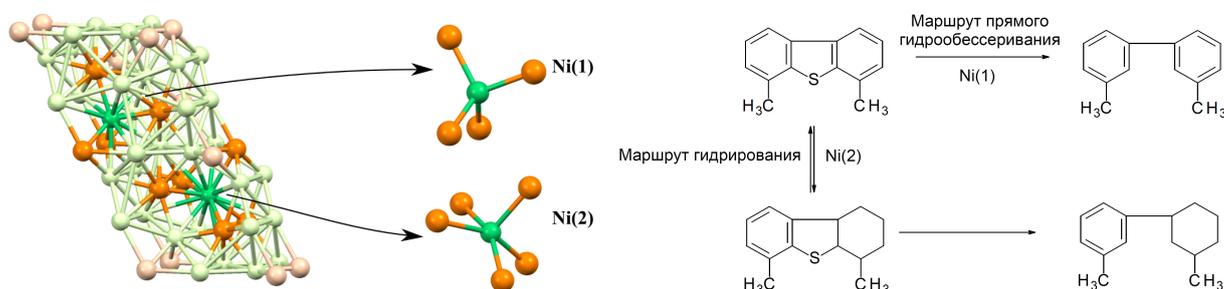


Рисунок 1.7 — Два типа металлических центров в Ni_2P : Ni(1) — тетраэдрический, Ni(2) — квадратно-пирамидальный (зелёные шары — атомы никеля, оранжевые шары — атомы фосфора) и схема гидрообессеривания 4,6-диметилдобензотиофена.

Данный подход классификации активных центров учитывает только типы атомов кристаллической структуры, но не поверхностные координационно-ненасыщенные центры. Несмотря на то, что в литературе отсутствует критика этого подхода, всё больше исследователей при описании фосфидных катализаторов отмечают наличие металлических и кислотных центров [86–88]. На Рисунке 1.8 изображена модель поверхности $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ катализатора (приготовленного методом ТПВ нанесённого фосфата никеля), предложенная Jixiang Chen и др. [89]. На поверхности носителя присутствуют наночастицы Ni_2P , атомы Ni в которых являются металлическими центрами гидрирования и гидрогенолиза. На поверхности Ni_2P частиц также имеются кислотные P–OH центры, однако, основной вклад в концентрацию кислотных P–OH центров вносят невосстановленные PO_x группы на поверхности носителя ($\text{H}_n\text{PO}_4^{(3-n)-}$, $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ и $(\text{PO}_3^-)_n$ [90]) и элементарный фосфор (согласно Jixiang Chen и др. – $\text{P}_2(\text{P}_4)$).

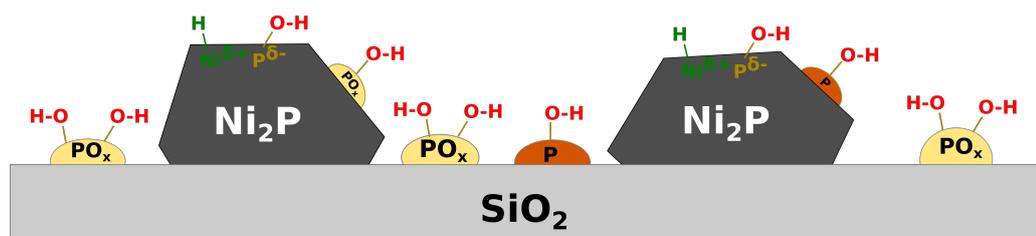


Рисунок 1.8 – Модель поверхности $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ катализатора учитывающая наличие кислотных и металлических активных центров.

Кислотные центры Ni-фосфидного катализатора могут влиять на каталитические свойства, ускоряя отдельную стадию (гидролиз, дегидратация, гидратация), или являясь центром адсорбции превращающихся молекул. В свою очередь, способ приготовления Ni-фосфидных катализаторов, а также условия их приготовления могут оказывать влияние на состав и структуру активного компонента, а также на его каталитические свойства.

1.3.3 Методы приготовления нанесённых фосфидов никеля

В литературе описано несколько способов приготовления фосфидов никеля, основными из которых являются: ТПВ предшественников, полученных пропиткой носителя растворами, приготовленными с использованием соли никеля и гидрофосфата аммония или гидроксида никеля и фосфористой кислоты, синтез с использованием гипофосфитов, взаимодействие предшественника

Ni с PH_3 , взаимодействие предшественника Ni с фосфорорганическими соединениями (температурно-программируемое фосфидирование — ТПФ). Гораздо реже используется взаимодействие металлического Ni или его соединений с фосфором (или Na_3P), восстановление фосфатов в плазме водорода и соль-вольтермальные методы. Аббревиатура ТПВ будет далее в тексте применяться только для обозначения метода восстановления предшественников для получения катализаторов в фосфидной форме без непосредственного анализа газов и с однозначно-заданной конечной температурой (400, 450, 500, 550, 600 или 650 °C). Тогда как H_2 -ТПВ будет называться аналитический метод температурно-программируемого восстановления водородом с анализом газовой фазы и непрерывным нагревом до ~ 900 °C, с целью определения температур процессов, протекающих при восстановлении предшественников.

Температурно-программируемое восстановление «фосфатных» предшественников

Для получения «фосфатного» предшественника, как правило, используют следующие соли: нитрат или ацетат никеля, гидрофосфат аммония ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ или $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$), а также ортофосфорную кислоту [73; 74]. При смешении растворов солей никеля и фосфора выпадает осадок ($\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ или NiNH_4PO_4). Полученный осадок растворяют добавлением концентрированной HNO_3 , и после этого, полученный прозрачный раствор используют для пропитки носителя. Предшественник сушат при температуре 110–120 °C, потом прокаливают при $T_{\text{п}} = 400\text{--}500$ °C (для удаления соединений азота и других соединений, в зависимости от выбранной соли металла).

Далее проводят ТПВ в токе водорода ($100\text{--}1000$ см³/(мин·г-кат)). Обычно в течение первых 1.5 часов нагрев ведут со скоростью 2–3 °C/мин до 300–350 °C, далее снижают скорость нагрева до 1 °C/мин, после ~ 5 часов нагрев останавливают и выдерживают образец несколько часов при $T_{\text{в}} = 550\text{--}650$ °C. В нескольких работах показано, что необходимо использовать достаточно большие скорости потока водорода (>100 см³/мин) и медленный нагрев (<2.5 °C/мин) для получения наиболее активных катализаторов гидрообессеривания [91] и гидродехлорирования [63; 92]. С. Stinner и др. [90] объясняют влияние скорости потока водорода тем, что при восстановлении оксидных частиц никеля и фосфора образуется вода, диффузия которой

замедляется за счёт пористой структуры носителя, поэтому повышение давления паров воды в порах может смещать равновесие реакций восстановления в обратную сторону.

После восстановления образец охлаждают до комнатной температуры (в токе водорода, гелия или азота), и затем проводят пассивацию при комнатной температуре в токе 0.1–2.0 % O_2/He продолжительностью до 4 часов. Пассивацию осуществляют для предотвращения глубокого окисления дисперсных частиц фосфидов на воздухе. Для проведения каталитических экспериментов образец переносят в каталитический реактор и проводят ревосстановление при $T_{рев} = 450$ °С в течение 1–3 часов.

Параметры температурной обработки и восстановления предшественников Ni-фосфидных катализаторов, использовавшиеся в литературе, приведены в Таблице 1.4. Из представленных данных видно, что чаще всего «фосфатные» предшественники Ni-фосфидных катализаторов прокаливали при $T_{п} = 400$ и 500 °С, без исследования влияния температуры термообработки на каталитические свойства. В то же время, в результате исследования влияния температуры прокаливания Ni-Mo предшественников на активность нанесённых на SiO_2 фосфидных катализаторов в реакции ГДО метиллаурата показано, что оптимальной температурой прокаливания является 600 °С. Условия восстановления тоже сильно отличаются. При этом выбор условий восстановления предшественников до фосфидов авторы часто аргументируют результатами, полученными в H_2 -ТПВ экспериментах (по максимумам пиков поглощения водорода или выделения фосфина).

Последняя возможная стадия синтеза катализаторов — пассивация для переноса образца в каталитический реактор и ревосстановление непосредственно перед испытаниями при более мягких условиях (*ex situ* метод). Anjie Wang и др. показали, что в реакции гидрообессеривания дибензотиофена катализаторы, приготовленные методом *ex situ*, уступают по активности образцам, восстановленным непосредственно в каталитическом реакторе *in situ* [91]. Несмотря на это, в большинстве работ по исследованию фосфидных катализаторов продолжает использоваться именно *ex situ* метод, отсутствует детальное исследование влияния пассивации и хранения на воздухе на каталитические свойства.

Непосредственное влияние на природу фазы фосфида никеля после ТПВ оказывает исходное мольное соотношение Ni:P. С. Stinner и др. [90] показали,

Таблица 1.4 — Условия температурной обработки «фосфатных» предшественников Ni-фосфидных катализаторов в соответствии с литературными данными.

$T_{\text{п}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{в}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{в}}, \text{ч}$	$T_{\text{рев}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{рев}}, \text{ч}$	Реакции	Ссылка
400	650	3	450	1	ГДА пропиламина	[93]
500	552	2	450	2	ГОВ 4,6-ДМДБТ	[94]
400	650	3	450	1	ГДА пропионитрила	[95]
500	580	0.5	— (<i>in situ</i>)	—	ГДО соевого масла, ГОВ дизельного топлива	[96; 97]
500	650	3	—	—	ГДО метиллаурата	[47]
500	590	2	450	2	ГДО 2-МТГФ	[98]
500	590	2	450	3	ГДО 2-МТГФ	[99]
500	610	2	450	2	ГДО этанола	[100]
500	650	3	450	1	ГДО анизола	[101]
500	568	2	450	2	ГДО гваякола	[64]
500	610	2	450	2	ГДО 2-МТГФ	[66]
400	610	—	450	2	ГОВ 4,6-ДМДБТ	[85]
500	577	2	450	2	ГДА замещённых пиперидинов, совместное ГДА хинолина, ГОВ дибензотиофена и ГДО бензофурана	[102; 103]
500	650	—	377	2	ГОВ тиофена	[71; 72]

$T_{\text{п}}$ — температура прокаливания, $T_{\text{в}}$ — температура восстановления, $t_{\text{в}}$ — длительность восстановления, $T_{\text{рев}}$ — температура ревосстановления, $t_{\text{рев}}$ — длительность ревосстановления. ГДА — гидродеазотирование, ГОВ — гидрообессеривание, ГДО — гидродеоксигенация, 4,6-ДМДБТ — 4,6-диметилдибензотиофен, 2-МТГФ — 2-метилтетрагидрофуран. *in situ* — восстановление в каталитическом реакторе без стадий пассивации и ревосстановления.

что при использовании соотношения Ni:P = 2:1 на поверхности SiO₂ формируются фазы Ni₁₂P₅ и Ni₃P, при Ni:P = 1.7:1 — фазы Ni₁₂P₅ и Ni₂P, а при Ni:P = 1.5:1 — только фаза Ni₂P. S. T. Oyama и др. [104] использовали молярные соотношения Ni:P = 2:1, 1:1, 1:1.8, 1:2, 1:2.2 и 1:3, и показали методом РФА, что при соотношении 2:1 образуется смесь фаз Ni₁₂P₅ и Ni₂P, а при более высоком содержании фосфора образуется только фаза Ni₂P. При этом, для получения наиболее активного катализатора в гидрообессеривании дибензотиофена и гидродеазотировании хинолина, оптимальным является соотношение Ni:P = 1:2. S. J. Sawhill и др. [72] подтвердили данную закономерность для Ni-фосфидных катализаторов, нанесённых на SiO₂, однако для образцов, нанесённых на γ -Al₂O₃, при соотношении Ni:P = 1:1.5 образовывалась смесь Ni₁₂P₅ и Ni₂P, а чистая фаза Ni₂P формировалась только при Ni:P = 1:2. Методом РФЭС авторы доказали образование AlPO₄ на поверхности γ -Al₂O₃, что объясняет необходимость наличия избытка фосфора при использовании γ -Al₂O₃ в качестве носителя по сравнению с SiO₂.

Метод ТПВ «фосфатных» предшественников является самым распространённым методом для синтеза фосфидных катализаторов. Существенным недостатком этого метода является высокая температура восстановления «фосфатных» предшественников (550–650 °С), которая способствует спеканию как активного компонента, так и носителя. Другим недостатком является сильное взаимодействие фосфатов с γ -Al₂O₃. В отличие от относительно инертного SiO₂, γ -Al₂O₃ легко реагирует с фосфатами при высоких температурах с образованием AlPO₄ [75]. При этом необходим большой избыток фосфора, а удельная поверхность катализатора заметно снижается в результате спекания AlPO₄ при высоких температурах [105]. Вследствие этого, усилия многих исследователей направлены на разработку новых низкотемпературных методов синтеза фосфидных катализаторов, нанесённых на γ -Al₂O₃ и другие носители.

Температурно-программируемое восстановление «фосфитных» предшественников и гипофосфитный метод

Оказалось, что использование фосфористой кислоты (H₃PO₃) в качестве предшественника фосфора («фосфитный» метод), приводит к снижению температуры ТПВ (до 450–500 °С) [66; 75; 84]. Атом фосфора в H₃PO₃ имеет более

низкую степень окисления (+3), по сравнению с фосфатами (+5), и связь P–O является более слабой, чем в фосфатах [106]. Кроме того, фосфористая кислота и фосфиты обладают свойствами восстановителей за счёт наличия связи P–H [75; 84].

Для приготовления предшественника по «фосфитному» методу носитель пропитывают водным раствором, полученным с использованием $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и H_3PO_3 . Затем носитель сушат при температуре 40–80 °С. После сушки проводят ТПВ в токе водорода (скорость нагрева 1–2 °С/мин, $T_{\text{в}} = 400\text{--}600$ °С). При этом либо используют стехиометрическое количество $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и H_3PO_3 — $\text{Ni}:\text{P} = 1:1$ [84], либо используют избыток фосфора [66; 107]. И стехиометрическое количество, и избыток фосфора позволяет получить фазу Ni_2P на SiO_2 без примесей других фаз фосфидов. Но, несмотря на более низкие температуры восстановления, в случае «фосфитного» метода также не удаётся избежать сильного взаимодействия соединений фосфора с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [108].

Следующими соединениями фосфора с более низкой степенью окисления (+1) являются гипофосфористая кислота (H_3PO_2), гипофосфиты аммония ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_2$) и натрия (NaH_2PO_2). Гипофосфит обладает свойствами сильного восстановителя и имеет две связи P–H, поэтому имеется возможность восстанавливать соединения Ni непосредственно гипофосфитом при нагревании в инертной атмосфере. Исходно готовят раствор NiCl_2 и NaH_2PO_2 , которым пропитывают носитель. Затем нагревают предшественник до $\sim 200\text{--}300$ °С в инертной атмосфере (N_2 или Ar) в течение 0.5–3 часов. Затем для удаления ионов Na и Cl, а также побочных продуктов синтеза несколько раз промывают образец дистиллированной водой или раствором аммиака [107; 109; 110]. Для восстановления нанесённых гипофосфитов также применялся метод ТПВ ($T_{\text{в}} = 300\text{--}500$ °С и $t_{\text{в}} = 1$ ч) [111]. Было показано, что катализаторы, полученные гипофосфитным методом, превосходят по активности образцы, приготовленные с использованием фосфатов, в гидрообессеривании дибензотиофена [107] и ГДО пальмитиновой кислоты [105]. При этом в обоих случаях наблюдается формирование только фазы Ni_2P при соотношениях $\text{Ni}:\text{P} = 1:1.25, 1:1.33, 1:1.5, 1:1.75$ [107] и 1:2 [105].

Основными недостатками гипофосфитного метода являются: большое количество стоков при синтезе, образование побочных продуктов, а также высокая стоимость гипофосфитов.

Формирование фосфидов никеля в результате взаимодействия предшественников Ni с PH_3

Е. L. Muettterties и J. C. Sauer [53] впервые применили метод фосфидирования нанесённых металлов в газовой фазе с использованием PH_3 ещё в 1974 году. В настоящее время этот метод набирает популярность за счёт относительно низкой температуры синтеза фосфидов, и из-за того, что можно регулировать размер частиц на стадии приготовления нанесённых металлов или оксидов [75].

В соответствии с данным методом, сначала готовят нанесённый металл или оксид металла (как правило, методом пропитки), затем помещают предшественник в реактор и проводят обработку в токе 15–25 % PH_3/H_2 при температурах 150–450 °C [112–115]. Получаемая фаза фосфида в данном случае зависит от температуры обработки: при температуре 100 °C наблюдается образование Ni_3P и Ni_2P фаз, при температуре >150 °C образуется только Ni_2P [112; 113]. Для газофазного фосфидирования применяют и другую методику, которая позволяет не использовать непосредственно газообразный PH_3 . В реактор помещают два тигля с предшественником фосфора (NaH_2PO_2 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_2$, H_3PO_2) и нанесённым предшественником металла, так, чтобы поток H_2 сначала проходил через предшественник фосфора, а затем через металлический предшественник, и проводят нагрев до 300 °C [116]. Есть работа по фосфидированию нанесённого сульфида никеля (Ni_9S_8) таким же способом с получением фосфида никеля [117].

Газофазное фосфидирование позволяет избежать сильного взаимодействия соединений фосфора с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в качестве носителя и существенно снизить температуру обработки предшественников. Также этим методом удаётся получить высокодисперсные частицы фосфида, размер которых близок к размеру исходных металлических частиц [112; 116; 117]. Однако, этот метод трудно реализовать технически в больших масштабах, а в случае разложения солей сложно обеспечить постепенное образование PH_3 и его поступление в каталитический реактор.

Формирование фосфидов никеля в результате взаимодействия предшественников Ni с фосфорорганическими соединениями

В методе жидкофазного фосфидирования также используются нанесённые металлические или оксидные предшественники, фосфидирование проводится в каталитическом реакторе раствором трифенилфосфина (PPh_3) в *n*-гептане или *n*-додекане с одновременной подачей H_2 [118–122]. Как правило используют 2–4 % раствор PPh_3 и программируемый нагрев до 250–400 °С. Jixiang Chen и др. [122] предложили механизм фосфидирования Ni/SiO₂ *in situ* трифенилфосфином. Исходно, PPh_3 адсорбируется на наночастицах Ni с образованием поверхностного комплекса Ni– PPh_3 . В присутствии водорода, на поверхности частиц Ni также образуются адсорбированные атомы H, которые способствуют гидрогенолизу C–P связи с образованием элементарного фосфора или PH_3 . Образующийся на поверхности фосфор может диффундировать внутрь наночастицы с образованием фосфида, а PH_3 тоже может вступать во взаимодействие с металлом с образованием фосфида. Как и газофазное фосфидирование, этот метод позволяет получить высокодисперсные частицы фосфида никеля, а также избежать сильного взаимодействия соединений фосфора с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [120; 122].

На природу образующейся фазы фосфида влияет как температура фосфидирования, так и фаза предшественника фосфида (оксидная или металлическая). Junen Wang и др. [118] показали, что при использовании оксидного предшественника можно получить фазу Ni_2P при температуре 220 °С, а при использовании металлического — уже при 170 °С. Однако не стоит использовать достаточно высокие температуры (>370 °С) и большие времена фосфидирования (>16 часов), так как в этом случае могут образовываться богатые фосфором фазы (например NiP_2), которые проявляют меньшую активность в реакциях гидроочистки [118].

В литературе также распространены жидкофазные методы синтеза наночастиц фосфидов металлов с применением триоктилфосфина. Исходно готовят раствор ацетилацетоната никеля в триоктилфосфине и олеиламине (часто добавляют октадецен и триоктилфосфиноксид) и нагревают полученную смесь в инертной атмосфере до ~300 °С в течение 1–3 часов [123–126]. При этом наблюдается образование монодисперсных наночастиц фосфидов

никеля, имеющих различный состав в зависимости от условий синтеза и соотношения исходных реагентов. В ходе синтеза можно добиться условий, при которых получают полые наночастицы Ni_2P или Ni_{12}P_5 за счёт эффекта Киркендалла, возникающего из-за более эффективной диффузии металла из центра в фосфидную фазу, быстро образующуюся на поверхности наночастицы [123; 124]. Hua Song и др. [127; 128] адаптировали метод формирования наночастиц фосфида Ni для получения нанесённых $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MCM-41}$ и $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TiO}_2$ катализаторов и заменили триоктилфосфин на PPh_3 . Несмотря на то, что данный метод позволяет получить практически монодисперсные наночастицы, его недостатком является большое количество стоков и побочных продуктов, а также дорогие реагенты, что позволяет применять этот метод только на лабораторном уровне.

Другие методы получения нанесённых фосфидов никеля

Менее распространёнными методами приготовления фосфидов никеля являются: восстановление фосфатов в плазме водорода, взаимодействие элементарного фосфора или Na_3P с соединениями Ni и сольвотермальные методы.

Anjie Wang и др. [129; 130] впервые применили метод с использованием плазмы для синтеза фосфидов металлов. Как оказалось, таким образом можно восстановить не только оксид металла, но и фосфаты, с образованием фосфидных фаз. Простой нагрев (950–1000 °C) оксида никеля или металлического никеля с красным или белым фосфором в запаянной ампуле также приводит к образованию фосфидов никеля [75]. Однако образуется смесь фосфидов, при этом процессом сложно управлять. Это относится также и к методу восстановления тиофосфата никеля [131]. Сольвотермальные методы требуют более низких температур и являются более управляемыми. Например, при нагреве NiCl_2 и Na_3P в толуоле в автоклаве до 150–200 °C можно получить частицы Ni_2P [132]. Lining Ding и др. [88] предложили метод приготовления фосфида никеля, нанесённого на углеродный носитель, с использованием микроволнового излучения. В качестве предшественников использовали NiCl_2 и красный фосфор. При этом фаза Ni_2P образовывалась менее чем за 10 мин при температурах 160–200 °C.

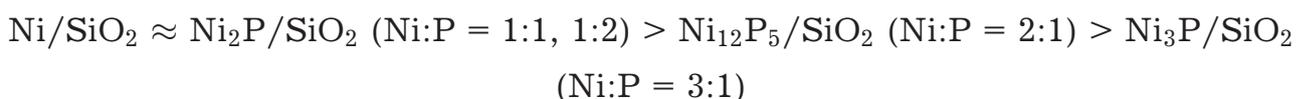
Описанные в данном разделе методы менее интересны с практической точки зрения, так как либо требуют специального оборудования, либо являются малоуправляемыми.

1.3.4 Каталитические свойства нанесённых фосфидов никеля в реакции гидродеоксигенации алифатических эфиров жирных кислот

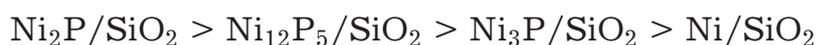
В Таблице 1.5 приведён перечень Ni-фосфидных катализаторов, испытанных в реакции ГДО модельных соединений растительных масел и жиров.

Yongxing Yang и др. [46] исследовали ГДО метилолеата в присутствии Ni₂P/SBA-15. Катализаторы готовили методом ТПВ «фосфатного» предшественника, при этом было показано, что Ni₂P/SBA-15 проявляет меньшую активность, чем Ni/SBA-15 (в интервале температур 250–340 °С и давлений 0.3–4.0 МПа). Ni/SBA-15 продемонстрировал высокую селективность превращения метилолеата по маршрутам DeCO_x, в то время как в присутствии Ni₂P/SBA-15 наблюдаются также продукты прямой ГДО (соотношение C₁₈/C₁₇ углеводородов ~0.54 при температуре 290 °С).

Jixiang Chen и др. [47] варьировали содержание фосфора в никель-фосфидных системах (приготовленных из «фосфатных» предшественников), получив при этом катализаторы с различными фазами фосфидов никеля, и предложили следующий ряд активностей различных фосфидов никеля и металлического никеля, нанесённых на SiO₂, в ГДО метиллаурата (при 300–340 °С, 2.0 МПа):



При снижении содержания фосфора доля продуктов прямой ГДО метиллаурата – C₁₂ углеводородов уменьшается [47] в следующей последовательности:



Yongxing Yang и др. [133] получили следующий ряд активностей для фосфидов никеля и металлического никеля на SBA-15 в ГДО метилолеата (при 250–340 °С, 0.3–4.0 МПа):

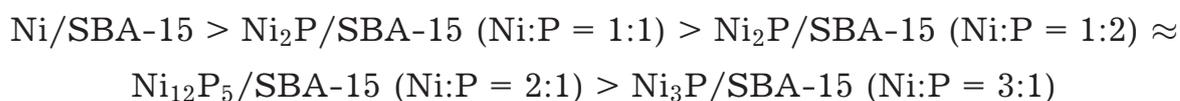


Таблица 1.5 — Катализаторы на основе фосфидов никеля, испытанные в ГДО модельных соединений растительных масел и жиров.

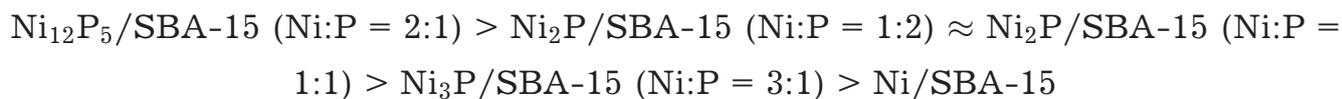
Катализаторы	Метод приготовления	Мольное соотношение Ni:P	Модельное соединение или сырьё для ГДО	Ссылка
Ni ₂ P/SBA-15	<i>ex situ</i> ТПВ «фосфатного» предшественника (T _в = 650 °С)	1:1	C ₁₇ H ₃₃ COOCH ₃	[46]
Ni ₂ P/SiO ₂ , Ni ₂ P/MCM-41, Ni ₂ P/SBA-15	<i>ex situ</i> ТПВ «фосфатного» предшественника (T _в = 650 °С, T _{рев} = 450 °С)	1:1	C ₁₁ H ₂₃ COOCH ₃	[134]
Ni ₃ P-Ni/SiO ₂ , Ni ₃ P-Ni ₁₂ P ₅ /SiO ₂ , Ni ₁₂ P ₅ /SiO ₂ , Ni ₂ P/SiO ₂	<i>ex situ</i> ТПВ «фосфатного» предшественника (T _в = 650 °С, T _{рев} = 450 °С)	3:1, 2.5:1, 2:1, 1:1, 1:2	C ₁₁ H ₂₃ COOCH ₃	[47]
Ni ₃ P/SBA-15, Ni ₁₂ P ₅ /SBA-15, Ni ₂ P/SBA-15	<i>ex situ</i> ТПВ «фосфатного» предшественника (T _в = 650 °С)	3:1, 2:1, 1:1, 1:2	C ₁₇ H ₃₃ COOCH ₃	[133]
Ni ₂ P, Ni ₂ P/SiO ₂	разложение гипофосфита при 230–250 °С	1:1.5	C ₁₅ H ₃₁ COOCH ₃	[135]
Ni ₂ P, Ni ₂ P/SiO ₂	разложение гипофосфита при 300 °С, <i>ex situ</i> ТПВ «фосфатного» предшественника	1:1.5, 1:2	C ₁₅ H ₃₁ COOCH ₃	[136]
Ni ₂ P/SiO ₂	<i>ex situ</i> ТПВ «фосфитного» предшественника (T _в = 580–780 °С, T _{рев} = 450 °С)	1:1	C ₁₁ H ₂₃ COOCH ₃	[137]
Ni ₂ P/SiO ₂	ТПФ PPh ₃ Ni/SiO ₂	от 1:1.4 до 1:4	C ₁₁ H ₂₃ COOCH ₃	[122]

продолжение следует

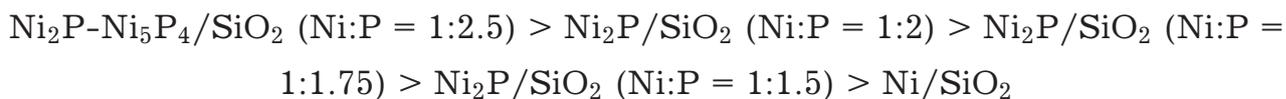
(окончание)

Катализаторы	Метод приготовления	Мольное соотношение Ме:Р	Моделное соединение или сырьё для ГДО	Ссылка
Ni ₂ P/SiO ₂ , Ni ₃ P-Ni ₁₂ P ₅ /γ-Al ₂ O ₃ , Ni ₂ P/TiO ₂ , Ni ₂ P/SAPO-11, Ni ₂ P-Ni ₁₂ P ₅ /HY, Ni ₂ P/CeO ₂	<i>ex situ</i> ТПВ «фосфатного» предшественника (T _в = 650 °С, T _{рев} = 450 °С)	1:1	C ₁₁ H ₂₃ COOCH ₃	[138]
Ni ₂ P/SiO ₂	<i>ex situ</i> ТПВ «фосфатного» предшественника (T _в = 650 °С, T _{рев} = 450 °С)	1:1	C ₁₁ H ₂₃ COOCH ₃	[139]
Ni ₂ P, Ni ₂ P/MCM-41	<i>ex situ</i> ТПВ «фосфатного» предшественника (T _в = 600 °С)	2:1	C ₁₅ H ₃₁ COOCH ₃	[140]
NiMoP/SiO ₂	<i>ex situ</i> ТПВ «фосфатного» предшественника (T _в = 650 °С, T _{рев} = 450 °С)	(Ni+Mo):P = 1:1	C ₁₁ H ₂₃ COOCH ₃	[141]
Ni ₂ P/SiO ₂	<i>ex situ</i> ТПВ «фосфатного» предшественника (T _в = 650 °С, T _{рев} = 450 °С)	1:1	C ₁₁ H ₂₃ COOCH ₃	[142]
Ni ₂ P/AC, Ni ₂ P-Ni ₁₂ P ₅ /AC, Ni ₁₂ P ₅ /AC, Ni-Ni ₁₂ P ₅ /AC	<i>ex situ</i> ТПВ «фосфатного» предшественника (T _в = 600 °С)	4:1, 3:1, 2:1, 1.5:1, 1:1, 1:1.25, 1:2	C ₁₅ H ₃₁ COOH	[143]
Ni ₂ P/SiO ₂ , Ni ₂ P/HY	<i>in situ</i> ТПВ «фосфатного» предшественника (T _в = 580 °С)	1.7:1, 1.4:1	соевое масло	[96]
Ni-Ni ₃ P/γ-Al ₂ O ₃ , Ni ₃ P-Ni ₁₂ P ₅ /γ-Al ₂ O ₃ , Ni ₁₂ P ₅ /γ-Al ₂ O ₃ , Ni ₂ P/γ-Al ₂ O ₃	<i>ex situ</i> ТПВ «фосфатного» предшественника (T _в = 650 °С, T _{рев} = 450 °С)	1:1, 1:1.5, 1:2, 1:2.5	C ₁₁ H ₂₃ COOCH ₃	[144]

Этот ряд согласуется с предыдущими работами, однако ряд для селективности по C_{18} углеводородам уже отличается, наибольшую селективность показал $Ni_{12}P_5/SBA-15$ ($C_{18}/C_{17} \sim 0.67$ при температуре $290\text{ }^\circ\text{C}$) [133]:



Qingxin Guan и др. [135; 136] получили противоположный результат — в ГДО метилпальмитата Ni_2P/SiO_2 проявил более высокую активность, чем Ni/SiO_2 (при $270\text{--}330\text{ }^\circ\text{C}$, $0.5\text{--}3.0$ МПа), однако в качестве предшественника в этой работе использовался гипофосфит:

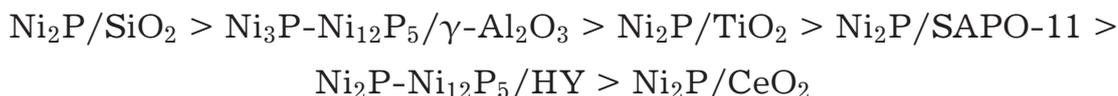


Зависимость селективности по маршруту прямой ГДО в работе Qingxin Guan и др. [135; 136] совпадает с данными Jixiang Chen и др. [47]. Селективность по C_{16} углеводородам и активность уменьшается при снижении содержания фосфора.

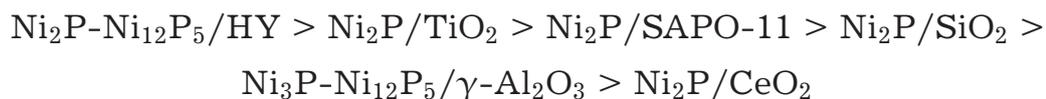
Hui Xin и др. [143] варьировали содержание фосфора в Ni-фосфидных катализаторах, нанесённых на активированный уголь (AC). Образцы готовили методом ТПВ «фосфатных» предшественников. Для образцов Ni_2P/AC с Ni:P = 1:2, 1:1.25 конверсия пальмитиновой кислоты (при $350\text{ }^\circ\text{C}$, 0.1 МПа) составила около 86 %. В присутствии образцов с соотношением Ni:P = 1:1, 1.5:1, 2:1, 3:1 и 4:1 конверсия пальмитиновой кислоты составила 100 %, а основными продуктами были C_{15} и более лёгкие углеводороды (продукты крекинга).

Zhena Zhang и др. [144] исследовали влияние соотношения Ni:P (1:1, 1:1.5, 1:2, 1:2.5) на свойства Ni-фосфидных катализаторов, нанесённых на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. При повышении содержания фосфора активность катализаторов в ГДО метиллаурата увеличивается (при $300\text{--}340\text{ }^\circ\text{C}$, 3.0 МПа), а соотношение C_{12}/C_{11} углеводородов снижается, что авторы связывают не только с изменением фазы активного компонента (Таблица 1.5), но и с увеличением количества кислотных центров на поверхности.

В работе Heng Shi и др. [138] исследовалось влияние носителя на свойства Ni-фосфидных систем, приготовленных методом ТПВ «фосфатных» предшественников (Ni:P = 1:1), и был предложен ряд активности полученных катализаторов в реакции ГДО метиллаурата (при $300\text{--}340\text{ }^\circ\text{C}$, 3.0 МПа):



Селективность по маршруту прямой ГДО снижается в следующем ряду [138]:



Влияние природы носителя авторы объясняют различным числом кислотных центров и различной способностью носителя к восстановлению. Предполагается наличие синергизма между металлическими центрами и кислотными центрами или кислородными вакансиями, но нет объяснения природы данного явления.

Yan Yang и др. [134] использовали SiO_2 , MCM-41 и SBA-15 для приготовления Ni-фосфидных катализаторов с различной дисперсностью (методом ТПВ «фосфатного» предшественника, Ni:P = 1:1). Были получены катализаторы с различным средним размером частиц: 3.0 нм ($\text{Ni}_2\text{P}/\text{MCM-41}$), 4.3 нм ($s\text{-Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$, приготовленный золь-гель методом), 9.3 нм ($\text{Ni}_2\text{P}/\text{SBA-15}$), 11.4 нм ($\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-H}$, у исходного SiO_2 $S_{\text{БЭТ}} = 548 \text{ м}^2/\text{г}$) и 12.0 нм ($\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-L}$, у исходного SiO_2 $S_{\text{БЭТ}} = 341 \text{ м}^2/\text{г}$). Активность катализаторов в ГДО метиллаурата (при 300–340 °С, 2.0 МПа) снижалась в следующем ряду:



Однако авторы не дают объяснения наблюдаемой закономерности.

Jixiang Chen и др. [122] исследовали влияние условий жидкофазного фосфидирования (ТПФ) Ni/SiO_2 раствором PPh_3 в *n*-додекане на активность полученных катализаторов в реакции ГДО метиллаурата (при 300–340 °С, 3.0 МПа). Оптимальной температурой ТПФ оказалась 250 °С, оптимальным соотношением Ni:P — 1:1.5. Соотношение Ni:P варьировали, используя разные скорости подачи фосфидирующей смеси. Катализаторы, приготовленные методом ТПФ, уступали по активности образцам, приготовленным методом ТПВ «фосфатного» предшественника, но авторы не приводят объяснения данного наблюдения.

Таким образом, результаты разных авторов по ГДО алифатических эфиров в присутствии катализаторов на основе фосфидов Ni зачастую противоречат друг другу. Практически не изучено влияние условий приготовления и природы предшественника на каталитические свойства фосфидов Ni в реакции ГДО эфиров жирных кислот. Данные об активности Ni-фосфидных катализаторов не систематизированы, а за счёт различных условий реакции и приготовления катализаторов результаты сложно сравнивать друг с другом.

ГДО эфиров жирных кислот является сложным процессом, который включает последовательные и параллельные стадии превращения исходного эфира и промежуточных кислородсодержащих соединений. К настоящему моменту в литературе накопилось достаточно большое количество схем ГДО алифатических эфиров как для фосфидных катализаторов, так и для других типов катализаторов. Рассмотрение отдельных стадий реакции и центров, которые участвуют в них, может помочь в создании и улучшении каталитических систем.

1.4 Схема реакции гидродеоксигенации алифатических эфиров жирных кислот

На Рисунке 1.9 представлена схема реакции ГДО метилпальмитата, учитывающая практически все стадии, описанные в литературе. Всего насчитывается 20 стадий, при этом некоторые из них являются обратимыми. В данной схеме фигурируют только продукты, наличие которых подтверждено экспериментально. Основными промежуточными соединениями превращения сложного эфира в углеводороды являются: кислота, альдегид и спирты. На Рисунке 1.9 — это пальмитиновая кислота, гексадеканаль и гексадеканолы. Также присутствует продукт переэтерификации — пальмитилпальмитат.

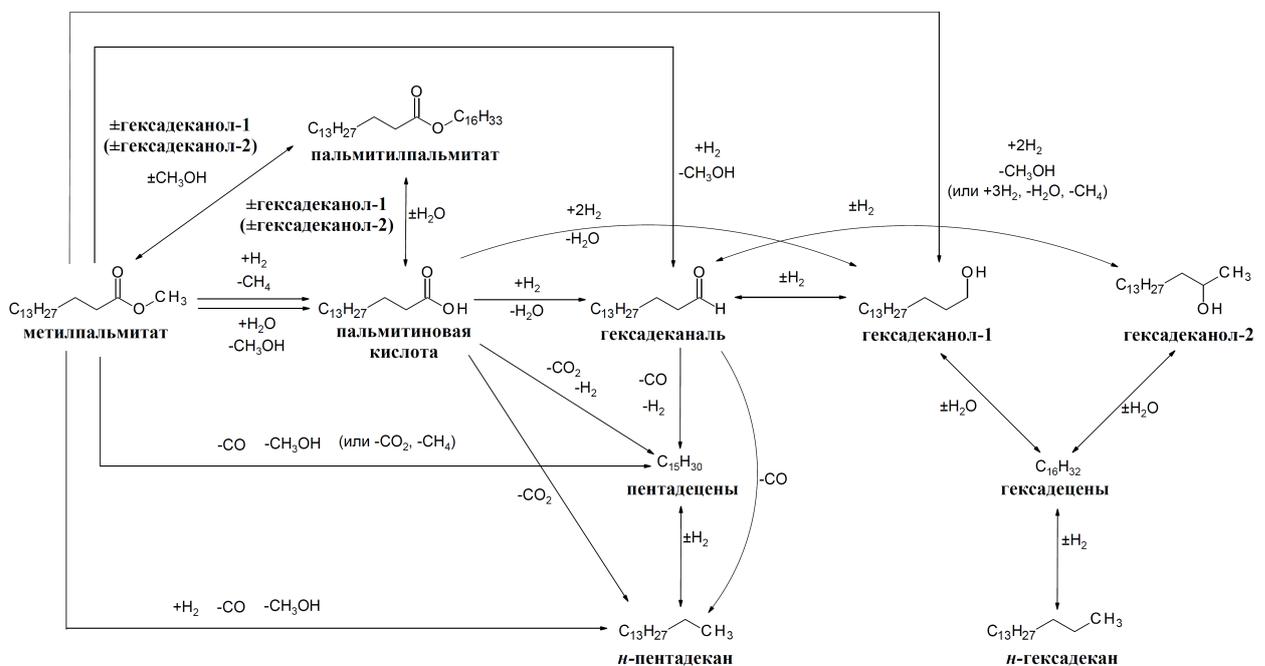


Рисунок 1.9 — Схема ГДО метилпальмитата, построенная на основе литературных данных.

Превращение эфира в кислоту может происходить в результате гидрогенолиза C–O связи с образованием CH₄, либо в результате гидролиза с образованием CH₃OH. Для Ni-фосфидных катализаторов в литературе встречаются схемы, включающие обе эти реакции (для Ni₂P/SiO₂, Ni₂P/MCM-41 и Ni₂P/SBA-15) [47; 122; 134; 139; 145], и схемы только со стадией гидрогенолиза эфира (для Ni₂P/SiO₂) [136; 146]. В то же время для NiMoS/γ-Al₂O₃ и CoMoS/γ-Al₂O₃ катализаторов О.İ. Şenol и др. [147; 148], А. Е. Coumans и Е. J. М. Hensen [149] учитывали только стадию гидролиза эфира в кислоту. Используя экспериментальные результаты и DFT расчёты М. Ruinart de Brimont и др. [150] предложили схему для ГДО этилгептаноата в присутствии MoS₂, Ni₃S₂ и NiMoS. Превращение эфира включало только стадию гидрогенолиза с образованием кислоты и этанола. В. Donnис и др. [27] не включили кислоту в схему ГДО метиллаурата в присутствии никель-молибденового сульфидного катализатора TK-565 компании Topsøe: эфир превращается либо в C_{n-1} углеводороды в результате DeCO₂, либо в альдегид в результате гидрогенолиза C–OCH₃ связи. В схемы для катализаторов на основе переходных металлов чаще всего включают только стадию гидрогенолиза эфира в кислоту (для Ni на SiO₂, γ-Al₂O₃, SAPO-11, HZSM-5 и HY [39], Co на SiO₂, MgO, Hβ [151], Ni на SAPO-11, ZSM-5, ZSM-22, ZSM-23 и Hβ [152]). Однако, есть работы где учитывается только гидролиз (для Ni-Cu/Al₂O₃ и Ni-Cu-Mo/Al₂O₃ [153]), либо обе стадии гидролиза и гидрогенолиза (Ru/HZSM-5 [154]).

В реакции гидролиза эфира участвует вода, которая является побочным продуктом, получающимся в результате дегидратации спиртов или гидрирования кислоты в альдегид. Хорошо известно, что гидролиз может проходить на кислотных центрах активной фазы катализатора или носителя [47; 148]. С другой стороны, в реакциях гидрогенолиза и гидрирования большую роль играют металлические центры [150].

Кроме стадий превращения в кислоту, предполагается, что исходный эфир может превращаться в альдегид. В схемах для фосфидных катализаторов практически всегда присутствует стадия гидрогенолиза эфира в альдегид [47; 122; 134; 136; 139; 145; 146], которая, как и стадия гидрогенолиза эфира в кислоту, катализируется металлическими центрами. Эта реакция встречается также в схемах для сульфидных [27] и металлических катализаторов [39; 151; 153]. Образование из исходного эфира продукта переэтерификации (пальмитилпальмитат в схеме на Рисунке 1.9) может происходить с участием

кислотных центров и встречается в схеме для Ni-фосфидных катализаторов [155] и нанесённых металлов [151; 153]. В остальных работах в основном встречается реакция этерификации кислоты спиртом [47; 122; 134; 139; 148; 149].

В работе Yan Yang и др. [134] наряду с C_n спиртом (гексадеканол на Рисунке 1.9) встречается C_{n-1} спирт, образующийся из кислоты в результате DeCO. В дальнейших работах те же авторы исключили C_{n-1} спирт из схемы [47; 122; 138; 139; 145] потому что он не наблюдается в продуктах реакции. Несмотря на это, образование C_{n-1} спирта иногда входит в схемы, описанные в некоторых работах [141; 142; 144]. В схеме на Рисунке 1.9 нет пентадеканола, так как экспериментально его образование не подтверждено.

Цепочка последовательных реакций кислота \longrightarrow альдегид \longrightarrow спирт \longrightarrow C_n углеводороды имеется практически во всех рассмотренных работах [27; 39; 47; 122; 134; 136; 139; 141; 142; 144–149; 151–153; 156; 157]. Гидрирование кислоты в альдегид и альдегида в спирт происходит с участием металлических центров, при этом некоторые авторы отмечают возможную обратимость стадии гидрирования альдегида в спирт [47; 122; 134; 139; 141; 142; 144; 145; 149]. В соответствии со схемой, предложенной В. Donnis и др. для сульфидных систем [27], альдегид находится в равновесии с енольной формой, а енол в дальнейшем превращается в спирт и C_n углеводороды. По результатам расчётов M. R. de Brimont и др. [150] на сульфидных катализаторах альдегид может превращаться в кетен с отщеплением водорода с дальнейшим образованием C_{n-1} углеводородов по реакции DeCO. Дегидратация спирта в ненасыщенные C_n углеводороды (гексадецены, Рисунок 1.9) вероятно происходит с участием кислотных центров катализатора [47; 149; 155]. В работе [155] авторы предложили схему ГДО метилпальмитата в присутствии Ni_2P/SiO_2 . Наряду с гексадеканолом-1 авторы обнаружили образование гексадеканола-2, который может образовываться как в результате гидратации гексадецена, так и в результате гидрирования гексадеканаля и дальнейшей изомеризации (Рисунок 1.9).

Образование C_{n-1} углеводородов из кислоты и альдегида может происходить в результате DeCO_x реакций, наличие которых подтверждается анализом газовых продуктов реакции. В присутствии фосфидных катализаторов в газовых продуктах практически не наблюдается CO₂, поэтому часто реакцию DeCO₂ кислоты опускают [47; 122; 134; 139; 141; 142; 144–146]. Однако в схеме Qingxin Guan и др. присутствует реакция DeCO₂ кислоты на Ni_2P/SiO_2

катализаторе [136]. Для сульфидных катализаторов и нанесённых металлов в схему реакции включают как DeCO_2 , так и DeCO реакции [27; 39; 147; 148; 150–153; 156].

Для кинетического моделирования авторы часто упрощают схемы реакции. Некоторые соединения могут быть объединены (lumping), а некоторые стадии могут быть удалены без потери качества описания. Yuwei Vie и др. [158] предложили упрощённую схему ГДО метилгептаноата в присутствии Rh/ZrO_2 . Согласно схеме, эфир может превращаться в кислоту в результате гидрогенолиза или напрямую в спирт (альдегид не рассматривался в схеме, так как его концентрация была мала и он очень быстро превращался в спирт). Спирт и кислота далее превращаются в C_{n-1} углеводороды, а также могут реагировать друг с другом, образуя продукт переэтерификации (гептилгептаноат). В следующей работе Yuwei Vie и др. [159] предложили упрощённую схему ГДО метилпальмитата в присутствии Rh/ZrO_2 катализатора. Схема похожа на предыдущую, однако отсутствует прямая реакция эфира в спирт и стадия образования продукта переэтерификации. Haiping Zhang и др. [160] проводили ГДО отработанного фритюрного масла в присутствии CoMoS массивного катализатора. Авторы утверждают, что превращение кислоты является скоростью-лимитирующей стадией (но не дают подтверждения этому), поэтому упрощённая схема реакции включала превращение кислоты в альдегид, спирт или C_{n-1} углеводороды. Р. Kumar и др. [161] исследовали ГДО стеариновой кислоты в присутствии катализаторов на основе никеля на различных носителях. В упрощённой схеме из-за низкой концентрации не учитывался альдегид, образование C_{n-1} углеводородов происходило через декарбонилирование спирта, а образование C_n углеводородов происходило через дегидратацию спирта. С. А. Селищева и др. [162] предложили упрощённую схему ГДО рапсового масла в присутствии $\text{Ni-Cu/CeO}_2\text{-ZrO}_2$. В данной схеме имеется две параллельные реакции превращения триглицеридов в высокомолекулярные кислородсодержащие соединения – воски (продукты переэтерификации и кетоны) и лёгкие кислородсодержащие соединения (диглицериды, свободные жирные кислоты, эфиры, спирты, альдегиды). Далее лёгкие кислородсодержащие соединения могут превращаться в углеводороды или в высокомолекулярные кислородсодержащие соединения. Похожая схема использовалась В. О. Родиной и др. [163] для моделирования селективного ГДО олеиновой кислоты в спирты. Схема включает реакции превращения кислоты

в спирт, воски и алканы, реакции превращения спирта в воски и алканы, а также превращение восков в алканы. М. Snåre и др. [164] предложили схему ГДО этилстеарата в присутствии коммерческого Pd/C катализатора. В соответствии с этой схемой, эфир может превращаться в кислоту или C_{n-1} углеводороды, но в схеме отсутствуют реакции образования спирта.

Из проведённого анализа видно, что в схему ГДО сложных эфиров жирных кислот входят стадии, в которых принимают участие как кислотные центры, так и металлические центры катализатора. Катализаторы на основе фосфидов переходных металлов сочетают в себе как металлические активные центры, так и кислотные центры (P–OH). Такое свойство делает фосфидные системы привлекательными не только в реакциях ГДО, но и в ряде других каталитических процессов.

1.5 Заключение к литературному обзору

Таким образом, в литературе есть представление о том, что фосфиды Ni являются одними из наиболее активных каталитических систем в ГДО алифатических эфиров, однако нет единой точки зрения о влиянии химического, фазового состава, метода приготовления, природы предшественника и условий приготовления на их активность. В литературе уже имеются результаты исследования фосфидов никеля, приготовленных различными методами, в процессах ГДО, однако часто встречаются противоречивые данные, некоторые результаты требуют проверки, а также недостаточно данных для корректного сравнения систем на основе фосфидов Ni. Не проведено сравнение катализаторов, приготовленных из «фосфатных» и «фосфитных» предшественников, в ГДО эфиров жирных кислот, а также практически не исследовалось влияние условий восстановления предшественников на их каталитические свойства.

Таким образом, целью данной работы является установление закономерностей формирования фосфидов Ni на поверхности наиболее распространённых носителей — SiO_2 и $\gamma-Al_2O_3$, и выявление факторов, влияющих на каталитические свойства фосфидов Ni в реакции ГДО модельного соединения триглицеридов жирных кислот — метилпальмитата ($C_{15}H_{31}COOCH_3$). В данной работе планируется:

1. Исследование закономерностей формирования $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ катализаторов, приготовленных с использованием гидрофосфата аммония и ацетата никеля ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) или фосфористой кислоты и гидроксида никеля (H_3PO_3 и $\text{Ni}(\text{OH})_2$) в качестве предшественников.
2. Выявление факторов, влияющих на активность $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ катализаторов в реакции ГДО метилпальмитата, на основании результатов исследования влияния условий приготовления (природы предшественников, температуры прокаливания, температуры восстановления и соотношения Ni:P) на физико-химические характеристики $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ катализаторов и их каталитические свойства.
3. Проверка возможности увеличения активности каталитической системы в реакции ГДО метилпальмитата за счёт увеличения количества кислотных центров путём сравнения активности механических смесей гранул $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ катализатора с гранулами «инертных» материалов (SiC , SiO_2) или с гранулами $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.
4. Разработка способов формирования Ni_2P на поверхности оксида алюминия в результате исследования влияния условий приготовления на физико-химические характеристики $\text{Ni}_2\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов.
5. Сравнение каталитических свойств $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ и $\text{Ni}_2\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в реакции ГДО метилпальмитата.

Глава 2. Материалы и методы

2.1 Материалы и реактивы для приготовления катализаторов и проведения каталитических испытаний

Для приготовления катализаторов использовались:

- силикагель (SiO_2) марки КСКГ (ГОСТ 3956-76) производства ООО «Хром-Аналит» с удельной поверхностью $S_{\text{БЭТ}} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$, $D_{\text{пор}} = 10.6 \text{ нм}$, объёмом пор $V_{\Sigma} = 0.81 \text{ см}^3/\text{г}$, фракционный состав $0.25 \div 0.50 \text{ мм}$ (а также для исследования внутридиффузионных ограничений: $0.08 \div 0.1$, $0.1 \div 0.14$, $0.2 \div 0.25$, $0.4 \div 0.5$ и $0.8 \div 1.0 \text{ мм}$);
- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ производства ЗАО «Промкатализ» с удельной поверхностью $S_{\text{БЭТ}} = 240 \text{ м}^2/\text{г}$ (данные производителя $290 \text{ м}^2/\text{г}$), $D_{\text{пор}} = 13.3 \text{ нм}$, объёмом пор $V_{\Sigma} = 0.79 \text{ см}^3/\text{г}$, фракционный состав $0.25 \div 0.50 \text{ мм}$;
- азотная кислота, HNO_3 («Реахим», марка о.с.ч., массовая доля основного вещества не менее 70 %, ГОСТ 11125-841);
- гидрофосфат аммония, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ («Alfa Aesar», марка Technical Grade);
- фосфористая кислота, H_3PO_3 («Sigma-Aldrich», массовая доля основного вещества не менее 97 %);
- никель(II) уксуснокислый 4-водный, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ («Реахим», марка ч., ТУ 6-09-3848-75);
- гидроксид никеля(II), $\text{Ni}(\text{OH})_2$ («Acros Organics», массовая доля основного вещества не менее 98 %).

Для каталитических испытаний и калибровки газового хроматографа использовались следующие вещества:

- метилпальмитат, $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOCH}_3$ («Sigma-Aldrich», массовая доля основного вещества не менее 97 %);
- пальмитиновая кислота, $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ («Acros Organics», массовая доля основного вещества не менее 98 %);
- метиллаурат, $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOCH}_3$ («Sigma-Aldrich», массовая доля основного вещества не менее 97 %);
- лауриновая кислота, $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}$ («Sigma-Aldrich», массовая доля основного вещества не менее 98 %);
- додеканаль, $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{CHO}$ («Sigma-Aldrich», массовая доля основного вещества не менее 95 %);

- додеканол-1, $C_{12}H_{25}OH$ («Sigma-Aldrich», массовая доля основного вещества не менее 98 %);
- *n*-декан, $C_{10}H_{22}$ («Компонент-реактив», марка ч.);
- *n*-додекан, $C_{12}H_{26}$ («Acros Organics», массовая доля основного вещества не менее 99 %);
- калибровочная смесь *n*-алканов ASTM[®] D5307 Crude Oil Internal Standard (*n*-тетрадекан, *n*-пентадекан, *n*-гексадекан, *n*-гептадекан).

Для обработки катализаторов, каталитических испытаний, работы газовых хроматографов и элементного анализатора использовались следующие газы:

- водород технический сжатый (марка Б, ГОСТ 3022-80);
- азот газообразный технический (1 сорт, ГОСТ 9293-74);
- гелий газообразный технический (марка Б, ТУ 20.11.11.131);
- аргон газообразный высокой чистоты (ГОСТ 10157-79);
- гелий газообразный высокой чистоты (марка 60, ТУ-0271-001-45905715-02);
- кислород газообразный особой чистоты (ТУ-2114-001-05798345-2007).

2.2 Методики приготовления катализаторов

Образцы катализаторов готовили методом пропитки носителя по влажёмкости водными растворами предшественников никеля и фосфора с последующим ТПВ или ТПФ. Использовались два предшественника: «фосфатный» и «фосфитный», а также был приготовлен образец $Ni/\gamma-Al_2O_3$ для ТПФ в каталитическом реакторе раствором трифенилфосфина в *n*-декане. В работе использовались образцы с соотношением $Ni:P = 2:1, 1:1$ или $1:2$, содержанием $Ni \sim 2.5-3.0$ и $7-10$ масс.%, температурой прокаливания 500, 600, 700, 800 или 900 °С, температурой восстановления 400, 450, 500, 550, 600, 650 или 700 °С, длительностью восстановления 1, 3 или 6 ч и температурой фосфидирования 250, 300, 350 или 380 °С. Восстановление проводили двумя методами: *ex situ* и *in situ*. Метод *ex situ* включает восстановление образца в кварцевом реакторе, охлаждение до комнатной температуры в токе H_2 , промежуточную пассивацию в токе He , содержащего 1 об.% O_2 , для предотвращения окисления фосфидных частиц на воздухе, перенос образца в каталитический реактор и предварительную обработку (ревосстановление) образца перед каталитическими испытаниями в токе H_2 при температуре 450 °С в течение

2–14 ч. В методе *in situ* восстановление проводят в каталитическом реакторе непосредственно перед каталитическими испытаниями, чтобы избежать промежуточной пассивации и ревосстановления.

Приготовление катализаторов методом температурно-программируемого восстановления «фосфатных» предшественников

Для приготовления предшественников с содержанием Ni ~2.5–3.0 и 7–10 масс.% рассчитывали необходимое количество $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, а количество $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ рассчитывали с учётом соотношения Ni:P = 2:1, 1:1 и 1:2. Рассчитанное количество $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ растворяли в дистиллированной воде, затем при перемешивании добавляли $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. После добавления соли Ni выпадал осадок жёлто-зелёного цвета, который растворяли добавлением HNO_3 (1.5–3 мл). Полученным прозрачным раствором зелёного цвета пропитывали носитель по влагеёмкости. Предшественник оставляли сушиться в течение ночи на воздухе, затем сушили при 110 °С в течение 3 ч. Высушенные образцы прокаливали в течение 3 ч при 500, 600, 700, 800 или 900 °С. Полученные оксидные предшественники восстанавливали в токе H_2 (150–200 мл/(мин·г-кат)) с использованием следующей процедуры: нагрев до 370 °С со скоростью 3 °С/мин, затем нагрев до 500, 550, 600, 650 или 700 °С со скоростью 1 °С/мин и выдерживание при температуре восстановления в течение 1, 3 или 6 ч. Восстановление проводили либо в кварцевом реакторе (*ex situ* метод), либо непосредственно перед каталитическими испытаниями в каталитическом реакторе (*in situ* метод).

Приготовление катализаторов методом температурно-программируемого восстановления «фосфитных» предшественников

Для приготовления образцов по данной методике рассчитывали количество $\text{Ni}(\text{OH})_2$ таким же образом, как в случае «фосфатных» предшественников. Количество H_3PO_3 рассчитывали из учёта соотношения Ni:P = 1:2. Для образцов с содержанием Ni ~7–10 масс.%, содержание фосфора увеличивали до Ni:P = 1:3 в связи с плохой растворимостью фосфитов Ni, которые быстро образуются при высоких концентрациях. Рассчитанные количества $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и H_3PO_3 растворяли в дистиллированной воде при перемешивании. Полученным

прозрачным раствором зелёного цвета пропитывали носитель по влагоёмкости. Предшественники оставляли сушиться в течение ночи на воздухе, затем сушили при температуре 80 °С в течение 24 ч. Высушенные образцы восстанавливали в токе H_2 (150–200 мл/(мин·г-кат)) с использованием следующей процедуры: нагрев до заданной температуры (400, 450, 500, 550 или 600 °С) со скоростью 1 °С/мин и выдерживание при температуре восстановления в течение 1 ч. Для «фосфитных» предшественников использовали методы *ex situ* и *in situ* восстановления.

Приготовление катализаторов методом температурно-программируемого фосфидирования Ni/ γ -Al₂O₃

Для приготовления металлических предшественников с содержанием Ni ~2.5 и ~7 масс.% рассчитывали необходимое количество Ni(CH₃COO)₂·4H₂O, который растворяли в дистиллированной воде. Полученным прозрачным раствором зелёного цвета пропитывали носитель по влагоёмкости. Предшественник оставляли сушиться в течение ночи на воздухе, затем сушили при температуре 110 °С в течение 3 ч и восстанавливали *in situ* в каталитическом реакторе в токе водорода (100 мл/(мин·г-кат)) при температуре 400 °С в течение 4 ч. Затем температуру реактора снижали до 100 °С и проводили ТПФ образца в токе водорода (100 мл/(мин·г-кат)) при температуре 250, 300, 350 или 380 °С в течение 3–8 ч (скорость нагрева была 40 °С/ч) фосфидирующей смесью, содержащей 2.8 масс.% трифенилфосфина (PPh₃) в *n*-декане (отношение объёмной скорости подачи смеси к объёму катализатора — LHSV = 32 ч⁻¹). После ТПФ содержание Ni было 1.6 масс.% и ~5 масс.%.

Обозначение катализаторов

Для обозначения природы предшественника использовались латинские буквы A и I: NiP_A — «фосфатный» предшественник, NiP_I — «фосфитный» предшественник. Образец, приготовленный методом ТПФ обозначали NiP_P. Чтобы отличить катализаторы с содержанием Ni ~7–10 масс.% к обозначению добавлялась буква h — NiP_Ah, NiP_Ih или NiP_Ph (для ~5 масс.% Ni), а обозначения NiP_A и NiP_I относились к образцам с содержанием Ni ~2.5–3.0 масс.% (NiP_P для 1.6 масс.% Ni). Носитель указывали через косую черту (например NiP_A/SiO₂, NiP_A/ γ -Al₂O₃). Однако, в тех разделах, где речь

идёт о катализаторах, нанесённых только на один из носителей, обозначение носителя, для краткости, опускалось. Метод восстановления (*ex situ* или *in situ*) приводили в скобках, например: NiP_A(*ex situ*), NiP_A(*in situ*). Исходное мольное соотношение Ni:P для образцов NiP_A и NiP_Ah указывалось, при необходимости, следующим образом: Ni2P1_A и Ni2P1_Ah (для Ni:P = 2:1), Ni1P1_A и Ni1P1_Ah (для Ni:P = 1:1), Ni1P2_A и Ni1P2_Ah (для Ni:P = 1:2). При необходимости указывали температуру прокаливания ($T_{\text{п}}$, °C), температуру восстановления ($T_{\text{в}}$, °C), длительность восстановления при температуре $T_{\text{в}}$ ($t_{\text{в}}$, ч) и температуру фосфидирования ($T_{\text{ф}}$, °C).

Для примера приведём полное обозначение образца, приготовленного из «фосфатного» предшественника, с исходным мольным соотношением Ni:P = 1:2, содержанием Ni около 2.5 масс.%, прокалённого при температуре 500 °C, восстановленного методом *ex situ* при 600 °C в течение 1 ч: Ni1P2_A(*ex situ*)_ $T_{\text{п}}$ 500_ $T_{\text{в}}$ 600_ $t_{\text{в}}$ 1. В результате получилось довольно громоздкое обозначение, поэтому в каждом разделе приводилось обозначение только тех параметров, значения которых варьировались. Значения остальных параметров оговаривались сразу и были одинаковы для всех образцов, приводимых в разделе. Например, при обсуждении влияния температуры восстановления «фосфатных» предшественников с Ni:P = 1:2, содержанием Ni около 2.5 масс.%, прокалённых при 500 °C, восстановленных методом *in situ* в течение 1 ч используются следующие обозначения: NiP_A_ $T_{\text{в}}$ 550, NiP_A_ $T_{\text{в}}$ 600, NiP_A_ $T_{\text{в}}$ 650.

Приготовление образцов сравнения NiO/SiO₂ и PO_x/SiO₂

NiO/SiO₂ и PO_x/SiO₂ образцы готовили в качестве образцов сравнения для H₂-ТПВ метода. Для приготовления образца PO_x/SiO₂ использовали то же самое количество (NH₄)₂HPO₄, что и для Ni1P2_Ah образца. (NH₄)₂HPO₄ растворяли в дистиллированной воде, и полученным раствором пропитывали SiO₂.

Для приготовления NiO/SiO₂, использовали то же количество Ni(CH₃COO)₂ · 4H₂O, что и для Ni1P2_Ah или Ni1P2_A образцов. Ni(CH₃COO)₂ · 4H₂O растворяли в дистиллированной воде и пропитывали полученным раствором SiO₂. Образцы сушили в течение ночи на воздухе, затем при 110 °C

в течение 3 ч. Высушенные предшественники NiO/SiO₂ и PO_x/SiO₂ прокачивали в течение 3 ч при 500 °С.

Для исследования каталитических свойств Ni/SiO₂ в ГДО метилпальмитата, NiO/SiO₂ восстанавливали в токе водорода (150 мл/(мин·г·кат)) *in situ* при температуре 400 °С в течение 4 ч.

2.3 Физико-химические методы исследования катализаторов

Химический анализ. Содержание никеля и фосфора в образцах определяли с использованием метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре «Optima 4300 DV» («Perkin-Elmer», США).

Текстурные характеристики определяли методом низкотемпературной адсорбции N₂. Изотермы адсорбции N₂ получали на установке «ASAP-2400» («Micromeritics», США). Изотермы использовали для расчёта площади поверхности методом Брунауэра-Эммета-Теллера (S_{БЭТ}, м²/г), общего объёма пор (V_Σ, см³/г) методом Баррета-Джойнера-Халенды (ВЖН) и среднего размера пор (D_{пор}, нм).

Температурно-программируемое восстановление (H₂-ТПВ) оксидных предшественников проводили в кварцевом реакторе. Перед восстановлением, образцы нагревали в течение 1 ч в атмосфере Ar при 200 °С. Восстановление проводили со скоростью нагрева 10 °С/мин в токе 10 об.% H₂/Ar. Поглощение H₂ определяли детектором по теплопроводности. Образующуюся воду конденсировали при температуре –60 °С перед поступлением газа в детектор.

Температурно-программируемая десорбция NH₃ (NH₃-ТПД). Для определения общего числа кислотных центров на поверхности катализаторов и носителя использовали метод NH₃-ТПД. Кривые NH₃-ТПД получали на приборе «Autosorb-1» («Quantochrome Instruments», США), в температурном диапазоне 100–500 °С. Предварительно, оксидные предшественники восстанавливали в токе H₂, затем их охлаждали до температуры 120 °С и подавали NH₃ в течение 30 мин. Физически адсорбированный NH₃ удаляли в токе He при 120 °С в течение 30 мин. Десорбцию химически адсорбированного NH₃ проводили при нагреве от 120 до 500 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин. Количество десорбированного NH₃ определяли с помощью детектора по теплопроводности.

Твердотельный ЯМР на ядрах ^{31}P , ^1H и ^{27}Al (^{31}P , ^1H и ^{27}Al MAS ЯМР).

Исследование образцов с помощью метода ЯМР с вращением под магическим углом (MAS ЯМР) проводили на спектрометре «Bruker Avance-400» в постоянном магнитном поле 9.4 Тл на резонансной частоте 161.92 МГц для ^{31}P , 400.13 МГц для ^1H и 104.31 МГц для ^{27}Al . Образцы помещались в роторы из ZrO_2 (внешний диаметр 4 мм) и вращались под магическим углом (54.74°) с частотой 14–15 кГц. Спектры на ядрах ^{31}P получали с использованием последовательности Hahn-echo $\pi/2$ - τ - π импульсов, где продолжительность $\pi/2$ импульса была 2.4 мкс. Задержку между импульсами τ выбрали в соответствии с частотой вращения. Задержка между последовательностями была 100 мс из-за очень быстрой релаксации ^{31}P в соединениях Ni-P. Из-за большой ширины все спектры записывались методикой пошаговой записи с шагом 600 ppm (по отношению к ^{31}P ЯМР частоте, ~ 100 кГц) в диапазоне ~ 5000 – 6000 ppm. Спектры записывали при комнатной температуре и в качестве эталона использовали 85 % водный раствор ортофосфорной кислоты (для ^{31}P экспериментов). Точность определения химического сдвига составляла ± 0.5 ppm. Количество накоплений составило 16384 в каждой точке.

^1H MAS ЯМР спектры записывали в тех же условиях, используя последовательность Hahn-echo. Продолжительность $\pi/2$ импульса составила 5 мкс. Задержку между импульсами τ также выбирали в соответствии с частотой вращения. Задержка между последовательностями составляла 5 с, при этом число накоплений было равно 64. Полученные ^1H спектры относили к тетраметилсилану.

^{27}Al MAS ЯМР спектры записывали, используя простую одноимпульсную последовательность с коротким $\pi/8$ импульсом, длина которого составила 0.5 мкс. Задержка между последовательностями составила 1 с, а количество накоплений было равно 1024. В качестве эталонного был взят химический сдвиг гексааква катиона алюминия $\text{Al}[\text{H}_2\text{O}]_6^{3+}$.

Для того, чтобы избежать окисления катализатора на воздухе, все образцы запаивали в стеклянные ампулы после восстановления без доступа воздуха. Перед записью спектра, катализатор переносили из ампулы в ротор ЯМР в инертной атмосфере. Эта методика позволяет минимизировать возможное окисление во время записи спектра.

Рентгенофазовый анализ (РФА). Кристаллическую структуру катализаторов исследовали с помощью порошковой рентгеновской дифракции.

Рентгенограммы получали на дифрактометре Bruker D8 Advance (Bruker, Karlsruhe, Германия) с использованием $\text{CuK}\alpha$ излучения (длина волны $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Рентгенограмму записывали в диапазоне 2θ от 5 до 70° с шагом в 0.05° и временем накопления 3 с на точку. Качественный фазовый анализ проводился с использованием базы данных ICDD [80]. Размер области когерентного рассеяния ($D_{\text{ОКР}}$) и параметры элементарной ячейки определяли методом Ритвельда с использованием программного обеспечения X'Pert High Score Plus. Погрешность определения $D_{\text{ОКР}}$ составляет не более 10% [165].

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). Образцы катализаторов исследовали методом ПЭМ с помощью просвечивающего электронного микроскопа «JEM-2010» («JEOL», Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ и разрешением 0.14 нм. Образцы катализаторов наносили на медную сетку из суспензии в этаноле. Для получения статистических данных для расчёта среднего размера частиц ($D_{\text{ПЭМ}}$) были измерены структурные параметры около 250 частиц. Локальный элементный анализ проводили с помощью спектрометра EDX (энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии) с Si(Li) детектором (разрешение по энергии составляло 130 эВ).

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Спектры РФЭС записывали на приборе SPECS (Берлин, Германия) с монохроматическим $\text{AlK}\alpha$ излучением. Образец закрепляли с помощью проводящего двухстороннего скотча ЗМ. Калибровку проводили по внутреннему стандарту (линия $\text{Si}2p$ с энергией связи $BE = 103.3$ эВ). Исследовались как растёртые образцы, так и не растёртые. Давление остаточных газов в ходе записи не превышало $5 \cdot 10^{-8}$ мбар. В связи с отсутствием проводимости образцов (зарядка поверхности составляла ~ 40 эВ) спектры записывались с использованием инструментальной компенсации поверхностного заряда в режиме $1 \text{ В} \times 1.8 \text{ мА}$.

2.4 Исследование каталитических свойств

Аппаратура и методика проведения каталитических экспериментов. Исследование каталитических свойств проводили в проточном трубчатом реакторе с неподвижным слоем катализатора. Диаметр реактора составляет 12 мм, в центре коаксиально вставляется термодарный карман с диаметром 3 мм. Схема каталитической установки приведена в Приложении А.

0.2–1.5 мл катализатора (0.25÷0.50 мм) разбавляли SiC (0.1÷0.2 мм) до объёма 4.6 мл и загружали в реактор (длина полученного слоя составляла 2.8 см). В отдельных экспериментах в качестве разбавителей использовали SiO₂ или γ -Al₂O₃. Восстановление оксидного предшественника катализатора проводили *in situ* в токе H₂ при заданной температуре. Ревосстановление образца после пассивации, восстановленного *ex situ*, проводили в токе H₂ при температуре 450 °С в течение 2–14 ч. После охлаждения реактора в токе H₂ до комнатной температуры поднимали температуру до температуры реакции (250–330 °С), повышали давление до 3.0 МПа и подавали сырьё с помощью жидкостного насоса «Gilson 305» («Gilson», Франция) со скоростью 8–36 мл/ч (отношение объёмной скорости подачи сырья к объёму катализатора — LHSV = 1.5–100 ч⁻¹). В качестве исходной реакционной смеси использовали 10 масс.% метилпальмитата в *n*-додекане (0.281 моль/л, 1.183 масс.% кислорода). Для проведения дополнительных экспериментов использовались также следующие смеси: 8 масс.% метиллаурата в *n*-декане (0.281 моль/л, 1.194 масс.% кислорода), 7.6 масс.% лауриновой кислоты в *n*-декане (0.281 моль/л, 1.214 масс.% кислорода), 7 масс.% додеканала в *n*-декане (0.281 моль/л, 0.608 масс.% кислорода) и 7.1 масс.% додеканола-1 в *n*-декане (0.281 моль/л, 0.609 масс.% кислорода). Объёмное соотношение H₂/сырьё составляло 600 Нм³/м³. Каждый этап эксперимента длился 5–8 ч до установления стационарной концентрации исходного соединения. Для исследования стабильности катализаторов проводили также длительные эксперименты в течение 27–55 ч. После 2 ч проведения реакции начинали отбор жидких и газовых проб продуктов реакции каждый час.

Для оценки наличия внешнедиффузионных ограничений были определены активности NiP_I/SiO₂ катализатора, приготовленного «фосфитным» методом (Ni~2.5 масс.%, T_b = 450 °С), в ГДО метилпальмитата при различных скоростях подачи H₂ (T = 290 °С, V_{cat} = 0.42 мл, LHSV = 48 ч⁻¹), при этом соотношение H₂/сырьё было: 150, 300, 450, 600, 750 и 900 Нм³/м³. Активность катализаторов не менялась в диапазоне H₂/сырьё = 450–900 Нм³/м³. Заметное снижение активности начинается при соотношении H₂/сырьё = 300 Нм³/м³ и ниже. Поэтому для каталитических испытаний использовалось соотношение H₂/сырьё = 600 Нм³/м³.

Для оценки наличия внутридиффузионных ограничений были определены активности NiP_I/SiO₂ катализатора, приготовленного «фосфитным»

методом ($\text{Ni} \sim 2.5$ масс.%, $T_{\text{в}} = 450$ °С) с различным размером фракции: $0.08 \div 0.1$, $0.1 \div 0.14$, $0.2 \div 0.25$, $0.25 \div 0.5$, $0.4 \div 0.5$ и $0.8 \div 1.0$ мм. Для катализаторов с размером фракции в диапазоне 0.08 – 1.0 мм активность остаётся на одном уровне (при $T = 290$ °С, $V_{\text{cat}} = 0.5$ мл, $\text{LHSV} = 48$ ч⁻¹, $\text{H}_2/\text{сырьё} = 600$ Нм³/м³). Это указывает на отсутствие внутридиффузионных ограничений в ГДО метилпальмитата.

Анализ продуктов реакции. Количественное определение жидких продуктов реакции проводили с использованием газового хроматографа «Agilent» 6890N («Agilent Technologies», США), укомплектованного пламенно-ионизационным детектором и кварцевой капиллярной колонкой HP-1MS (30 м \times 0.32 мм \times 1 мкм). Для расчёта содержания компонентов реакционной смеси использовали абсолютную калибровку по доступным соединениям (метилпальмитат, пальмитиновая кислота, *n*-пентадекан, *n*-гексадекан, метиллаурат, лауриновая кислота, додеканаль, додеканол-1, *n*-додекан). Для остальных соединений использовали эффективное число атомов углерода и относительные индексы чувствительности из литературы [166; 167].

Идентификацию продуктов реакции проводили с помощью ГХ/МС прибора («Agilent Technologies» 7000 GC/MS Triple QQQ GC System 7890A, США) с кварцевой капиллярной колонкой (HP-5MS, 30 м \times 0.32 мм \times 0.25 мкм).

Общее содержание кислорода в реакционной смеси определяли с использованием CHNSO элементного анализатора Vario EL Cube («Elementar Analysensysteme» GmbH, Германия).

Газовые продукты анализировали в ходе каталитического эксперимента с использованием газового хроматографа («Хромос 1000», Россия) с набивной колонкой с наполнителем HayeSep[®] («Sigma-Aldrich») размера $80/100$ мэш (0.152 – 0.178 мм) и пламенно-ионизационным детектором (ПИД). CO и CO₂ определяли в виде метана после разделения и метанирования на палладиевом катализаторе при 340 °С. Для расчёта содержания компонентов газовой фазы также проводили калибровку и использовали индексы чувствительности из литературы [166].

Конверсию метилпальмитата (X_{MP}) рассчитывали следующим образом:

$$X_{MP} = \frac{C_{MPin} - C_{MPout}}{C_{MPin}} \cdot 100\% \quad (2.1)$$

где C_{MPin} — концентрация метилпальмитата в исходном сырье (моль/л), C_{MPout} — концентрация метилпальмитата на выходе из реактора (моль/л).

Конверсию кислородсодержащих соединений (X_O) рассчитывали следующим образом:

$$X_O = \frac{C_{Oin} - C_{Oout}}{C_{Oin}} \cdot 100 \% \quad (2.2)$$

где C_{Oin} — концентрация кислорода в исходной смеси (моль/л), C_{Oout} — концентрация кислорода на выходе из реактора (моль/л).

В ряде случаев активность катализаторов удалось сравнить по скорости превращения метилпальмитата, нормированной на количество Ni в катализаторе (при $X_{MP} < 20$ %):

$$A = \frac{0.01 \cdot X_{MP} \cdot F}{m_{cat} \cdot \omega_{Ni}} \quad (2.3)$$

где A — активность (моль/(ч·моль_{Ni})), X_{MP} — конверсия метилпальмитата (%), F — молярная скорость подачи метилпальмитата (моль/ч), m_{cat} — масса катализатора (г), ω_{Ni} — содержание Ni в катализаторе (моль/г).

При сравнении катализаторов, приготовленных из различных предшественников и восстановленных при различных температурах, активность нормировали на массу катализатора.

Для учёта влияния размера частиц рассчитывали активность, нормированную на количество металлических центров на поверхности катализатора (TOF):

$$TOF = \frac{A}{\frac{6}{\rho D} \cdot \tilde{n}} \cdot \frac{\omega_{Ni}}{\omega} \quad (2.4)$$

где TOF — скорость реакции, рассчитанная на количество металлических центров (число оборотов реакции, ч⁻¹), A — активность (моль/(ч·моль_{Ni})), ω_{Ni} — содержание Ni в катализаторе (моль/г), ω — содержание активной фазы (фосфида никеля или металлического никеля для Ni/SiO₂) в катализаторе (г/г-кат), ρ — плотность активной фазы (Ni₂P — 7.09 г/см³, Ni₁₂P₅ — 7.09 г/см³, Ni — 8.90 г/см³) [77; 103], D — размер частиц по данным ПЭМ ($D_{ПЭМ}$) или РФА ($D_{ОКР}$), \tilde{n} — средняя плотность металлических центров на поверхности (Ni₂P — $1.01 \cdot 10^{15}$ см⁻², Ni₁₂P₅ — $1.21 \cdot 10^{15}$ см⁻², Ni — $4.03 \cdot 10^{15}$ см⁻²) [103].

Выход i -го соединения рассчитывали следующим образом:

$$Y_i = \frac{C_i}{C_{MPin}} \cdot 100 \% \quad (2.5)$$

где C_i — концентрация i -го соединения на выходе из реактора (моль/л).

Для оценки селективности по маршрутам образования C_{16} и C_{15} углеводородов было использовано их отношение:

$$C_{16}/C_{15} = \frac{C_{C_{16}H_{34}} + C_{C_{16}H_{32}}}{C_{C_{15}H_{32}} + C_{C_{15}H_{30}}} \quad (2.6)$$

где $C_{C_{16}H_{34}}$ — концентрация *n*-гексадекана на выходе из реактора (моль/л), $C_{C_{16}H_{32}}$ — концентрация гексадеценов на выходе из реактора (моль/л), $C_{C_{15}H_{32}}$ — концентрация *n*-пентадекана на выходе из реактора (моль/л), $C_{C_{15}H_{30}}$ — концентрация пентадеценов на выходе из реактора (моль/л).

Глава 3. Влияние условий приготовления на свойства $\text{Ni}_x\text{P}_y/\text{SiO}_2$ катализаторов, полученных из «фосфатных» предшественников

Анализ литературных данных, посвящённых исследованию закономерностей формирования $\text{Ni}_x\text{P}_y/\text{SiO}_2$ катализаторов и их поведения в различных реакциях, позволяет сделать вывод, что условия восстановления оксидных предшественников и соотношение Ni:P могут существенно повлиять как на физико-химические свойства, так и на каталитические свойства этих систем. Задачей первого этапа работы является исследование влияния условий формирования фосфида никеля (температура и длительность прокаливания и восстановления) и исходного соотношения Ni:P (2:1, 1:1 или 1:2) на каталитические свойства $\text{Ni}_x\text{P}_y/\text{SiO}_2$ образцов в реакции ГДО метилпальмитата. Силикагель (SiO_2) является относительно инертным носителем, который позволяет изучать условия формирования фосфидных систем без осложнений с точки зрения взаимодействия с носителем. Также SiO_2 достаточно инертен в каталитических реакциях, что позволяет не учитывать активные центры носителя при объяснении каталитических свойств нанесённых фосфидов Ni. В данной главе $\text{Ni}_x\text{P}_y/\text{SiO}_2$ катализаторы получали с использованием «фосфатных» предшественников: источниками никеля и фосфора являлись $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Образцы катализаторов обозначали $\text{NiP}_A/\text{SiO}_2$, и при их приготовлении варьировали температуру прокаливания, условия восстановления и соотношение Ni:P. Для исследования каталитических свойств использовались катализаторы с содержанием никеля 2.5–3.0 масс.%, что позволяло получать образцы с близкими размерами нанесённых частиц фосфида никеля и узким распределением частиц по размеру. Однако, исследование катализаторов с содержанием никеля 2.5–3.0 масс.% с помощью традиционных физико-химических методов исследования затруднено; поэтому для подтверждения данных по исследованию влияния условий приготовления на физико-химические свойства образцов использовали катализаторы, содержащие ~7–10 масс.% никеля.

Традиционный метод приготовления нанесённых фосфидных катализаторов с использованием «фосфатных» предшественников включает несколько стадий: (1) пропитка носителя (чаще всего SiO_2) по влагоёмкости водным раствором, приготовленным с использованием соли металла и гидрофосфата

аммония; (2) сушка и прокаливание предшественника; (3) температурно-программируемое восстановление (ТПВ) оксидного предшественника в токе водорода; (4) пассивация полученного катализатора в токе инертного газа, содержащего 0.1–2.0 об.% O₂; (5) ревосстановление катализатора в реакторе непосредственно перед каталитическими экспериментами.

Несмотря на то, что подобный метод приготовления является самым распространённым, влияние условий прокаливания, восстановления и ревосстановления на физико-химические и каталитические свойства остаётся малоизученной областью, температура и длительность обработки катализаторов на этих стадиях в работах разных авторов изменяются в широких пределах. Так, условия прокаливания предшественников Ni_xP_y/SiO₂ катализаторов отличаются большим разнообразием: большинство авторов прокаливают предшественники в течение 6-и часов при 500 °С [64; 66; 94; 96–100; 102–104; 168], хотя известна работа [85], в которой используют более низкую температуру – 400 °С. Некоторые исследователи прокаливают предшественники при температуре 500 °С, но в течение 3-х [71; 72; 169] или 4-х часов [101]. В других случаях прокаливание проводят при 400 °С в течение 4-х часов [93; 95]. Анализ литературы показывает, что на стадии прокаливания используются температуры 400 [85; 93; 95] или 500 °С [64; 66; 71; 72; 94; 96–104; 168; 169] при этом длительность термообработки может изменяться от 3-х до 6-и часов.

Полученные предшественники восстанавливают в условиях температурно-программируемого восстановления в потоке водорода (скорость нагрева составляет, как правило, 1–3 °С/мин). Конечная температура в работах разных авторов изменяется от 552 до 650 °С [64; 66; 71; 72; 85; 93–95; 98–103; 169]. В приведённых выше работах различаются не только скорости нагрева и конечные температуры восстановления, но и длительности восстановления при максимальной температуре, которые составляют 0 [71; 72; 85], 0.5 [96; 97], 2 [64; 66; 94; 98; 99; 102; 103] или 3 часа [93; 95; 101; 169].

То же самое можно сказать об условиях ревосстановления Ni_xP_y/SiO₂ катализаторов непосредственно перед каталитическими испытаниями. Чаще всего ревосстановление проводят при температуре 450 °С в течение 1-го [93; 101], 2-х [64; 66; 85; 94; 98; 100; 102–104] или 3-х часов [99]. В то же время известны примеры ревосстановления Ni_xP_y/SiO₂ катализаторов при температуре 400 °С в течение 2-х часов [168] или при 377 °С в течение 2-х часов [71; 72].

3.1 Влияние способа восстановления «фосфатных» предшественников Ni_xP_y/SiO_2 катализаторов на их физико-химические и каталитические свойства

Как уже отмечалось, исследование каталитических свойств Ni_xP_y/SiO_2 катализаторов проводят после ревосстановления непосредственно перед проведением испытаний, при этом условия ревосстановления в работах разных авторов отличаются [64; 66; 71; 72; 85; 93; 94; 98–104; 168]. Целью данного раздела является исследование влияния способа восстановления и условий ревосстановления Ni_xP_y/SiO_2 катализаторов, полученных из «фосфатных» предшественников (NiP_A/SiO_2 образцов).

Для проведения исследований использовали образец NiP_A/SiO_2 (содержание $Ni \sim 2.5\text{--}3.0$ масс.%), приготовленный с использованием в качестве предшественников $Ni(CH_3COO)_2$ и $(NH_4)_2HPO_4$, с исходным мольным соотношением $Ni:P = 1:2$. Образец после пропитки сушили и прокаливали при температуре $500\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч. Образец восстанавливали в трубчатом реакторе при температуре $600\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч, после охлаждения до комнатной температуры пассивировали (в токе 1 об.% O_2/He , в течение 1 ч). В дальнейшем порцию полученного катализатора ревосстанавливали в условиях, наиболее часто используемых в литературе (при $450\text{ }^\circ\text{C}$, в течение 2 ч), перед исследованием в реакции ГДО метилпальмитата (Таблица 3.1). Описанный образец обозначали $NiP_A(ex\ situ)$. Для сравнения, прокалённый предшественник был восстановлен (при температуре $600\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч) непосредственно в каталитическом реакторе ($NiP_A(in\ situ)$).

В Таблице 3.1 приведены результаты исследований физико-химических свойств образца $NiP_A(ex\ situ)$ катализатора, прошедшего ревосстановление при температуре $T_{рев} = 450\text{ }^\circ\text{C}$ в течение $t_{рев} = 2$ ч и образца $NiP_A(in\ situ)$. Образцы исследовали после испытаний в реакции ГДО метилпальмитата, так как для методов РФА и ПЭМ необходимо было извлекать образцы на воздух. Видно, что по физико-химическим характеристикам образец $NiP_A(ex\ situ)$ близок к образцу $NiP_A(in\ situ)$, на поверхности силикагеля присутствуют мелкодисперсные частицы Ni_2P (Рисунок 3.1) с размером $D_{ПЭМ} = 2.9\text{--}3.2$ нм (Рисунки 3.2 и 3.3).

Таблица 3.1 – Физико-химические свойства (после реакции) и каталитические свойства NiP_A/SiO₂ катализаторов в ГДО метилпальмитата (Ni~2.5 масс.%, Ni:P = 1:2, T_в=600 °C).

Образец	T _{рев} , °C	t _{рев} , ч	Ni:P (хим. анализ)	D _{ОКР} , нм	D _{ПЭМ} , нм	Ni:P (EDX)	A, $\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Ч} \cdot \text{МОЛЬ}_{Ni}}$	C ₁₆ /C ₁₅
NiP_A(<i>ex situ</i>)	450	2	1 : 0.49	5.7	2.9	1 : 0.65	9.8	0.57
NiP_A(<i>in situ</i>)	—	—	1 : 0.46	5.8	3.2	1 : 0.63	16.7	0.54

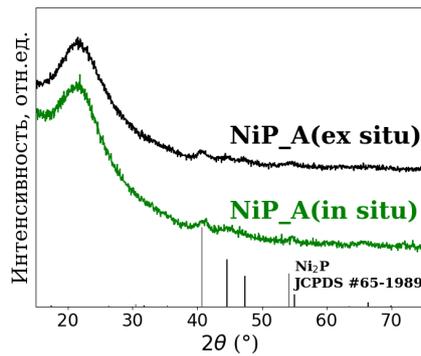


Рисунок 3.1 – Рентгенограммы образцов NiP_A(*ex situ*) и NiP_A(*in situ*).

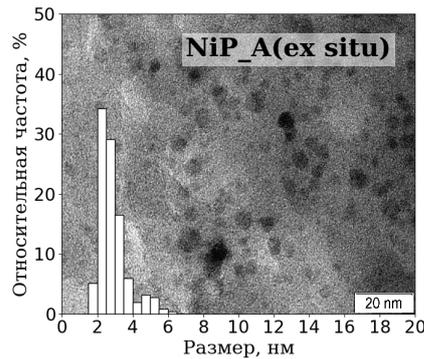


Рисунок 3.2 – Снимок ПЭМ, и распределение частиц по размерам для образца NiP_A(*ex situ*).

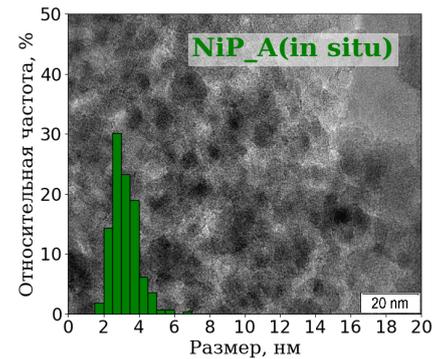


Рисунок 3.3 – Снимок ПЭМ, и распределение частиц по размерам для образца NiP_A(*in situ*).

Сравнение каталитических свойств образцов NiP_A(*ex situ*) и NiP_A(*in situ*) приведены на Рисунке 3.4. Соотношение C₁₆/C₁₅ углеводов практически не зависит от условий восстановления, оставаясь равным 0.54–0.57. Данные на Рисунке 3.4 свидетельствуют, что активность образца NiP_A(*in situ*) примерно в 1.7 раз выше, чем активность образца NiP_A(*ex situ*).

Оказалось, что условия ревосстановления влияют на конверсию метилпальмитата. Ревосстановление при температуре 400 °C и давлении 0.1 МПа, в течение 2 ч обеспечивает конверсию метилпальмитата около 33 % (Рисунок 3.5). Увеличение давления до 5.0 МПа приводит к увеличению конверсии метилпальмитата до 46 %, но при ревосстановлении NiP_Ah/SiO₂ в течение 6 ч конверсия метилпальмитата снижается до 25 %, в то время как ревосстановление в течение 14 ч позволяет получить конверсию метилпальмитата около 38 % (Рисунок 3.5).

Для выяснения возможных причин отличия активности катализаторов, восстановленных *ex situ* (с последующим ревосстановлением) и *in situ*,

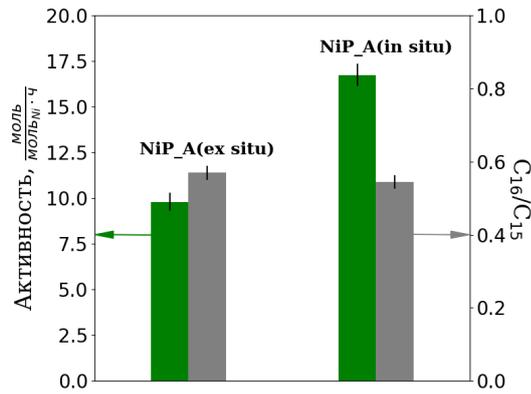


Рисунок 3.4 – Активность и соотношение C_{16}/C_{15} для образцов NiP_A(*ex situ*) и NiP_A(*in situ*) в ГДО метилпальмитата. Условия реакции: $T=290\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2}=3.0\text{ МПа}$, $\text{H}_2/\text{сырьё}=600\text{ Нм}^3/\text{м}^3$, $\text{LHSV}=48\text{ ч}^{-1}$.

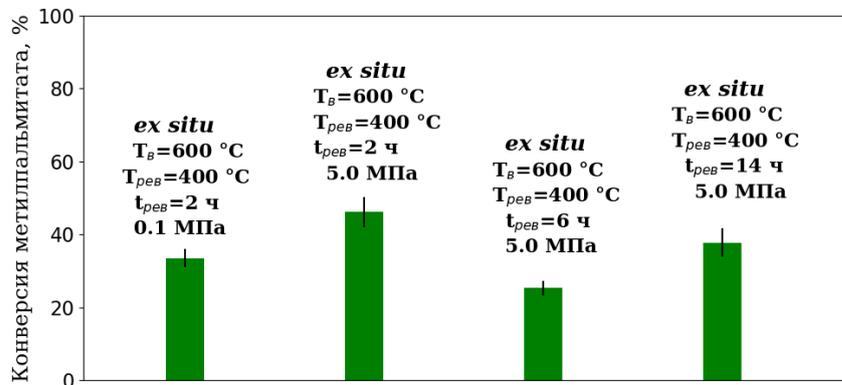


Рисунок 3.5 – Влияние условий ревосстановления NiP_Ah(*ex situ*) катализаторов на конверсию метилпальмитата. Условия реакции: $T=290\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2}=3.0\text{ МПа}$, $\text{H}_2/\text{сырьё}=600\text{ Нм}^3/\text{м}^3$, $\text{LHSV}=48\text{ ч}^{-1}$.

было проведено сравнение кривых H_2 -ТПВ прокалённого предшественника NiP_Ah/SiO₂ и катализатора NiP_Ah/SiO₂ после восстановления и пассивации (Рисунок 3.6).

Профили H_2 -ТПВ образцов оксидного предшественника NiP_Ah/SiO₂ и NiP_Ah(*ex situ*)/SiO₂ после восстановления и пассивации, практически совпадают, интенсивное поглощение водорода наблюдается при температуре $>600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Однако на кривой H_2 -ТПВ образца NiP_Ah(*ex situ*)/SiO₂ присутствует небольшой пик с максимумом при температуре $410\text{ }^{\circ}\text{C}$, относящийся к восстановлению NiO→Ni(металл). Согласно литературным данным [170], пассивация восстановленного образца при комнатной температуре в течение 1 ч приводит к окислению поверхности фосфидных частиц с образованием оксида и/или гидроксида никеля, фосфатов и оксофосфатов. Совпадение

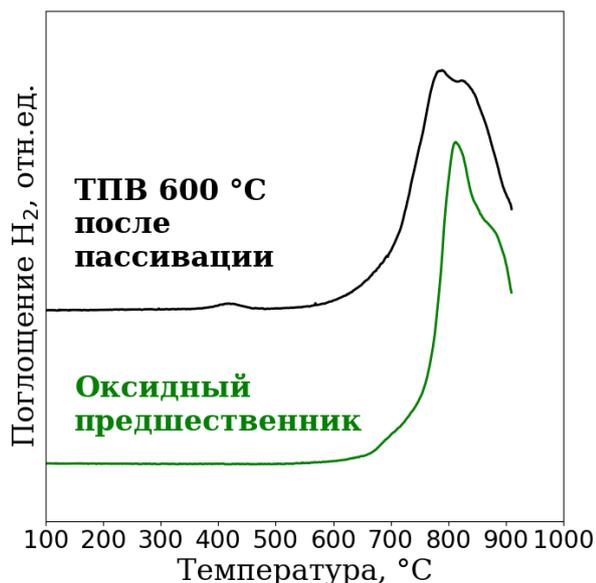


Рисунок 3.6 — Кривые H_2 -ТПВ оксидного предшественника NiP_Ah/SiO_2 и $NiP_Ah(ex\ situ)/SiO_2$, восстановленного при 600 °C и прошедшего пассивацию в $1\% O_2/He$.

профилей H_2 -ТПВ оксидного предшественника и $NiP_A(ex\ situ)/SiO_2$ образца свидетельствует, что для полного восстановления активности Ni_2P/SiO_2 после пассивации необходимы условия реактивации, близкие к температуре восстановления. Можно предположить, что часто используемые условия ревосстановления (при $400\text{--}450\text{ °C}$ в течение $1\text{--}2$ ч) обеспечивают только восстановление Ni^{2+} до металлического никеля, для восстановления поверхностных фосфатных групп до фосфида этих условий недостаточно.

Стабильность на воздухе образца $NiP_Ah(ex\ situ)/SiO_2$ после пассивации была исследована методом РФЭС. На Рисунке 3.7 изображены спектры РФЭС $Ni2p$ и $P2s$ $NiP_Ah(ex\ situ)/SiO_2$ образца, восстановленного при 600 °C после хранения на воздухе 1 день, 45 дней и 58 дней. Мы будем обозначать фосфидные формы никеля и фосфора как $Ni^{\delta\pm}$ и $P^{\delta\pm}$ соответственно, так как и никель и фосфор могут иметь как небольшой положительный, так и небольшой отрицательный заряд. В спектре $Ni2p$ наблюдаются две основные компоненты, которые для $Ni2p_{3/2}$ имеют энергию связи 852.3 и 856.2 эВ. Первая компонента с энергией связи 852.3 эВ относится к $Ni^{\delta\pm}$ и Ni^0 , которые обладают близкими энергиями связи, и поэтому не разделяются в спектре $Ni2p$ [71; 72; 84; 87]. Вторую компоненту с энергией связи 856.2 эВ можно отнести к Ni^{2+} в виде $Ni_3(PO_4)_2$ [71] или $Ni(OH)_2$ [171] в пассивированном слое или в виде невосстановленных частиц на поверхности SiO_2 . При ~ 862 эВ наблюдается

широкий shake-up сателлит. Из рисунка видно, что интенсивность сигнала при 852.3 эВ, относящаяся к $\text{Ni}^{\delta\pm}$ и Ni^0 формам, снижается при хранении образца на воздухе.

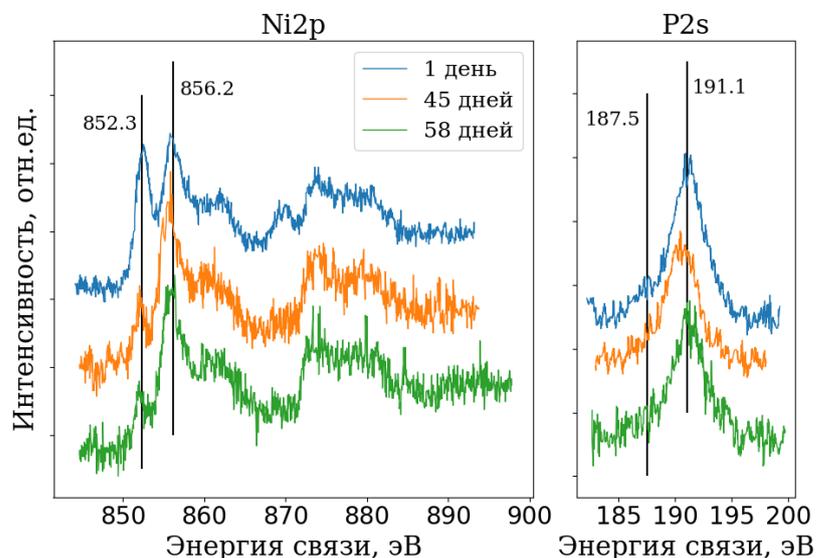


Рисунок 3.7 — Спектры РФЭС Ni2p и P2s NiP_Ah(*ex situ*)/SiO₂ образца после хранения на воздухе в течение 1, 45 и 58 дней.

В спектре P2s тоже наблюдаются две компоненты: с энергией связи 187.5 эВ и 191.1 эВ. Первая имеет очень низкую интенсивность и после длительного хранения (45 и 58 дней) становится практически незаметной. Сигнал с энергией связи 187.5 эВ соответствует формам $\text{P}^{\delta\pm}$ и P^0 , которые обладают близкими энергиями связи, и поэтому не разделяются в спектре P2s [172]. Второй пик при 191.1 эВ соответствует P^{5+} фосфатных форм [172]. Таким образом, фосфор в NiP_Ah/SiO₂ катализаторах находится в виде фосфидной фазы (Ni_2P) и в виде невосстановленных фосфатных форм, что подтверждается данными ³¹P MAS ЯМР. На Рисунке 3.8 представлен спектр ³¹P MAS ЯМР образца NiP_A/SiO₂, в котором присутствуют сигналы с химическими сдвигами ~1500 и ~4050 ppm, характерными для фазы Ni_2P ($\text{P}^{\delta\pm}$) [90]. Сигналы в области от +4 до -40 ppm, соответствуют другим фосфорсодержащим соединениям: фосфорной кислоте $\text{H}_n\text{PO}_4^{(3-n)-}$ (~0 ppm), терминальным $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ (~ -7 ppm) и внутренним $(\text{PO}_3^-)_n$ (~ -22 ppm) фосфатным группам в олигомерах фосфорной кислоты [90; 155; 173–175]. Все эти формы с P^{5+} , мы называем фосфатные группы и обозначаем PO_x .

В Таблице 3.2 приведены соотношения $(\text{Ni}^{\delta\pm} + \text{Ni}^0)/\text{Ni}_\Sigma$ и $(\text{P}^{\delta\pm} + \text{P}^0)/\text{P}_\Sigma$, рассчитанные с использованием полученных спектров РФЭС. После хранения

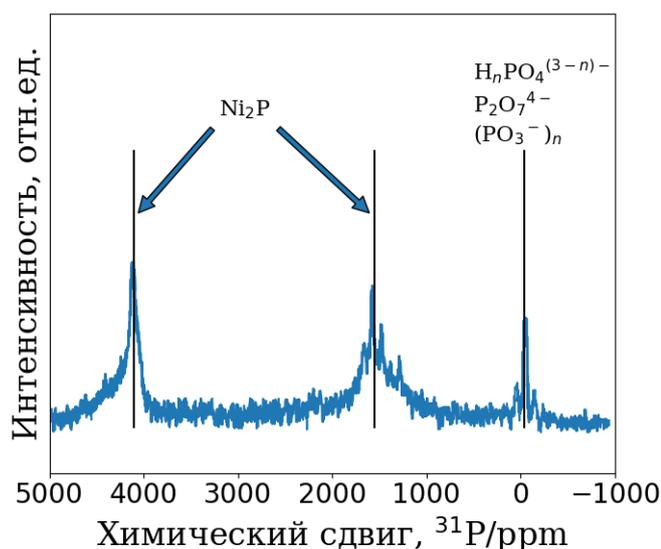


Рисунок 3.8 — 15 кГц ^{31}P MAS ЯМР спектр образца NiP_A/SiO₂.

Таблица 3.2 — Соотношение $(\text{Ni}^{\delta\pm} + \text{Ni}^0)/\text{Ni}_{\Sigma}$ и $(\text{P}^{\delta\pm} + \text{P}^0)/\text{P}_{\Sigma}$ после различной длительности хранения NiP_A(*ex situ*)/SiO₂ на воздухе.

Длительность хранения образца на воздухе, дни	Атомное соотношение на поверхности	
	$(\text{Ni}^{\delta\pm} + \text{Ni}^0)/\text{Ni}_{\Sigma}$	$(\text{P}^{\delta\pm} + \text{P}^0)/\text{P}_{\Sigma}$
1	0.309	0.145
45	0.096	0.085
58	0.075	0.077

образца в течение 45 дней доля $(\text{Ni}^{\delta\pm} + \text{Ni}^0)$ и $(\text{P}^{\delta\pm} + \text{P}^0)$ снижается примерно в 2 раза.

Таким образом, пассивация не позволяет избежать дальнейшего окисления восстановленного образца NiP_A/SiO₂ катализатора при хранении на воздухе. При этом, согласно данным H₂-ТПВ, ревосстановление при температуре 450 °С не приводит к превращению Ni²⁺ в фосфид Ni, а способствует восстановлению Ni²⁺ только до металлического Ni. Образцы после ревосстановления в условиях, наиболее часто используемых в литературе, уступают по активности образцам, приготовленным методом *in situ*. Напротив, восстановление образцов *in situ* позволяет получить воспроизводимые результаты в реакции ГДО метилпальмитата. Таким образом, в дальнейшем, для корректного определения каталитических свойств Ni-фосфидных катализаторов, восстановление образцов проводится *in situ*.

3.2 Влияние температуры прокаливания «фосфатных» предшественников Ni_xP_y/SiO_2 катализаторов на их физико-химические и каталитические свойства

После стадий нанесения и сушки, предшественники «фосфатных» образцов (NiP_A/SiO_2) подвергаются прокаливанию при температурах 400–600 °С для разложения предшественников никеля и фосфора и удаления соединений азота [64; 66; 71; 72; 85; 93–104; 141; 168; 169]. Целью данного раздела является исследование влияния условий прокаливания на физико-химические и каталитические свойства NiP_A/SiO_2 катализаторов.

Для приготовления предшественников использовали раствор с соотношением $Ni:P = 1:2$, содержание Ni в восстановленных образцах $\sim 2.5\text{--}3.0$ масс.%. Порции высушенного образца прокаливали при разных температурах (500, 600, 700, 800 или 900 °С) и восстанавливали при температуре 600 °С в течение 1 ч. В пределах Раздела 3.2 образцы обозначали $NiP_A_T_{п}500$, $NiP_A_T_{п}600$, $NiP_A_T_{п}700$, $NiP_A_T_{п}800$ и $NiP_A_T_{п}900$. В Таблице 3.3 приведены результаты исследования влияния температуры прокаливания ($T_{п}$) исходных образцов на физико-химические свойства NiP_A/SiO_2 катализаторов.

Таблица 3.3 – Влияние температуры прокаливания предшественников образцов NiP_A/SiO_2 катализаторов на их физико-химические свойства.

$T_{п}, ^\circ C$	$Ni,$ масс.%	$P,$ масс.%	$Ni:P$ (хим. ана- лиз)	$S_{БЭТ},$ m^2/g	$V_{\Sigma},$ cm^3/g	РФА	$D_{ОКР},$ нм	$D_{ПЭМ},$ нм
500	2.80	2.22	1 : 1.5	251	0.68	Ni_2P	5.5	2.3
600	2.80	2.20	1 : 1.5	254	0.69	Ni_2P	4.5	2.3
700	2.81	2.30	1 : 1.6	250	0.68	Ni_2P	7.0	2.9
800	2.93	2.40	1 : 1.6	205	0.63	Ni_2P	10.5	6.9
900	2.84	2.38	1 : 1.6	5.6	0.01	SiO_2	24	$\sim 20\text{--}100$
						$Ni_2P_2O_7$	53	
						P_2O_5	40	
500*	2.60	2.27	1 : 1.7	—	—	—	—	—

* — образец не подвергался восстановлению

Соотношение Ni:P в прокалённом образце NiP_A/SiO₂ до восстановления составляет 1:1.7 (Таблица 3.3). Это значение близко к исходному соотношению Ni:P в пропиточном растворе (1:2). Исходное мольное соотношение Ni:P = 1:2 способствует формированию фазы Ni₂P и получению наиболее активных катализаторов для различных процессов [47; 72; 104; 176]. После восстановления содержание фосфора снижается (до соотношения Ni:P = 1:1.5, 1:1.6). Это снижение связано с удалением фосфора на стадии восстановления в виде летучих соединений (P₂, P₄, PH₃, P_xH_y) [66; 104]. Мольное соотношение Ni:P в восстановленных образцах при увеличении T_п от 500 до 900 °С изменяется незначительно, в интервале 1:1.5–1:1.6.

Удельная площадь поверхности (S_{БЭТ}) и объём пор (V_Σ) образцов, прокалённых в интервале температур T_п = 500–700 °С, практически не отличаются и составляют около 250 м²/г и 0.68–0.69 см³/г. Однако, после прокаливания при температуре 800 °С удельная площадь поверхности и объём пор образцов снижаются до 205 м²/г и 0.63 см³/г соответственно, что связано с частичным спеканием пористой структуры силикагеля. В случае более высокой температуры – 900 °С, S_{БЭТ} и V_Σ уменьшаются до 5.6 м²/г и 0.01 см³/г вследствие спекания SiO₂.

Для сравнения температур восстановления предшественников, прокалённых при различных температурах, был использован метод H₂-ТПВ. На Рисунке 3.9 представлены профили H₂-ТПВ образцов оксидных предшественников NiP_A_T_п500, NiP_A_T_п600, NiP_A_T_п700 и NiP_A_T_п800 катализаторов. Из представленных профилей видно, что восстановление предшественников начинается при температуре выше 600 °С. На кривых H₂-ТПВ присутствует только 1 максимум температуры (в области 825–835 °С), а поглощение H₂ не заканчивается вплоть до 900 °С. По литературным данным такой профиль характерен для восстановления нанесённых на силикагель фосфатов никеля с образованием фосфида никеля [47; 75; 101], а также для восстановления фосфатных частиц (PO₄³⁻, P₂O₇⁴⁻ и PO₃⁻) на поверхности силикагеля при температуре выше 720 °С [101; 104]. На кривой H₂-ТПВ для всех полученных образцов отсутствуют низкотемпературные пики, характерные для восстановления частиц оксида никеля и силиката никеля [85]. Как видно из представленных результатов, температура прокаливания образцов не влияет на профили H₂-ТПВ, и, как следствие, не должна влиять на условия получения фазы фосфида никеля.

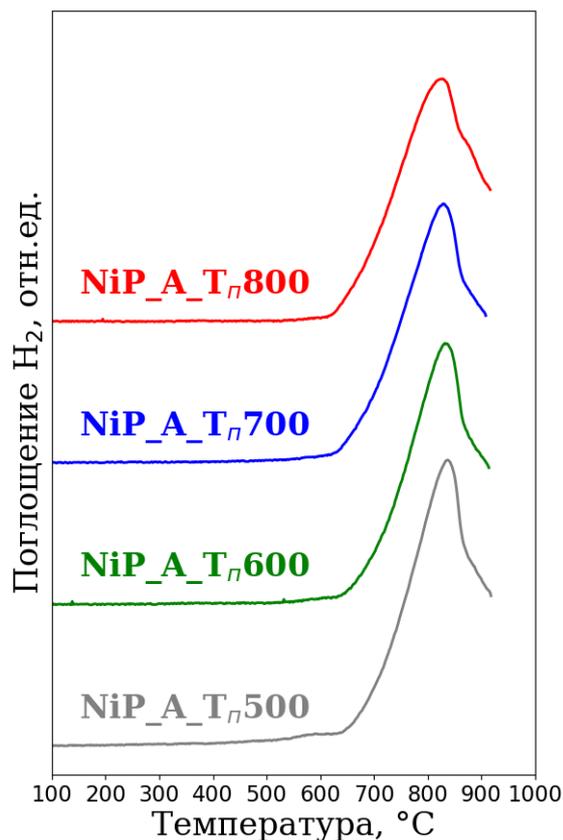


Рисунок 3.9 – Кривые H_2 -ТПВ оксидных предшественников NiP_A_T_n500, NiP_A_T_n600, NiP_A_T_n700 и NiP_A_T_n800 катализаторов.

Результаты исследования методом РФА восстановленных образцов NiP_A_T_n500, NiP_A_T_n600, NiP_A_T_n700, NiP_A_T_n800 и NiP_A_T_n900 представлены на Рисунке 3.10. На рентгенограммах образцов NiP_A_T_n500, NiP_A_T_n600, NiP_A_T_n700 и NiP_A_T_n800 наблюдаются рефлексы, соответствующие фазе фосфида никеля Ni₂P ($2\theta = 40.71^\circ, 44.61^\circ, 47.36^\circ, 54.18^\circ, 54.99^\circ$) (Рисунок 3.10). Кроме того, наблюдается широкое гало с максимумом при $2\theta \sim 23^\circ$ характерное для аморфного SiO₂. Средние размеры области когерентного рассеяния частиц фосфида никеля (D_{OKP}) для образцов NiP_A_T_n500 и NiP_A_T_n600 составляют 5.5 и 4.5 нм (Таблица 3.3), соответственно. Для образцов NiP_A_T_n700 и NiP_A_T_n800 D_{OKP} увеличивается и составляет 7.0 и 10.5 нм, соответственно (Таблица 3.3, Рисунок 3.10). В образце NiP_A_T_n900 наблюдается изменение структуры носителя в результате спекания. В рентгенограмме NiP_A_T_n900 присутствуют пики кристобалита (SiO₂), Ni₂P₂O₇ и P₂O₅, а пики фазы Ni₂P в данной рентгенограмме отсутствуют.

Образцы NiP_A_T_n500, NiP_A_T_n600, NiP_A_T_n700 и NiP_A_T_n800 после восстановления при температуре 600 °C были исследованы методом ПЭМ. На

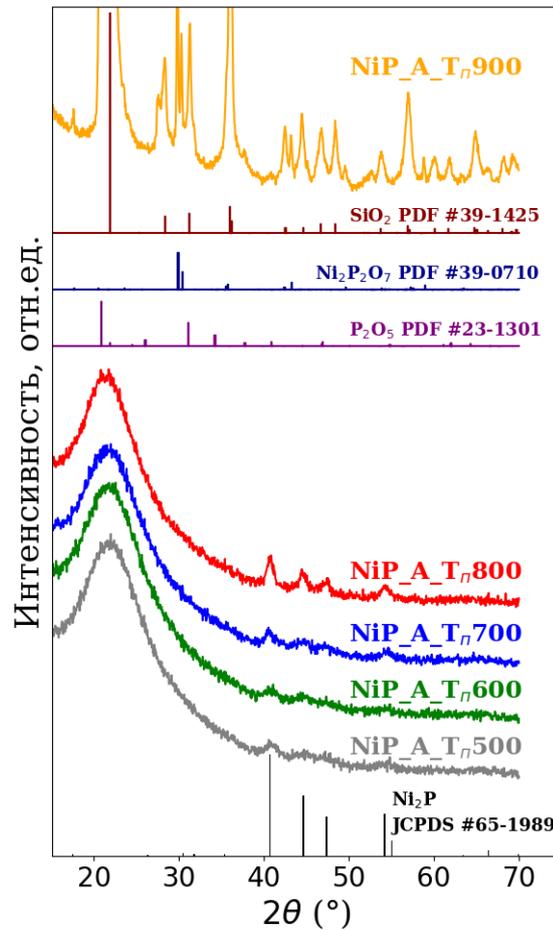


Рисунок 3.10 — Рентгенограммы NiP_A_T_n500, NiP_A_T_n600, NiP_A_T_n700, NiP_A_T_n800 и NiP_A_T_n900, восстановленных при 600 °С.

Рисунку 3.11 приведены полученные снимки и распределения частиц по размерам, а в Таблице 3.3 приведены средние размеры частиц ($D_{ПЭМ}$). Средний размер частиц Ni_2P для образцов NiP_A_T_n500 и NiP_A_T_n600 составил 2.3 нм. Частицы фосфида никеля равномерно распределены на поверхности силикагеля, при этом распределения частиц по размерам для образцов NiP_A_T_n500 и NiP_A_T_n600 почти совпадают (1–6 нм, Рисунок 3.11). В образце NiP_A_T_n700 средний размер фосфидных частиц равен 2.9 нм, но распределение частиц по размерам также близко к распределениям NiP_A_T_n500 и NiP_A_T_n600. В образце NiP_A_T_n800 наблюдается спекание активного компонента, что отражается в широком и неравномерном распределении частиц по размерам (1–19 нм, Рисунок 3.11).

Стоит отметить, что для образцов с равномерным распределением частиц по размерам (NiP_A_T_n500, NiP_A_T_n600 и NiP_A_T_n700) $D_{ПЭМ}$ оказывается меньше, чем $D_{ОКР}$. По-видимому, этот факт связан с тем, что метод РФА не учитывает частицы размером менее 3 нм. По данным ПЭМ на поверхности

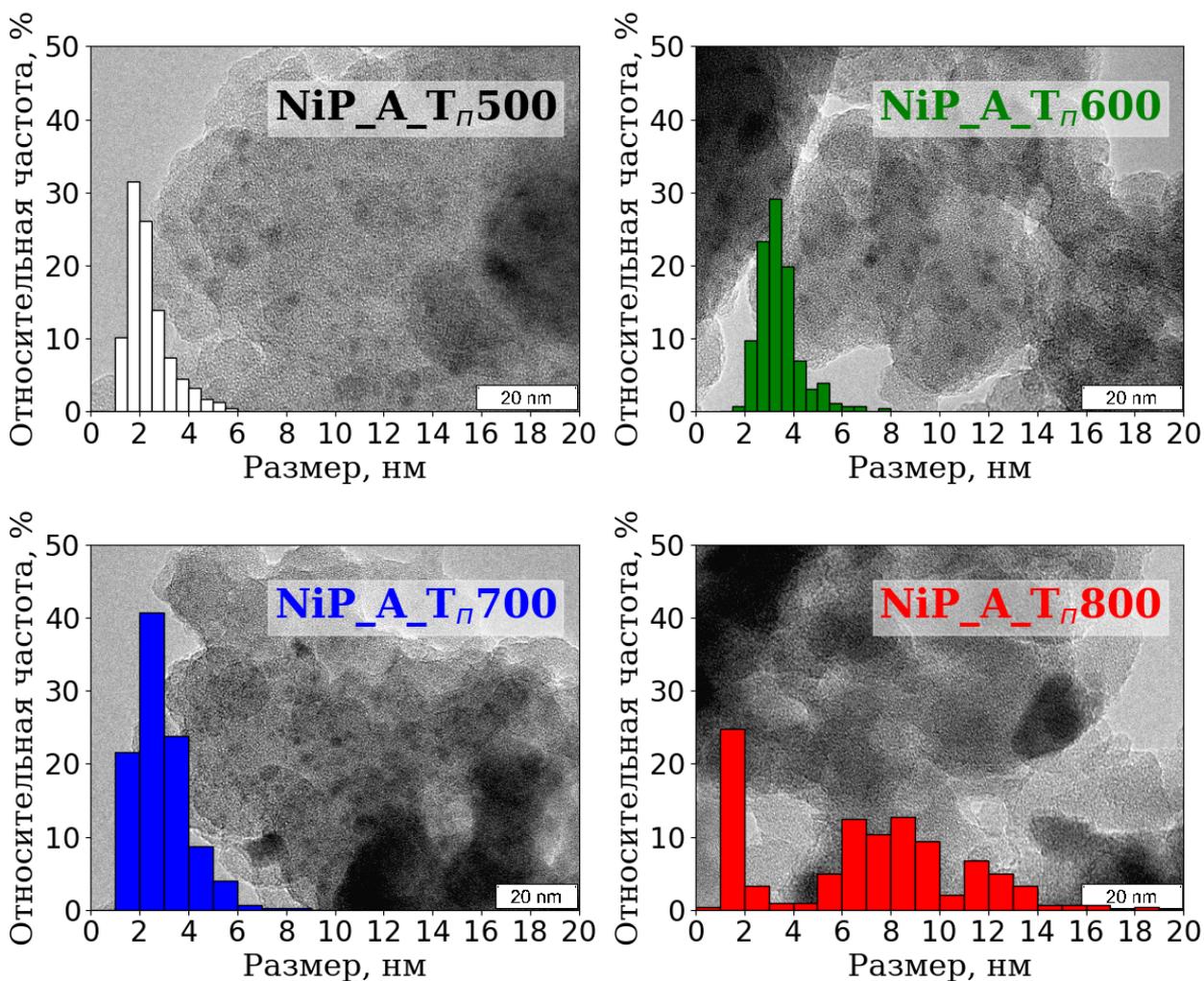


Рисунок 3.11 – Снимки ПЭМ, и распределения частиц по размерам для образцов NiP_A_T π 500, NiP_A_T π 600, NiP_A_T π 700 и NiP_A_T π 800, восстановленных при 600 °С.

носителя присутствуют в основном частицы размером около 2 нм, но есть и небольшая доля более крупных частиц с размерами \sim 5 нм (Рисунок 3.11), которые детектируются методом РФА.

Данные рентгенофазового анализа и электронной микроскопии свидетельствуют, что образцы NiP_A_T π 500 и NiP_A_T π 600 мало отличаются друг от друга. На поверхности образца NiP_A_T π 700 образуются частицы с большим средним размером, а в образце NiP_A_T π 800 наблюдается спекание активного компонента, а также широкое и неравномерное распределение частиц по размерам. В связи с этим в ГДО метилпальмитата были испытаны образцы NiP_A_T π 500, NiP_A_T π 600 и NiP_A_T π 700.

На Рисунке 3.12 приведены результаты исследования каталитических свойств образцов NiP_A_T_п500, NiP_A_T_п600 и NiP_A_T_п700, восстановленных *in situ* при температуре 600 °С, в реакции ГДО метилпальмитата. Испытания проводили в проточном трубчатом реакторе при T = 290 °С, P_{H₂} = 3.0 МПа, соотношении H₂/сырьё = 600 Нм³/м³, LHSV = 48 ч⁻¹. Активность характеризовали скоростью превращения метилпальмитата, нормированной на содержание никеля в катализаторе, и рассчитывали при конверсии метилпальмитата <20 %. Соотношение C₁₆/C₁₅ практически не меняется и остаётся на уровне 0.47–0.57. Эти значения характерны для фазы Ni₂P [133; 134; 155; 177]. Химический состав всех образцов катализаторов и их структурные характеристики достаточно близки, однако наибольшую активность проявляет образец NiP_A_T_п500.

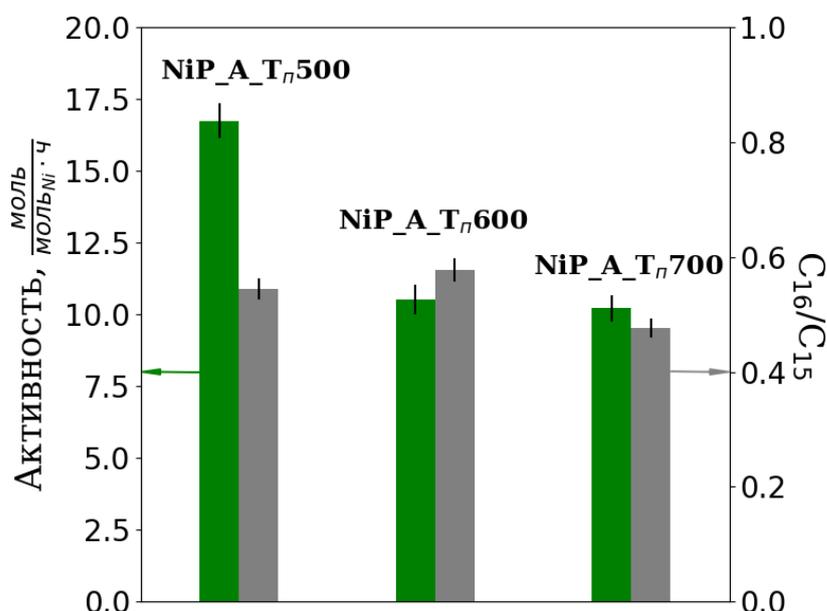


Рисунок 3.12 — Зависимость активности в ГДО метилпальмитата и соотношения C₁₆/C₁₅ от температуры прокаливания образцов NiP_A/SiO₂ катализаторов. Условия реакции: T=290 °С, P_{H₂}=3.0 МПа, H₂/сырьё=600 Нм³/м³, LHSV=48 ч⁻¹.

Таким образом, для исследования влияния температуры и длительности восстановления на физико-химические и каталитические свойства «фосфатных» катализаторов выбран предшественник, прокалённый при температуре 500 °С (NiP_A_T_п500). Эта температура прокаливания обеспечивает формирование однородных по размеру наночастиц фосфида никеля и чаще всего используется для получения Ni-фосфидных катализаторов в литературе.

3.3 Влияние температуры и длительности восстановления «фосфатных» предшественников Ni_xP_y/SiO_2 катализаторов на их физико-химические и каталитические свойства

Для исследования влияния температуры и длительности восстановления на физико-химические и каталитические свойства, использовали предшественник, полученный пропиткой SiO_2 раствором с соотношением $Ni:P = 1:2$, с последующим прокаливанием при температуре $500\text{ }^\circ\text{C}$. Для получения фосфида никеля прокалённые образцы восстанавливали *in situ* при $T_B = 550, 600$ и $650\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч. Содержание Ni после восстановления было $\sim 2.5\text{--}3.0$ масс.%. Образцы обозначали $NiP_A_T_B550$, $NiP_A_T_B600$ и $NiP_A_T_B650$. Длительность восстановления образца $NiP_A_T_B600$ была 1, 3 или 6 ч, соответственно, использовали обозначение $NiP_A_T_B600_t_B1$, $NiP_A_T_B600_t_B3$ и $NiP_A_T_B600_t_B6$.

Результаты физико-химических исследований и каталитических испытаний в реакции ГДО метилпальмитата катализаторов, отличающихся температурой и длительностью восстановления, приведены в Таблице 3.4. Как видно из представленных данных, содержание фосфора для образца $NiP_A_T_B550$ выше, чем для образца $NiP_A_T_B600$. В то время как для $NiP_A_T_B650$ соотношение $Ni:P$ близко к значению $NiP_A_T_B600$. Более высокая температура восстановления, по-видимому, способствует более интенсивному удалению летучих соединений фосфора (P_2 , P_4 , PH_3 , P_xH_y), образование которых обычно наблюдается в процессе восстановления предшественников фосфидных катализаторов [66; 94; 178]. На Рисунке 3.13 приведены рентгенограммы образцов $NiP_A_T_B550$, $NiP_A_T_B600$ и $NiP_A_T_B650$ после ГДО метилпальмитата. На всех рентгенограммах наблюдается широкое гало от аморфного SiO_2 при $2\theta \sim 23^\circ$. В рентгенограммах всех образцов присутствуют пики фазы Ni_2P . Значения D_{OKP} в образцах, восстановленных при различных температурах, достаточно близки (Таблица 3.4) и лежат в диапазоне $5.6\text{--}6.0$ нм (после ГДО метилпальмитата).

Результаты исследования образцов $NiP_A_T_B550$, $NiP_A_T_B600$ и $NiP_A_T_B650$ методом ПЭМ показывают, что средний размер частиц фосфида никеля и распределение частиц по размерам практически не зависят от температуры восстановления предшественника (Рисунок 3.14, Таблица 3.4).

Таблица 3.4 – Физико-химические характеристики (после реакции) и каталитические свойства NiP_A/SiO₂ катализаторов в ГДО метилпальмитата (Ni~2.5 масс.%, Ni:P = 1:2, T_п=500 °C), восстановленных при различных температурах (T_в) и в течение различного времени (t_в).

Образец	T _в , °C	t _в , ч	Ni:P (хим. анализ)	D _{ОКР} , нм	D _{ПЭМ} , нм	Ni:P (EDX)	A, $\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Ч}\cdot\text{МОЛЬ}_{Ni}}$	C ₁₆ /C ₁₅
NiP_A_T _в 550	550	3	1 : 0.75	5.6	3.4	1 : 0.78	12.5	0.51
NiP_A_T _в 600	600	3	1 : 0.46	5.8	3.2	1 : 0.63	15.4	0.41
NiP_A_T _в 650	650	3	1 : 0.51	6.0	3.3	1 : 0.50	7.7	0.44
NiP_A_T _в 600_t _в 1	600	1	1 : 0.62	5.8	3.3	1 : 0.73	14.8	0.54
NiP_A_T _в 600_t _в 6	600	6	1 : 0.44	5.8	3.2	1 : 0.52	12.7	0.41

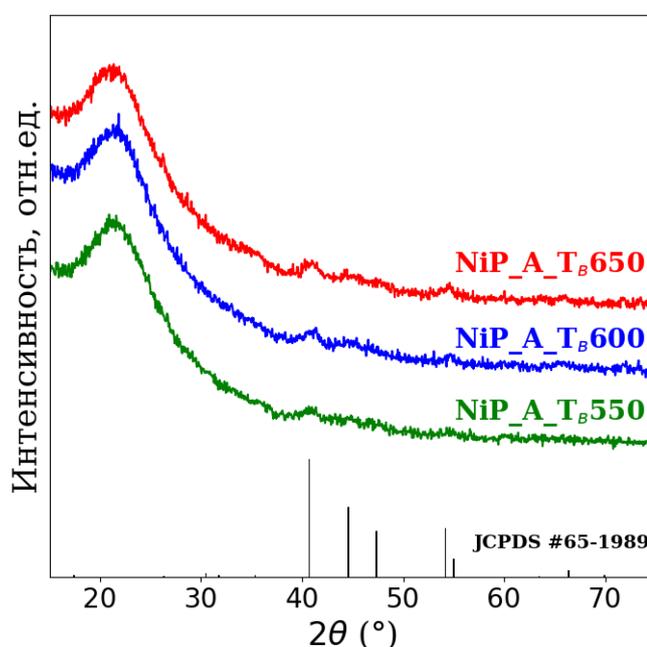


Рисунок 3.13 – Рентгенограммы образцов NiP_A_T_в550, NiP_A_T_в600 и NiP_A_T_в650 (после ГДО метилпальмитата).

Распределение частиц по размерам для каждого образца находится в диапазоне 1–7 нм, а D_{ПЭМ} = 3.2–3.4 нм.

Сравнение каталитической активности образцов NiP_A_T_в550, NiP_A_T_в600 и NiP_A_T_в650 показывает, что наибольшей активностью в ГДО метилпальмитата обладает образец NiP_A_T_в600 (Рисунок 3.15, Таблица 3.4). Соотношение C₁₆/C₁₅, полученное для NiP_A_T_в600 и NiP_A_T_в650, практически совпадает (0.41 и 0.44 соответственно), а для NiP_A_T_в550 соотношение

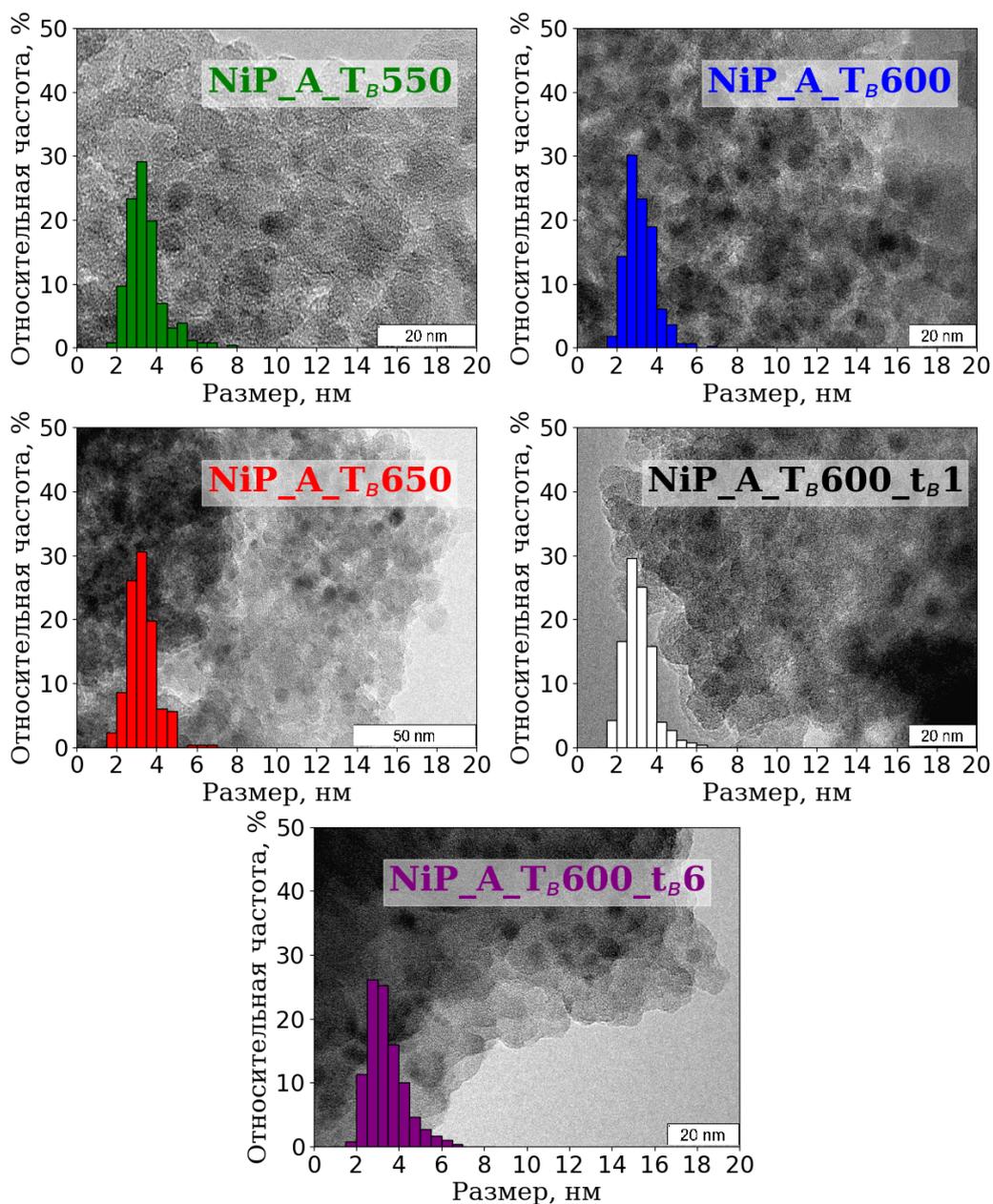


Рисунок 3.14 — Снимки ПЭМ и гистограммы распределения частиц Ni_2P по размерам для образцов NiP_A_T_B550 , NiP_A_T_B600 , NiP_A_T_B650 , NiP_A_T_B600_t_B1 и NiP_A_T_B600_t_B6 .

$\text{C}_{16}/\text{C}_{15}$ немного выше (0.51, Рисунок 3.15, Таблица 3.4). Таким образом, оптимальной температурой восстановления «фосфатных» предшественников ($\text{NiP_A}/\text{SiO}_2$) с точки зрения активности в реакции ГДО метилпальмитата является 600 °С. Для исследованных катализаторов не наблюдается значительных отличий в физико-химических свойствах, поэтому основной причиной различия активности в реакции ГДО метилпальмитата может быть разное количество активных центров. При этом температура восстановления

может определять как количество металлических центров ($\text{Ni}^{\delta\pm}$) в восстановленном катализаторе, так и количество кислотных центров (P–ОН групп) на поверхности образца. Температура восстановления $600\text{ }^\circ\text{C}$, вероятно, способствует формированию оптимального соотношения между данными видами центров и наибольшей итоговой скорости реакции ГДО метилпальмитата. Влияние кислотных центров будет подтверждено в следующих разделах с использованием методов NH_3 -ТПД и ЯМР.

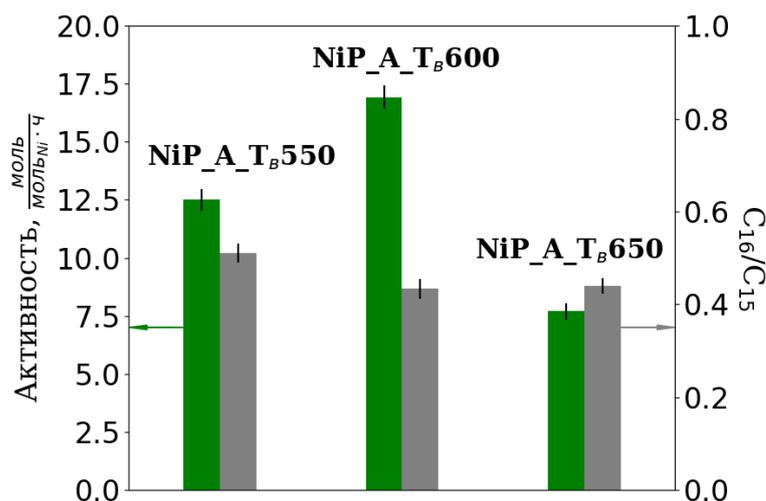


Рисунок 3.15 — Активность $\text{NiP}_A/\text{SiO}_2$ катализаторов, восстановленных при температурах 550, 600 и 650 °C. Условия реакции: $T=290\text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2}=3.0\text{ МПа}$, $\text{H}_2/\text{сырьё}=600\text{ Нм}^3/\text{м}^3$, $\text{LHSV}=48\text{ ч}^{-1}$.

Кроме температуры восстановления, важным параметром является длительность восстановления t_v (длительность выдержки при температуре T_v). В Таблице 3.4 приведены физико-химические свойства образцов $\text{NiP}_A_{T_v600_{t_v1}}$, $\text{NiP}_A_{T_v600_{t_v3}}$ и $\text{NiP}_A_{T_v600_{t_v6}}$. При увеличении длительности восстановления количество фосфора в образцах (по соотношению Ni:P) снижается, что связано с образованием летучих соединений фосфора при восстановлении. Размер частиц, по данным РФА и ПЭМ, не зависит от длительности восстановления (Таблица 3.4), а распределения частиц по размерам практически совпадают с распределениями для образцов $\text{NiP}_A_{T_v550}$ и $\text{NiP}_A_{T_v650}$ (Рисунок 3.14).

На Рисунке 3.16 и в Таблице 3.4 представлены активности катализаторов $\text{NiP}_A_{T_v600_{t_v1}}$, $\text{NiP}_A_{T_v600_{t_v3}}$ и $\text{NiP}_A_{T_v600_{t_v6}}$. Активность изменяется незначительно при увеличении длительности восстановления от 1 до 3 ч, но заметно снижается после восстановления образца в течение 6 ч. Вероятно, большая длительность восстановления способствует снижению содержания

кислотных центров, участвующих в стадиях превращения метилпальмитата (гидролиз, дегидратация). Соотношение C_{16}/C_{15} углеводородов составляет 0.54 для образца NiP_A_T_B600_t_B1, а при увеличении длительности восстановления селективность образования C_{16} углеводородов снижается, при этом $C_{16}/C_{15} = 0.41$ для образцов NiP_A_T_B600_t_B3 и NiP_A_T_B600_t_B6. Следовательно, оптимальной с точки зрения активности является $t_B = 1$ ч.

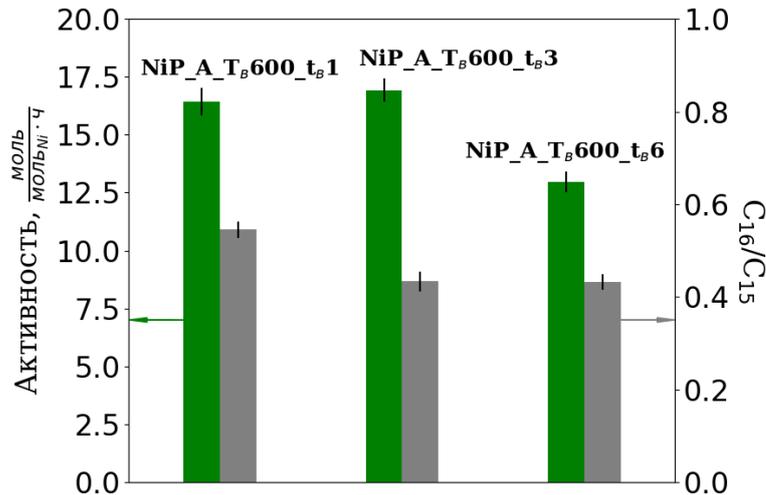


Рисунок 3.16 — Активность NiP_A/SiO₂ катализаторов, восстановленных различное время при температуре 600 °С в реакции ГДО метилпальмитата. Условия реакции: T=290 °С, P_{H₂}=3.0 МПа, H₂/сырьё=600 Нм³/м³, LHSV=48 ч⁻¹.

По результатам исследования, оптимальными условиями восстановления «фосфатных» предшественников (NiP_A/SiO₂) является T_B = 600 °С и t_B = 1 ч.

3.4 Влияние соотношения Ni:P на физико-химические и каталитические свойства Ni_xP_y/SiO₂ катализаторов, полученных из «фосфатных» предшественников

В литературе наблюдается большое количество противоречивых данных по влиянию исходного соотношения Ni:P на каталитические свойства Ni_xP_y/SiO₂ катализаторов. Для Ni_xP_y/SiO₂ катализаторов с соотношением Ni:P = 1:1 и 1:2 Jixiang Chen и др. [47] получили близкие значения активности в реакции ГДО метиллаурата. По данным Yongxing Yang и др. [133] наибольшую активность в реакции ГДО метилолеата проявляет катализатор с исходным соотношением Ni:P = 1:1. Qingxin Guan и др. [136] показали, что активность увеличивается при изменении соотношения Ni:P от 1:1.15 до 1:2.5. Такие отличия в работах разных авторов можно объяснить различным количеством

активного компонента, разным размером частиц фосфидов никеля или широким распределением частиц по размерам в получаемых катализаторах. Поэтому для исследования влияния соотношения Ni:P на физико-химические и каталитические свойства NiP_A/SiO₂ катализаторов были приготовлены две серии катализаторов с содержанием Ni около 2.5–3.0 и 7–10 масс.% и мольным соотношением Ni:P в пропиточном растворе, равным 2:1, 1:1 или 1:2. Катализаторы готовили пропиткой SiO₂ по влагоёмкости раствором Ni(CH₃COO)₂ и (NH₄)₂HPO₄, затем образцы сушили, прокаливали при температуре 500 °С в течение 3 ч, и восстанавливали при температуре 600 °С в течение 1 ч (в оптимальных условиях, определённых в Разделе 3.3). Перечень использованных катализаторов и их обозначения приведены в Таблице 3.5.

Таблица 3.5 — Физико-химические свойства образцов NiP_A/SiO₂ катализаторов с различным исходным мольным соотношением Ni:P, образцов сравнения Ni/SiO₂, PO_x/SiO₂ и носителя SiO₂.

Образец	Ni, масс.%	P, масс.%	Ni:P после ТПВ	S _{БЭТ} , м ² /г	D _{пор} , нм	D _{ПЭМ} , нм	РФА
SiO ₂	—	—	—	300	10.6	—	—
PO _x /SiO ₂	—	5.31	—	200	10.8	—	—
Ni/SiO ₂	8.6	—	—	215	10.5	—	Ni
Ni2P1_Ah	10.9	2.4	1:0.42	195	11.7	—	Ni ₁₂ P ₅
Ni1P1_Ah	10.3	3.6	1:0.67	190	10.4	—	Ni ₂ P
Ni1P2_Ah	9.0	5.0	1:1.11	175	10.3	—	Ni ₂ P
Ni2P1_A	2.9	0.8	1:0.48	290	10.1	4.9	Ni ₁₂ P ₅
Ni1P1_A	2.8	1.4	1:0.91	270	10.3	4.7	Ni ₂ P
Ni1P2_A	2.5	1.9	1:1.43	255	10.5	3.5	Ni ₂ P

В образцах NiP_A содержание Ni варьируется от 2.5 до 2.9 масс.%, а в NiP_Ah — от 9.0 до 10.9 масс.%. Соотношение Ni:P в восстановленных образцах отличается от исходного, так как в ходе восстановления образуются летучие фосфорсодержащие соединения [66; 104]. S_{БЭТ} NiP_A образцов немного снижается при увеличении количества фосфора, а в NiP_Ah образцах это снижение более существенно (Таблица 3.5). Снижение S_{БЭТ} связано с блокировкой пор носителя активным компонентом, а также невосстановленными фосфатными частицами (PO_x группами). Средний диаметр пор D_{пор} при этом остаётся практически неизменным.

На Рисунке 3.17 приведены кривые H_2 -ТПВ прокалённых предшественников Ni2P1_Ah, Ni1P1_Ah и Ni1P2_Ah катализаторов. Для сравнения приведены также данные для NiO/SiO₂ и PO_x/SiO₂. Восстановление образцов Ni1P1_Ah и Ni1P2_Ah начинается при температуре >600 °C. Образец Ni2P1_Ah с более низким содержанием фосфора (Ni:P = 2:1) начинает восстанавливаться при более низкой температуре, близкой к температуре восстановления оксида никеля до металлического никеля (400–500 °C). Можно предположить, что в первых двух образцах после прокаливании формируются фосфат-содержащие соединения Ni переменного состава, восстановление которых протекает при высоких температурах. Но, к сожалению, соединения никеля и фосфора в прокалённых образцах идентифицировать не удалось. В случае катализатора Ni2P1_Ah, формирование фосфида Ni, вероятно, происходит в результате взаимодействия металлического Ni, на образование которого указывает кривая H_2 -ТПВ NiO/SiO₂, с фосфатными группами. При этом фаза металлического Ni в Ni2P1_Ah не обнаружена методом РФА.

Образование частиц фосфида Ni контролировали методами РФА, ПЭМ и ³¹P MAS ЯМР. Рентгенограммы катализаторов после восстановления при температуре 600 °C приведены на Рисунке 3.18. На кривых РФА образцов Ni2P1_Ah и Ni2P1_A, кроме широкого гало от SiO₂ при $2\theta \sim 23^\circ$, наблюдаются сигналы, характерные для фазы Ni₁₂P₅ ($2\theta = 38.6^\circ, 41.8^\circ, 44.6^\circ, 47.0^\circ$ и 49.0° , JCPDS #22-1190) [80]. D_{ОКР} образца Ni2P1_Ah составил 16.0 нм. В рентгенограммах образцов Ni1P1_Ah и Ni1P1_A наблюдаются рефлексы, характерные для фазы Ni₂P (Рисунок 3.18, $2\theta = 40.7^\circ, 44.5^\circ, 47.3^\circ$ и 54.1° , JCPDS #03-0953) [80]. Рентгенограммы образцов Ni1P2_Ah и Ni1P2_A также содержат рефлексы, соответствующие фазе Ni₂P. D_{ОКР} для Ni1P1_Ah составил 13.0 нм, для Ni1P2_Ah D_{ОКР} = 10.0 нм. Для образцов Ni2P1_A, Ni1P1_A и Ni1P2_A сложно определить D_{ОКР} вследствие низкой интенсивности и сильного уширения рефлексов. Согласно данным РФА, исходное соотношение Ni:P влияет на природу фазы фосфида. Похожая зависимость для Ni-фосфидных катализаторов, нанесённых на SiO₂, наблюдалась в ряде других работ [47; 83; 133; 168]. Также, во многих работах подтверждается, что избыток фосфора в предшественнике является необходимым условием для получения фазы Ni₂P [47; 72; 83; 104; 133; 168].

Полученные данные показывают, что увеличение содержания фосфора в предшественнике сопровождается уменьшением размера частиц фосфида Ni.

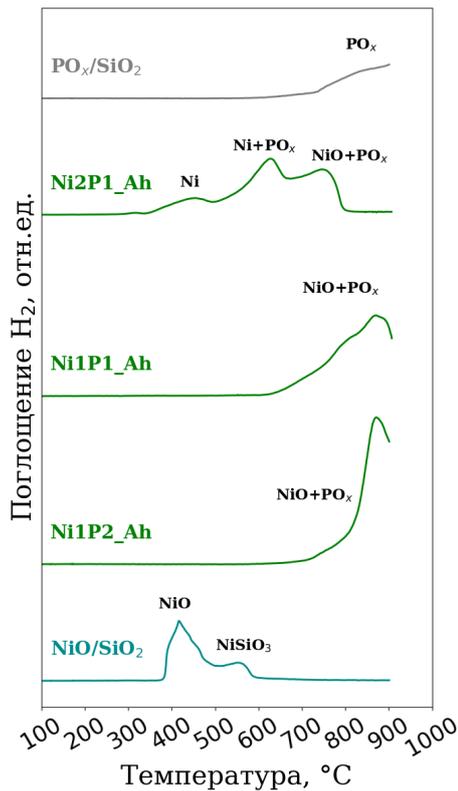


Рисунок 3.17 – H_2 -ТПВ предшественников образцов Ni2P1_Ah, Ni1P1_Ah и Ni1P2_Ah с различным соотношением Ni:P, а также образцов сравнения NiO/SiO₂ и PO_x/SiO₂.

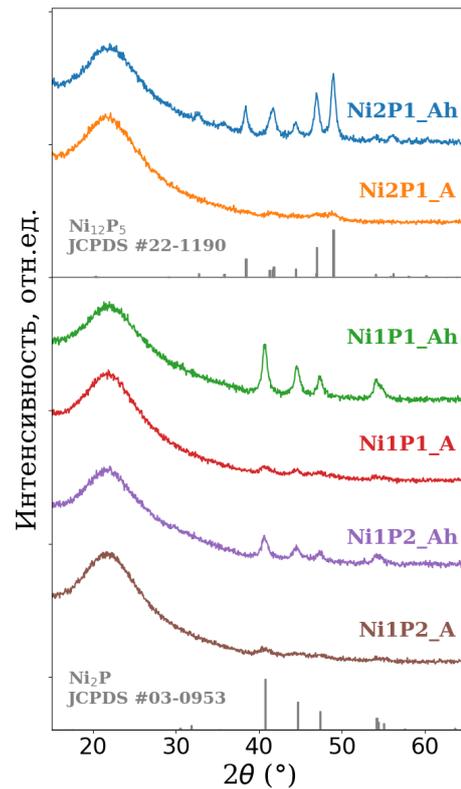


Рисунок 3.18 – Рентгенограммы образцов Ni2P1_Ah, Ni2P1_A, Ni1P1_Ah, Ni1P1_A, Ni1P2_Ah и Ni1P2_A с различным соотношением Ni:P.

Размер частиц снижается в следующем ряду: Ni2P1_Ah (16.0 нм) > Ni1P1_Ah (13.0 нм) > Ni1P2_Ah (10.0 нм). Вероятно, в случае более высокого содержания фосфора, исходный фосфат никеля окружён избытком фосфатных частиц, которые препятствуют агрегации в ходе прокаливания и восстановления и способствуют более высокой дисперсности получаемых частиц фосфида никеля [104].

Снимки ПЭМ образцов NiP_Ah и NiP_A с различным соотношением Ni:P приведены на Рисунке 3.19. В образцах Ni2P1_Ah, Ni1P1_Ah и Ni1P2_Ah присутствуют частицы фосфида Ni с размерами от 2.0 до 20 нм. Также в данных образцах были найдены частицы с размерами до 50 нм. Широкое распределение частиц по размерам не позволяет корректно сравнивать средний размер частиц в данных образцах. На снимках ПЭМ образцов Ni2P1_A, Ni1P1_A и Ni1P2_A присутствуют частицы с меньшими размерами, а распределения частиц по размерам являются более узкими. Средний размер частиц, по данным

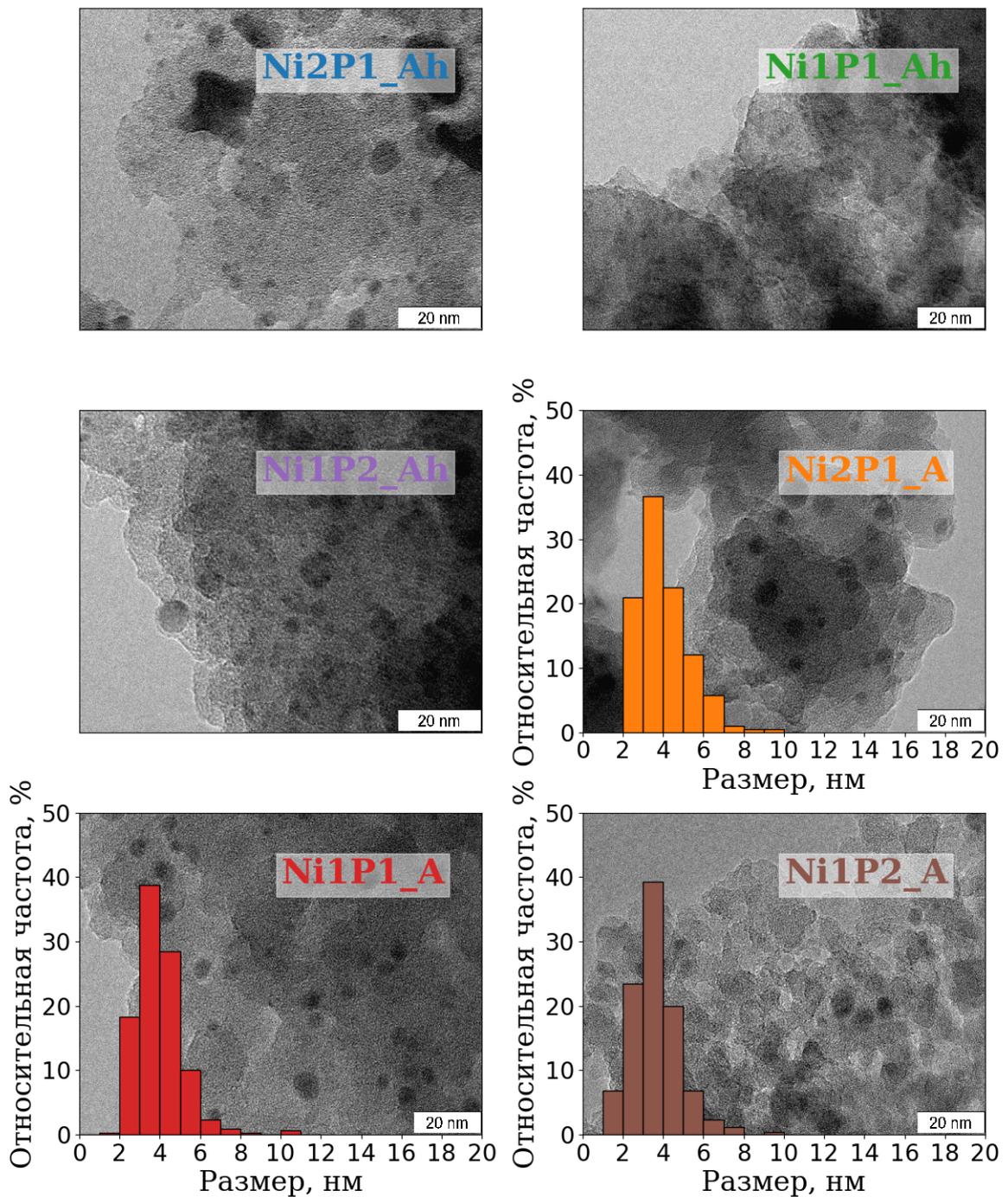


Рисунок 3.19 — Снимки ПЭМ и распределения частиц по размерам образцов NiP_Ah и NiP_A катализаторов с различным соотношением Ni:P.

ПЭМ ($D_{\text{ПЭМ}}$), составил 4.9 нм для Ni2P1_A, 4.7 нм для Ni1P1_A и 3.5 нм для Ni1P2_A. На снимках ПЭМ Ni2P1_A обнаружены частицы с межплоскостными расстояниями 2.20, 2.47 и 2.74 Å, соответствующие рефлексам (202), (112) и (220) фазы Ni₁₂P₅ (JCPDS #22-1190) (Рисунок Б.1, Приложение Б). В то же

время на снимках ПЭМ Ni1P1_A и Ni1P2_A наблюдаются частицы с межплоскостными расстояниями 2.24, 2.05 и 1.92 Å, которые соответствуют рефлексам (111), (201) и (120) фазы Ni₂P (JCPDS #03-0953) (Рисунок Б.1, Приложение Б).

Таким образом, на основании результатов анализа NiP_A/SiO₂ и NiP_Ah/SiO₂ катализаторов методами РФА и ПЭМ можно сделать вывод, что соотношение Ni:P одинаковым образом влияет на изменение фазового состава и размера частиц в обеих сериях образцов (с 2.5–3.0 и 7–10 масс.% Ni). В том и другом случае в образцах с соотношением Ni:P = 2:1 после восстановления формируются частицы Ni₁₂P₅ (образцы Ni2P1_A и Ni2P1_Ah). При увеличении содержания фосфора (Ni:P = 1:1 и 1:2) на поверхности SiO₂ формируются частицы со структурой Ni₂P. Для исследованных образцов наблюдается тенденция к уменьшению размера частиц при увеличении содержания фосфора.

Для исследования природы и влияния невосстановленных фосфатных частиц (PO_x групп) был использован метод ³¹P MAS ЯМР. На Рисунке 3.20 приведены ³¹P MAS ЯМР спектры образцов Ni2P1_Ah, Ni1P1_Ah и Ni1P2_Ah. Все спектры можно разделить на две области. Первая, в районе от +500 до +5000 ppm, соответствует соединениям Ni–P: Ni₁₂P₅, Ni₃P, Ni₂P, NiP и Ni₅P₄ [90; 155; 179]. Вторая – от +4 до –40 ppm, соответствует другим фосфорсодержащим соединениям (которые мы называем фосфатные группы и обозначаем PO_x): фосфорной кислоте H_nPO₄⁽³⁻ⁿ⁾⁻ (~0 ppm), терминальным P₂O₇⁴⁻ (~ –7 ppm) и внутренним (PO₃⁻)_n (~ –22 ppm) фосфатным группам в олигомерах фосфорной кислоты [90; 155; 173–175]. В спектрах всех катализаторов не было обнаружено сигналов с химическими сдвигами от –30 до –50 ppm, которые можно отнести к фосфорсодержащим частицам в форме фосфата кремния [174].

Спектр ³¹P MAS ЯМР образца Ni2P1_Ah содержит два хорошо-разрешённых сигнала (Рисунок 3.20) с химическими сдвигами при ~1950 и ~2250 ppm, которые соответствуют фазе Ni₁₂P₅ [90]. Данный факт согласуется с результатами определения кристаллической фазы методом РФА (Таблица 3.5). Тем не менее, в спектре образца Ni2P1_Ah присутствует также широкий сигнал от других соединений Ni–P в области 900–1500 ppm. Количество неизвестной фазы незначительно (тем не менее нельзя определить соотношение между этими фазами, так как точная форма сигнала Ni₁₂P₅ не известна). Количество фосфатных PO_x групп было определено по интенсивности сигналов в области от +4 до –40 ppm и для образца Ni2P1_Ah составило 3.5 ат.%.

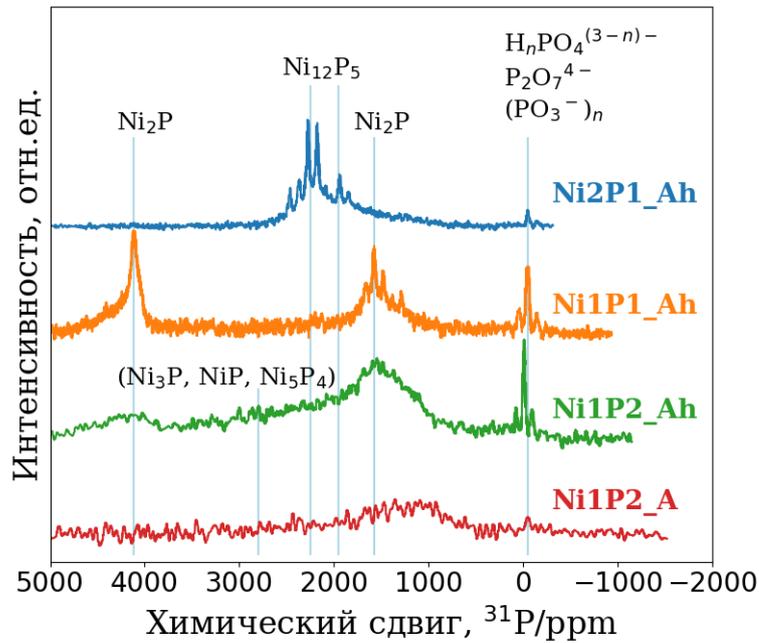


Рисунок 3.20 — 15 кГц ^{31}P MAS ЯМР спектры образцов NiP_Ah (Ni $\sim 7\text{--}10$ масс.%) с различным соотношением Ni:P и образца Ni1P2_A (Ni ~ 2.5 масс.%).

В спектрах ^{31}P MAS ЯМР образцов Ni1P1_Ah и Ni1P2_Ah (Рисунок 3.20) присутствуют два сигнала с химическими сдвигами ~ 1500 и ~ 4050 ppm, характерными для фазы Ni_2P [90]. Наблюдаемый широкий сигнал с максимумом при ~ 1500 ppm является несимметричным, вероятнее всего, из-за наложения нескольких сигналов. Изменение формы сигналов ЯМР может быть причиной несимметричности. Максимум при ~ 1500 ppm, скорее всего, соответствует фазе Ni_2P . Тем не менее, наличие других соединений никеля с фосфором (Ni_{12}P_5 , Ni_3P , NiP и Ni_5P_4) не может быть исключено вследствие уширения сигналов и так как их химические сдвиги лежат в той же области [90; 179]. Большая ширина линий может быть результатом образования мелких частиц или наличия дефектов в кристаллической структуре соединений никеля и фосфора.

В спектре образца Ni1P1_Ah присутствуют два сигнала фазы Ni_2P , но их интенсивность гораздо выше, чем у образца Ni1P2_Ah. Также в спектре Ni1P1_Ah образца не наблюдается широкое плечо в области слабых полей. Более того, ширина сигналов меньше, что способствует наблюдению сателлитов вращения. Сигналы при ~ 1500 и ~ 4050 ppm в спектре образца Ni1P1_Ah являются более узкими, чем для Ni1P2_Ah образца, вероятно из-за меньшего количества дефектов упаковки в Ni1P1_Ah или большего размера частиц

фосфида Ni, что приводит к образованию хорошо-окристаллизованной фазы Ni₂P, которая даёт достаточно узкие сигналы в спектре. Количество PO_x групп составило 10.0 и 13.0 ат.‰ для Ni1P1_Ah и Ni1P2_Ah образцов соответственно. Необходимо отметить, что ³¹P MAS ЯМР спектр Ni1P2_A образца (Ni~2.5 масс.‰) похож на спектр Ni1P2_Ah образца (Ni~9.0 масс.‰), но интенсивности линий в образце с содержанием никеля ~2.5 масс.‰ значительно ниже, что не позволяет корректно оценить содержание PO_x групп (Рисунок 3.20).

Таким образом, исследование образцов Ni-фосфидных катализаторов методами РФА и ³¹P MAS ЯМР показало, что исходное соотношение Ni:P влияет на фазовый состав восстановленных фосфидных катализаторов: Ni₂P образуется при использовании исходного соотношения 1:1 и 1:2, в то время как при Ni:P = 2:1 образуется фаза Ni₁₂P₅, что согласуется с результатами, полученными в исследованиях других авторов [47; 83; 133; 168]. Результаты ПЭМ показали, что образцы NiP_Ah обладают широким распределением частиц по размерам (от 2 до 20 нм). С другой стороны, в результате анализа методом ПЭМ образцов с меньшим количеством активного компонента (NiP_A) были получены узкие распределения частиц по размерам с близкими средними размерами частиц. Результаты ³¹P MAS ЯМР позволили оценить долю фосфора, находящегося в виде PO_x групп в образцах NiP_Ah. При повышении содержания фосфора содержание невосстановленных PO_x групп закономерно увеличивается. К сожалению, из-за низкой интенсивности сигналов ³¹P MAS ЯМР для образцов NiP_A нельзя было сделать такую оценку. При этом необходимо отметить, что в предыдущих разделах и в литературных данных утверждается, что PO_x группы являются источником Бренstedовских кислотных центров Ni_xP_y/SiO₂ катализаторов [47; 86; 87; 168; 178; 180].

Содержание кислотных центров в образцах NiP_Ah и NiP_A, определяли методом NH₃-ТПД. На Рисунках 3.21 и 3.22 приведены кривые NH₃-ТПД для образцов NiP_Ah и NiP_A, соответственно. Все кривые имеют максимум в области 231–250 °С, который соответствует слабым кислотным центрам, а также уширение при 250–400 °С, соответствующее кислотным центрам средней силы [181]. Интенсивность сигнала увеличивается при повышении содержания фосфора. Общее число кислотных центров образцов NiP_Ah и NiP_A с различным соотношением Ni:P приведено в Таблице 3.6. Как для образцов NiP_Ah, так и для образцов NiP_A, число кислотных центров увеличивается с увеличением

содержания фосфора. При этом интенсивность сигнала от кислотных центров SiO_2 существенно ниже, чем для NiP_Ah, Ni1P1_A и Ni1P2_A образцов. В образцах NiP_Ah увеличение числа кислотных центров также согласуется с увеличением количества фосфатных групп на поверхности (Таблица 3.6). Этот факт подтверждает, что фосфатные PO_x группы являются основным источником кислотных центров Ni-фосфидных катализаторов, нанесённых на SiO_2 .

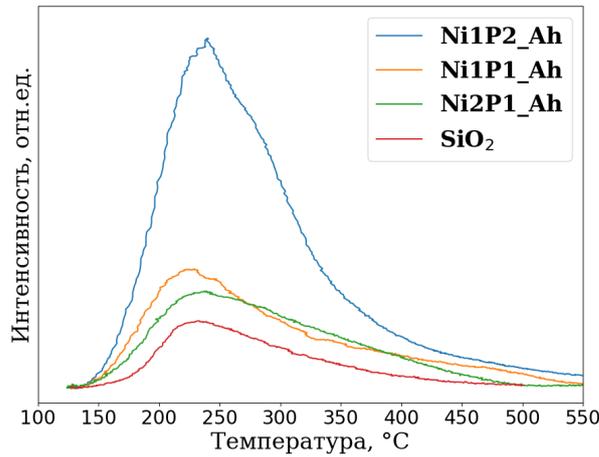


Рисунок 3.21 — NH_3 -ТПД SiO_2 и образцов NiP_Ah с различным соотношением Ni:P.

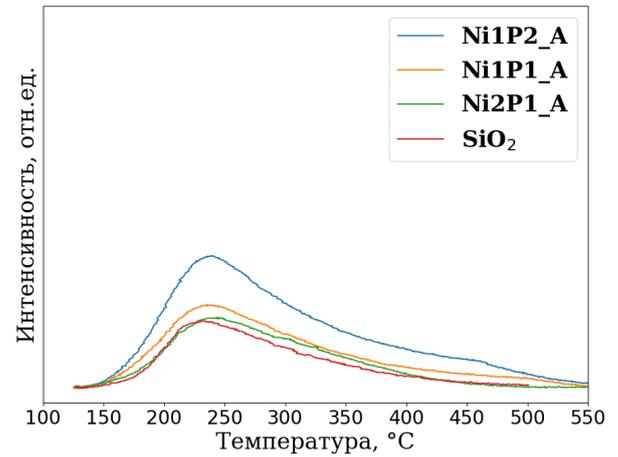


Рисунок 3.22 — NH_3 -ТПД SiO_2 и образцов NiP_A с различным соотношением Ni:P.

Таблица 3.6 — Физико-химические и каталитические свойства NiP_Ah и NiP_A катализаторов с различным соотношением Ni:P, а также образца сравнения Ni/SiO₂ в ГДО метилпальмитата. T=290 °C, P_{H₂}=3.0 МПа, H₂/сырьё=600 Нм³/м³, LHSV=1.5–16.0 ч⁻¹.

Образец	РФА	PO _x , ат.%	NH ₃ -ТПД, мкмоль-/г	A, моль/(ч мольNi)	TOF, ч ⁻¹	C ₁₆ /C ₁₅
Ni/SiO ₂	Ni	—	—	0.5	—	0.15
Ni2P1_Ah	Ni ₁₂ P ₅	3.5	125	2.0	—	0.39
Ni1P1_Ah	Ni ₂ P	10.0	145	4.8	—	0.40
Ni1P2_Ah	Ni ₂ P	13.0	368	10.6	—	0.49
Ni2P1_A	Ni ₁₂ P ₅	—	80	4.5	19.1	0.35
Ni1P1_A	Ni ₂ P	—	99	8.2	38.3	0.47
Ni1P2_A	Ni ₂ P	—	110	19.1	51.6	0.46

Результаты каталитических экспериментов образцов NiP_Ah и NiP_A катализаторов с различным соотношением Ni:P приведены в Таблице 3.6 и на

Рисунке 3.23. Активность рассчитывали по скорости превращения метилпальмитата, нормированной на количество никеля в катализаторе, при конверсии метилпальмитата <20 %. Сравнение активности (A) для образцов NiP_Ah и NiP_A позволяет увидеть, что скорость превращения метилпальмитата выше для образцов NiP_A, чем для образцов NiP_Ah с таким же соотношением Ni:P. Повышение содержания фосфора способствует увеличению активности как в серии образцов NiP_Ah, так и в серии образцов NiP_A (Рисунок 3.23). Широкое распределение частиц по размерам для образцов NiP_Ah не позволяет сравнивать для них активность, рассчитанную на один металлический центр (TOF). Значения TOF были посчитаны для образцов NiP_A с близким размером частиц и узкими распределениями. TOF рассчитывали для учёта влияния размера частиц, по формуле 2.4 (Глава 2). Закономерность для TOF остаётся такой же, как и для активности – с увеличением содержания фосфора TOF увеличивается от 19.1 ч^{-1} до 51.6 ч^{-1} (Таблица 3.6). Различную активность образца Ni2P1_A и образцов Ni1P1_A и Ni1P2_A можно объяснить различием активной фазы (Ni_{12}P_5 и Ni_2P соответственно), но образцы Ni1P1_A и Ni1P2_A оба содержат фазу Ni_2P . Эти два образца отличаются содержанием фосфора, содержанием PO_x групп и количеством кислотных центров, тогда как средний размер частиц для них достаточно близкий (Таблица 3.6, Рисунок 3.23).

Таким образом, полученные результаты показывают увеличение каталитической активности $\text{Ni}_x\text{P}_y/\text{SiO}_2$ катализаторов с увеличением содержания фосфора в образцах с одинаковым количеством Ni. Эта тенденция совпадает с увеличением количества PO_x групп и количества кислотных центров. К сожалению, количественная оценка содержания PO_x групп в образцах NiP_A не представляется возможной из-за низкой интенсивности сигналов в спектрах ^{31}P MAS ЯМР. Но, учитывая совпадение фазового состава и профилей H_2 -ТПВ между NiP_A и NiP_Ah образцами с одинаковым исходным соотношением Ni:P, можно полагать, что тенденция увеличения содержания PO_x групп сохраняется для обеих серий катализаторов. Увеличение каталитической активности с увеличением содержания фосфора можно объяснить изменением количества PO_x групп, и связанное с этим увеличение количества кислотных центров, которые участвуют в кислотно-катализируемых стадиях ГДО метилпальмитата (гидролиз, дегидратация) [47; 86; 87; 168; 178; 180].

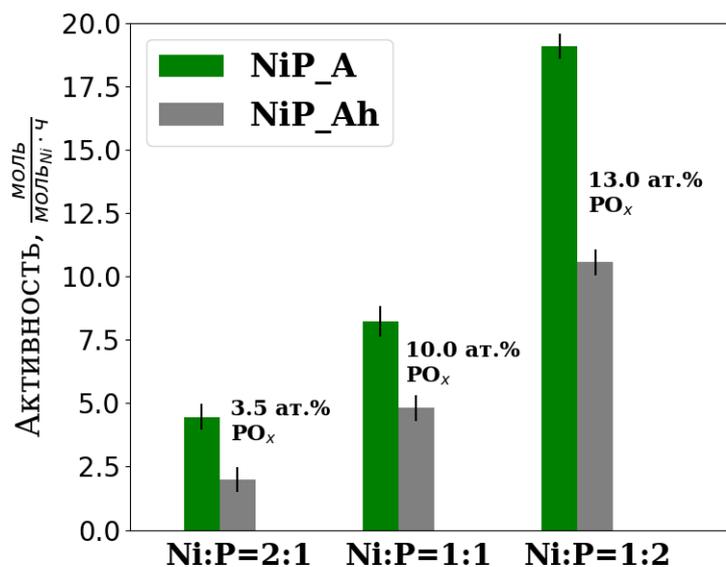


Рисунок 3.23 — Активность NiP_A и NiP_Ah катализаторов с различным соотношением Ni:P. Для серии образцов NiP_Ah приведено количество PO_x групп по данным ³¹P MAS ЯМР. Условия реакции: T=290 °C, P_{H₂}=3.0 МПа, H₂/сырьё=600 Нм³/м³, LHSV=1.5–16.0 ч⁻¹.

3.5 Выводы

В результате выполнения работ по исследованию влияния условий приготовления Ni_xP_y/SiO₂ катализаторов, полученных из «фосфатных» предшественников (NiP_A/SiO₂ и NiP_Ah/SiO₂) на их физико-химические и каталитические свойства в ГДО метилпальмитата была найдена оптимальная температура прокаливания, оптимальная температура восстановления, оптимальная длительность восстановления и оптимальное соотношение Ni:P для получения катализаторов, проявляющих максимальную активность в ГДО метилпальмитата. Показано, что для корректного определения каталитических свойств фосфидных катализаторов необходимо избегать лишних стадий пассивации и ревосстановления. На примере катализаторов, отличающихся соотношением Ni:P установлено, что каталитическая активность в реакции ГДО метилпальмитата коррелирует с содержанием PO_x групп и количеством кислотных центров в восстановленных катализаторах. Влияние количества кислотных центров катализатора на активность предположительно связано с ускорением кислотно-катализируемых стадий ГДО метилпальмитата (в первую очередь реакции гидролиза метилпальмитата).

Глава 4. Влияние природы предшественников на физико-химические и каталитические свойства Ni_xP_y/SiO_2 катализаторов

Традиционным способом получения нанесённых катализаторов на основе фосфидов никеля является пропитка носителя растворами, содержащими предшественники никеля и фосфора с последующим восстановлением в водороде. В предыдущей главе описано влияние условий термообработки и восстановления на физико-химические и каталитические свойства Ni_xP_y/SiO_2 катализаторов, полученных с использованием $Ni(CH_3COO)_2$ и $(NH_4)_2HPO_4$ в качестве предшественников («фосфатные» предшественники). Текущая глава посвящена исследованию закономерностей формирования фосфида никеля из предшественников, полученных пропиткой SiO_2 раствором, приготовленным с использованием гидроксида никеля ($Ni(OH)_2$) и фосфористой кислоты (H_3PO_3) («фосфитные» предшественники).

Фосфор в составе H_3PO_3 имеет степень окисления +3, что делает его неустойчивым на воздухе при нагревании. Поэтому при использовании H_3PO_3 в качестве источника фосфора, после пропитки образцы сушат при температуре 80 °С, но не прокаливают. В то же время благодаря более низкой степени окисления можно ожидать, что температура формирования Ni_2P из «фосфитных» предшественников может быть ниже, чем из «фосфатных».

4.1 Влияние условий приготовления на физико-химические и каталитические свойства Ni_xP_y/SiO_2 катализаторов, полученных из «фосфитных» предшественников и сравнение с «фосфатными» образцами

В данной главе использовались две серии «фосфитных» образцов, отличающихся содержанием никеля: ~2.5–3.0 масс.% (обозначенные NiP_I) и ~7–10 масс.% (обозначенные NiP_{Ih}). Образцы с более высоким содержанием никеля использовались для более детального исследования физико-химических свойств в том случае, когда чувствительность методов не позволяла надёжно охарактеризовать катализаторы с низким содержанием никеля (например, методами РФА и ЯМР). При приготовлении образцов NiP_I использовался раствор с мольным соотношением $Ni:P = 1:2$. В связи с низкой растворимостью фосфита никеля, образцы NiP_{Ih} готовили с использованием

растворов, содержащих предшественники никеля и фосфора с мольным соотношением Ni:P = 1:3. После пропитки образцы сушили в течение суток на воздухе при комнатной температуре и затем в течение 24 ч при температуре 80 °С. Для исследования влияния температуры восстановления ($T_{\text{в}}$) на физико-химические и каталитические свойства «фосфитных» образцов, порции «фосфитных» предшественников восстанавливали при температуре $T_{\text{в}} = 400, 450, 500, 550$ или 600 °С. Скорость подъёма температуры составляла 1 °С/мин, время восстановления при заданной температуре $T_{\text{в}}$ составляло 1 ч ($t_{\text{в}}$), объёмная скорость подачи H_2 составляла $150\text{--}200$ мл/(мин·г-кат).

Перечень образцов, отличающихся содержанием активного компонента и температурами восстановления, их обозначения и физико-химические свойства приведены в Таблице 4.1.

Влияние природы предшественника на процессы, происходящие при восстановлении, было изучено с использованием метода H_2 -ТПВ. На Рисунке 4.1 приведена кривая H_2 -ТПВ предшественника NiP_Ih («фосфитного») в сравнении с кривой H_2 -ТПВ предшественника NiP_Ah («фосфатного»). Здесь же представлены кривые H_2 -ТПВ образцов NiO/SiO₂ и PO_x/SiO₂, полученных пропиткой силикагеля растворами, содержащими Ni(CH₃COO)₂ и (NH₄)₂HPO₄, соответственно, с последующей сушкой при 110 °С и прокаливанием при 500 °С. Согласно представленным данным, фосфаты в PO_x/SiO₂ начинают постепенно восстанавливаться при температуре 600 °С. Восстановление NiO/SiO₂ начинается при температуре 370 °С, при этом кривая H_2 -ТПВ имеет два максимума – при 415 °С и при 550 °С (Рисунок 4.1). Согласно литературным данным, первый максимум соответствует восстановлению наночастиц NiO до металлического Ni [182; 183], второй максимум – восстановлению силиката Ni до металлического Ni и SiO₂ [81].

Кривые H_2 -ТПВ образцов NiP_Ih и NiP_Ah существенно отличаются друг от друга. Поглощение водорода в случае NiP_Ah начинается при ~ 600 °С, кривая восстановления NiP_Ah похожа на кривую восстановления фосфатов в PO_x/SiO₂, однако максимум поглощения водорода гораздо выше для NiP_Ah (Рисунок 4.1).

В литературе предлагают два различных механизма образования фосфида Ni из «фосфатных» предшественников. В первом предполагается промежуточное образование металлического Ni с последующим формированием Ni₁₂P₅ и Ni₂P [81]. Используя результаты ³¹P MAS ЯМР С. Stinner и др. [90]

Таблица 4.1 – Физико-химические свойства NiP_I, NiP_Ih и NiP_Ah образцов, восстановленных при различных температурах.

Образец	T _в , °C	Ni:P	S _{БЭТ} , м ² /г	РФА	D _{ОКР} , нм	D _{ПЭМ} , нм	PO _x , ат.%, (ЯМР)
NiP_I_T _в 400	400	1 : 1.82	240	—	—	1.7	—
NiP_I_T _в 450	450	1 : 1.71	242	—	—	1.8	—
NiP_I_T _в 500	500	1 : 1.55	236	—	—	1.9	—
NiP_I_T _в 550	550	1 : 1.32	229	—	—	3.6	—
NiP_I_T _в 600	600	1 : 1.24	266	Ni ₂ P	<2.5	2.2	—
NiP_Ih_T _в 400	400	1 : 2.83	82	—	—	1.8	—
NiP_Ih_T _в 450	450	1 : 2.73	100	P ₂ O ₅ , P ₄ O ₆ , SiP ₂ O ₇ , Ni ₃ (PO ₄) ₂	—	1.8	30
NiP_Ih_T _в 500	500	1 : 2.71	104	P ₂ O ₅ , P ₄ O ₆ , SiP ₂ O ₇ , Ni ₃ (PO ₄) ₂	—	3.0	16
NiP_Ih_T _в 550	550	1 : 1.72	128	Ni ₂ P	4.1	3.2	12
NiP_Ih_T _в 600	600	1 : 1.37	153	Ni ₂ P	7.0	3.8	8
NiP_Ah_T _в 500	500	1 : 1.62	142	—	—	1.4	10
NiP_Ah_T _в 550	550	1 : 1.34	166	Ni ₂ P	5.2	1–100	13
NiP_Ah_T _в 600	600	1 : 1.04	175	Ni ₂ P	6.4	1–100	10
NiP_Ah_T _в 650	650	1 : 0.72	219	Ni ₂ P	5.5	1–100	7

предположили, что металлический Ni катализирует восстановление фосфатов с образованием высокореакционных соединений фосфора (P₂, P₄, PH₃, P_xH_y). Далее соединения фосфора реагируют с Ni, образуя фазы Ni₁₂P₅ и Ni₂P. Альтернативный механизм восстановления не учитывает образование металлического Ni. Методами *in situ* РФА, рентгеновской абсорбционной спектроскопии (ХАС) и ³¹P MAS ЯМР было показано, что при температурах 300–500 °C образуется пирофосфат α-Ni₂P₂O₇ [184]. Далее при температуре 550 °C образуются фазы Ni(PO₃)₂ и Ni₂P, тогда как при температуре 650 °C наблюдалась только фаза Ni₂P. Авторы объясняют данное отличие различным исходным соотношением Ni:P [184]. Высокое исходное содержание Ni по отношению к фосфору (Ni:P = 1.25:1) способствует промежуточному образованию

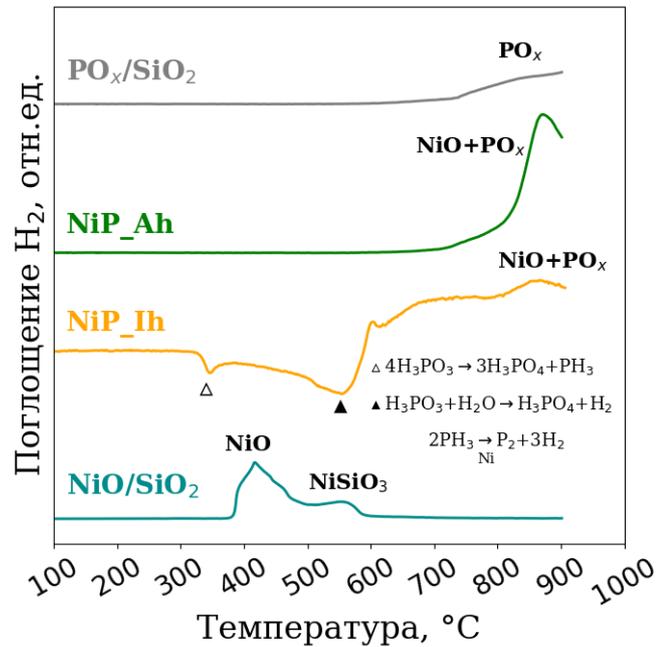
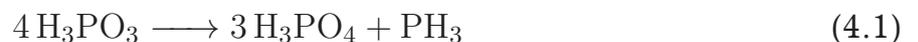


Рисунок 4.1 — Кривые H_2 -ТПВ предшественников NiP_Ah и NiP_Ih, а также образцов сравнения NiO/SiO₂ и PO_x/SiO₂.

металлического Ni [184]. Предшественник NiP_Ah был приготовлен с более высоким содержанием фосфора (Ni:P = 1:2), и для образца NiP_Ah не наблюдается образование металлического Ni на кривой H_2 -ТПВ. Поэтому, вероятнее всего, формирование фосфидных частиц в NiP_Ah происходит по второму механизму [184].

Кривая H_2 -ТПВ предшественника NiP_Ih содержит пики, направленные вниз, при температурах 350 и 550 °C, которые соответствуют образованию H_2 в ходе нагрева. Поглощение H_2 наблюдается только после 600 °C. Известно, что H_3PO_3 и её соли при температурах 250–275 °C разлагаются до H_3PO_4 (или фосфатов) и PH_3 в результате реакции диспропорционирования [77]:



В процессе восстановления Ni^{2+} , PH_3 может разлагаться с образованием H_2 . Кроме этого, H_3PO_3 может реагировать с H_2O , которая образуется при высоких температурах в процессе восстановления фосфатов:



H_3PO_3 и фосфиты полностью превращаются в фосфаты или фосфид при достижении 600 °C, поэтому поглощение H_2 при высоких температурах можно объяснить восстановлением фосфатов.

Предложенная схема образования фосфидной фазы является только предположением на основе литературных и экспериментальных данных. Однако, основной результат состоит в том, что фосфид никеля образуется при более низких температурах при использовании в качестве предшественника фосфора H_3PO_3 (NiP_Ih), в отличие от $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (NiP_Ah). Вероятно, более низкие температуры образования фосфида предотвращают спекание и способствуют формированию частиц меньшего размера (Таблица 4.1). Действительно, катализаторы, приготовленные с использованием «фосфитных» предшественников, содержат частицы Ni_2P меньшего размера. Формированию частиц более мелкого размера может способствовать отсутствие стадии прокаливания при высокой температуре, тогда как «фосфатный» метод (NiP_Ah) включает стадию прокаливания предшественника, необходимую для разложения азот-содержащих соединений. Таким образом, образцы NiP_Ah и NiP_A подвергаются двум высокотемпературным обработкам, тогда как образцы NiP_Ih и NiP_I — только одной.

Анализ данных, представленных в Таблице 4.1, позволяет прийти к выводу, что увеличение температуры восстановления образцов NiP_Ih и NiP_I приводит к снижению содержания фосфора, за счёт удаления фосфор-содержащих летучих соединений. $S_{\text{ВЕТ}}$ ниже для образцов, восстановленных при более низких температурах за счёт блокировки пор невозстановленными фосфатными PO_x группами. Для сравнения, в Таблице 4.1 приведены свойства образцов NiP_Ah_Т_в500, NiP_Ah_Т_в550, NiP_Ah_Т_в600 и NiP_Ah_Т_в650. Содержание фосфора (по соотношению Ni:P) в данных образцах ниже по сравнению с образцами NiP_Ih, так как его содержание ниже в пропиточном растворе. Тем не менее, наблюдается снижение содержания фосфора в восстановленном катализаторе и увеличение $S_{\text{БЭТ}}$ при увеличении температуры восстановления, как и для NiP_Ih образцов.

На Рисунке 4.2 приведены рентгенограммы образцов NiP_Ih, восстановленных при различных температурах. Высокие температуры восстановления (550 и 600 °C) способствуют образованию фазы Ni_2P с $D_{\text{ОКР}} = 4.1$ и 7.0 нм для NiP_Ih_Т_в550 и NiP_Ih_Т_в600 соответственно (Таблица 4.1). При более низких температурах (450 и 500 °C) в рентгенограммах не наблюдается сигналов фосфидной фазы, однако наблюдаются фазы P_2O_5 , P_4O_6 , SiP_2O_7 и $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$. В

рентгенограммах образцов NiP_Ah_T_B550, NiP_Ah_T_B600 и NiP_Ah_T_B650 наблюдаются рефлексы фазы Ni₂P с D_{ОКР} = 5.2, 6.4 и 5.5 нм соответственно, для образца NiP_Ah_T_B500 не наблюдаются рефлексов окристаллизованных фаз.

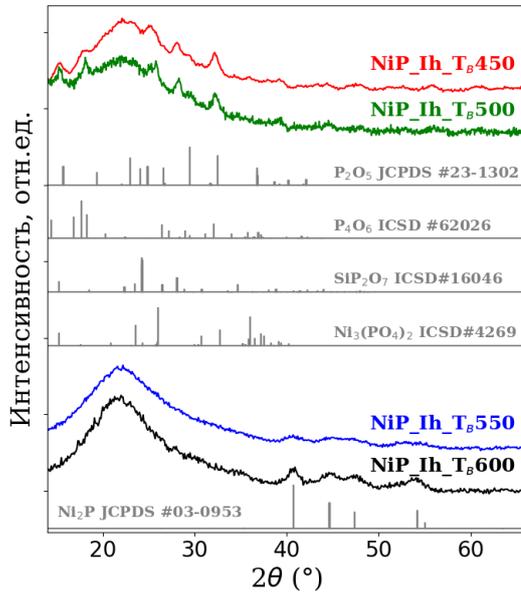


Рисунок 4.2 — Рентгенограммы образцов NiP_Ih_T_B400, NiP_Ih_T_B450, NiP_Ih_T_B500, NiP_Ih_T_B550 и NiP_Ih_T_B600.

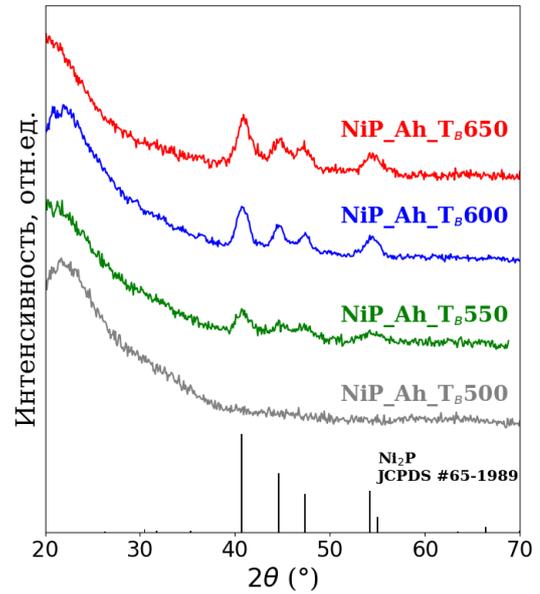


Рисунок 4.3 — Рентгенограммы образцов NiP_Ah_T_B500, NiP_Ah_T_B550, NiP_Ah_T_B600 и NiP_Ah_T_B650.

Методом ПЭМ показано формирование высокодисперсных частиц фосфида никеля в NiP_Ih и NiP_I образцах с размерами от 1.7 до 3.8 нм. Примеры распределений частиц по размерам приведены на Рисунках 4.4 и 4.5. С увеличением температуры восстановления D_{ПЭМ} увеличивается (Таблица 4.1). В образцах NiP_Ah наблюдаются широкие распределения частиц по размерам с частицами от 1 нм вплоть до 100 нм (Таблица 4.1). Крупные частицы (>10 нм) локализуются на внешней поверхности носителя, но их доля существенно меньше, чем доля частиц с размером <10 нм.

Важным параметром фосфидных катализаторов может являться содержание невосстановленных фосфатных групп (PO_x). Для определения количества PO_x групп и влияния температуры восстановления на их количество был применён метод твердотельного ЯМР на ядрах ³¹P с вращением образца под магическим углом (³¹P MAS ЯМР). На Рисунке 4.6 приведены спектры ³¹P MAS ЯМР образцов NiP_Ih_T_B450, NiP_Ih_T_B500, NiP_Ih_T_B550 и NiP_Ih_T_B600, а на Рисунке 4.7 приведены спектры ³¹P MAS ЯМР образцов

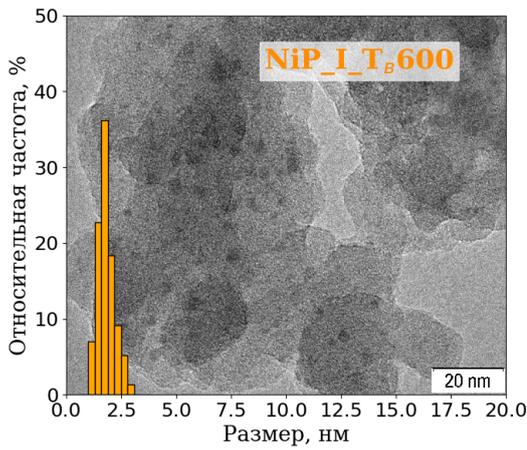


Рисунок 4.4 — Снимок ПЭМ и распределение частиц по размерам образца NiP_I_T_B600.

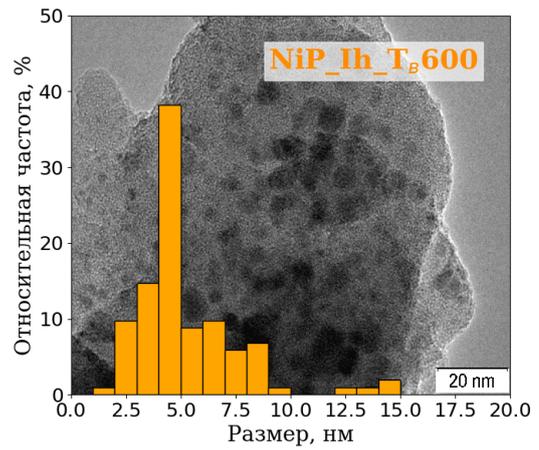


Рисунок 4.5 — Снимок ПЭМ и распределение частиц по размерам образца NiP_Ih_T_B600.

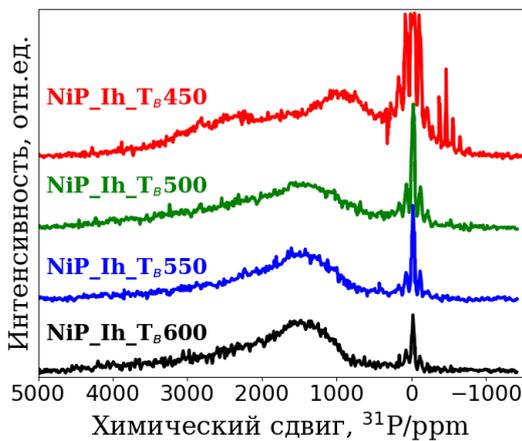


Рисунок 4.6 — 15 кГц ³¹P MAS ЯМР спектры NiP_Ih образцов, восстановленных при температурах 450, 500, 550 и 600 °С.

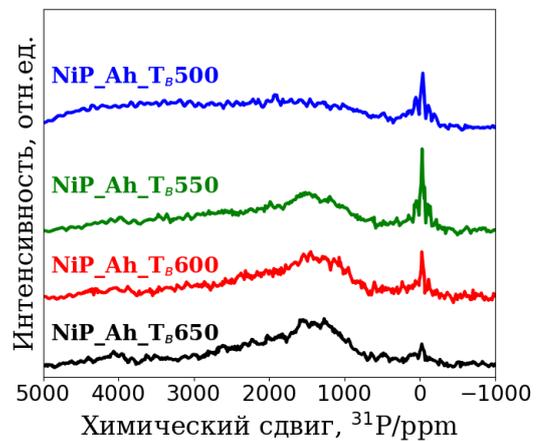


Рисунок 4.7 — 14 кГц ³¹P MAS ЯМР спектры NiP_Ah образцов, восстановленных при температурах 500, 550, 600 и 650 °С.

NiP_Ah_T_B500, NiP_Ah_T_B550, NiP_Ah_T_B600 и NiP_Ah_T_B650. В приведённых спектрах ³¹P MAS ЯМР наблюдаются две основные области: область около 0 ppm, соответствующая кислородсодержащим соединениям фосфора, и область с уширенным сигналом с максимумом при ~1500 ppm, соответствующая фазам фосфидов никеля с разным соотношением Ni:P.

В соответствии с литературными данными, сигнал при 0 ppm соответствует фосфорной кислоте $H_nPO_4^{(3-n)-}$, сигнал при -7 ppm соответствует терминальным $P_2O_7^{4-}$ группам фосфатных олигомеров и олигомеров фосфорной кислоты, а сигнал при -22 ppm соответствует внутренним $(PO_3^-)_n$ группам фосфатных олигомеров и олигомеров фосфорной кислоты [59; 174]. Кроме

того, дополнительный сигнал при -35 ppm может соответствовать кремний-содержащим фосфатам $\text{SiHP}_3\text{O}_{10}$ или $\text{Si}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Во второй части спектра в области слабых полей (Рисунки 4.6 и 4.7) наблюдаются несимметричные сигналы, которые соответствуют наложению нескольких сигналов. Максимум при ~ 1500 ppm, скорее всего, соответствует фазе Ni_2P , и из-за сильного уширения линий не наблюдается второй сигнал этой фазы в более слабых полях (при ~ 4080 ppm). Тем не менее, из-за сильного уширения сигналов, нельзя исключать и примеси других фосфидов никеля, таких как Ni_{12}P_5 , Ni_3P , NiP , Ni_5P_4 [90], так как их химические сдвиги лежат в той же области.

Важным фактором, который может повлиять на кислотность поверхности катализаторов и содержание Бренстедовских кислотных $-\text{P}-\text{OH}$ центров, может быть содержание PO_x групп, сигналы от которых находятся в области 0 ppm (примерно от -50 до 50 ppm). Проинтегрировав этот сигнал и отнеся его к общей площади всех сигналов, можно количественно сравнить содержание PO_x групп в различных образцах, и число кислотных центров на поверхности. В Таблице 4.1 приведены содержания PO_x групп, рассчитанные описанным методом. В случае NiP_Ih образцов более низкие температуры восстановления способствуют более высокому содержанию фосфатных групп. Для образца NiP_Ih_T_B600 содержание PO_x групп составило 8 ат.%, тогда как для NiP_Ih_T_B450 более чем в 3 раза больше (30 ат.%). В случае NiP_Ah образцов, содержание фосфатных групп наименьшее для NiP_Ah_T_B650 (7 ат.%). Для остальных образцов (NiP_Ah_T_B500 , NiP_Ah_T_B550 , NiP_Ah_T_B600) содержание PO_x практически не отличается ($10-13$ ат.%). Таким образом, при использовании более низких температур восстановления наблюдается более высокое содержание PO_x групп в Ni -фосфидных катализаторах. При этом данный эффект наиболее значим для предшественников образцов NiP_Ih , тогда как для образцов NiP_Ah температуры восстановления $500-600$ °C приводят к меньшим отличиям значений содержания PO_x групп.

^1H MAS ЯМР спектры могут дать довольно ценную информацию о поверхностных кислотных центрах, поэтому для образцов NiP_Ih и NiP_Ah , восстановленных при различных температурах, были записаны спектры ^1H MAS ЯМР (Рисунки 4.8 и 4.9). Во всех спектрах как для NiP_Ih , так и для NiP_Ah образцов наблюдается острый характерный пик в области 2 ppm, который в литературе приписывают доступным поверхностным силанольным

группам Si–OH [185]. Кроме того, в некоторых спектрах (для NiP_Ah_T_B500 и NiP_Ah_T_B650) также наблюдаются сигналы при 1.7 ppm, которые приписывают недоступным (изолированным) силанольным группам (которые находятся в недоступных порах силикагеля) [185].

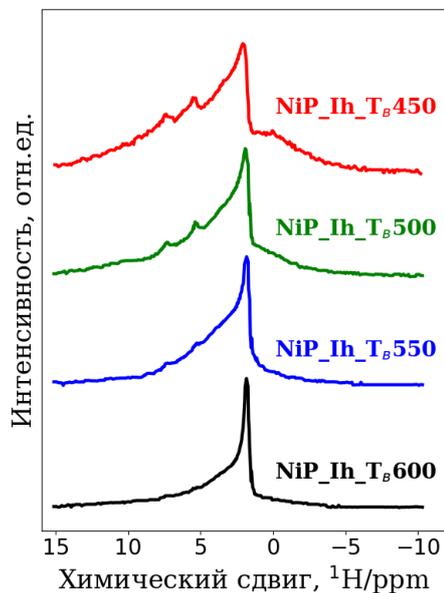


Рисунок 4.8 — ^1H MAS ЯМР спектры NiP_Ih образцов, восстановленных при температурах 450, 500, 550 и 600 °С.

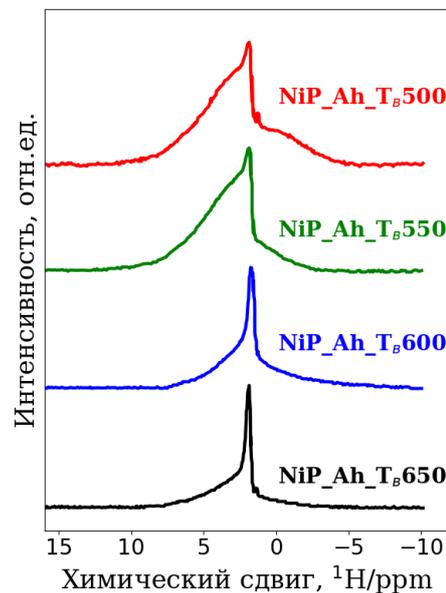


Рисунок 4.9 — ^1H MAS ЯМР спектры NiP_Ah образцов, восстановленных при температурах 500, 550, 600 и 650 °С.

Так как острый пик в области 2 ppm достаточно узкий, то доля силанольных групп на поверхности катализаторов не превалирует. Значительный вклад в содержание кислотных центров на поверхности фосфидных катализаторов вносят широкие сигналы как в области слабых полей от силанольного пика, так и в области сильных полей от силанольного пика, которые, скорее всего, накладываются друг на друга и на сигнал силанольных групп. Для образцов NiP_Ah_T_B500 и NiP_Ah_T_B550 широкий сигнал в области слабых полей, имеет наибольшую интенсивность (Рисунок 4.9). Максимум этого сигнала приходится на ~ 3.5 ppm, а его интенсивность для образцов NiP_Ah_T_B600 и NiP_Ah_T_B650 существенно ниже. Этот уширенный сигнал может соответствовать целому ряду поверхностных соединений, сигналы которых находятся в достаточно близких и перекрывающихся областях. Зачастую, спектры, похожие на спектры образцов NiP_Ah_T_B600 и NiP_Ah_T_B650, наблюдаются

и для чистого силикагеля. Сигнал в области 3.0 ppm приписывают близкорасположенным силанольным группам, связанным водородными связями [185]. Сигнал при 3.5 ppm приписывают адсорбированной на силанольных группах воде [185]. Широкий сигнал при 4.5–4.7 ppm и далее в районе до 8–9 ppm связывают с водой, которая вступает в быстрый обмен протонами, а также водой в физически адсорбированной форме [185]. В этой же области (~ 3.5 ppm) присутствуют сигналы от Бренстедовских кислотных центров фосфор-содержащих групп: $-P-OH$ или $SiO-PO(OH)_2$ [186]. При достаточно низких температурах восстановления образцов NiP_Ah (NiP_Ah_T_в500 и NiP_Ah_T_в550) сигнал в области слабых полей имеет наибольшую интенсивность, что соответствует наибольшему содержанию фосфора (Рисунок 4.9) и наибольшему содержанию PO_x групп. При более высоких температурах восстановления содержание фосфора ниже (Таблица 4.1), при этом становится ниже и интенсивность сигнала в области слабых полей, что подтверждает его связь с кислотными центрами фосфатных групп. Та же закономерность наблюдается и для сигнала в области сильных полей, однако не столь выражено, так как сигнал неинтенсивный и достаточно широкий. Скорее всего, данный сигнал тоже связан с фосфорсодержащими соединениями на поверхности силикагеля. Сигнал от физически адсорбированной фосфорной кислоты (или свободной фосфорной кислоты) как раз находится в близкой области $\sim 0.8-1.2$ ppm [186]. Но не исключено, что этот сигнал также может быть результатом наложения нескольких сигналов от поверхностных фосфорсодержащих групп и групп силикагеля.

1H MAS ЯМР спектры NiP_Ih катализаторов (Рисунок 4.8) напоминают по форме и распределению интенсивностей 1H MAS ЯМР спектры NiP_Ah катализаторов (Рисунок 4.9). Для NiP_Ih образцов также наблюдается интенсивный узкий сигнал от доступных силанольных групп в области 2 ppm. В области сильных полей имеется широкий сигнал с относительно низкой интенсивностью и максимумом при $\sim 0.8-1.2$ ppm, интенсивность которого также ниже при более высоких температурах восстановления (Рисунок 4.8). В области слабых полей наблюдается широкий сигнал, который накладывается на сигнал изолированных силанольных групп и интенсивность которого, как и в случае NiP_Ah образцов, ниже при более высоких температурах восстановления. Однако для образцов NiP_Ih_T_в450, NiP_Ih_T_в500 и NiP_Ih_T_в550

наблюдаются два новых сигнала при 5.5 ppm и 7.8 ppm, интенсивность которых становится выше при более низких температурах восстановления. В литературе эти сигналы относят к сильным кислотным центрам ортофосфорной кислоты H_3PO_4 [187]. Для 85 % раствора ортофосфорной кислоты этот сигнал наблюдается при 9.4 ppm, однако при разбавлении кислоты до 17 % он сдвигается на 5.5 ppm [187].

В результате мы видим, что как температура восстановления, так и природа предшественника (NiP_1h или NiP_Ah) влияют не только на содержание поверхностных фосфатных групп и содержание кислотных центров, но и на их природу. При восстановлении предшественников NiP_1h при температурах ниже 550 °C обнаруживаются сильные кислотные центры, которые могут существенно сказаться на кислотно-катализируемых стадиях процесса ГДО метилпальмитата.

Из-за слишком высокого содержания активного компонента конверсия метилпальмитата в каталитических испытаниях образцов NiP_1h близка к 100 %, поэтому для сравнения каталитических свойств использовались образцы NiP_I и NiP_A (с содержанием Ni ~2.5–3.0 масс.%), восстановленные при различных температурах. Для оценки и сравнения активности различных катализаторов использовались значения скорости реакции ГДО метилпальмитата, отнесённые к массе катализатора. Ni-фосфидные катализаторы (особенно восстановленные при низких температурах) имеют бифункциональную природу — то есть обладают как кислотными центрами, катализирующими реакции гидролиза, дегидратации и переэтерификации/этерификации, так и активными металлическими центрами, необходимыми для активации водорода, гидрирования двойных связей и, вероятно, участвующие в декарбонировании. Такая бифункциональная природа не позволяет нормировать скорость реакции только на число металлических центров, так как число кислотных центров тоже играет существенную роль.

На Рисунке 4.10 представлены активности образцов NiP_A и NiP_I, восстановленных при различных температурах, а также активность образца сравнения — Ni/SiO₂. Сразу стоит отметить, что активность металлического катализатора в разы меньше активности всех фосфидных образцов. Данный результат дополнительно подтверждает работы авторов, отмечающих более высокую активность фосфидных катализаторов [135; 136], и ставит под

сомнение результаты авторов, получивших более высокую активность для металлических систем [46; 47; 133]. К таким противоречиям могли привести: использование метода *ex situ*, длительное хранение образцов на воздухе, или контакт с кислородом воздуха без стадии пассивации [46].

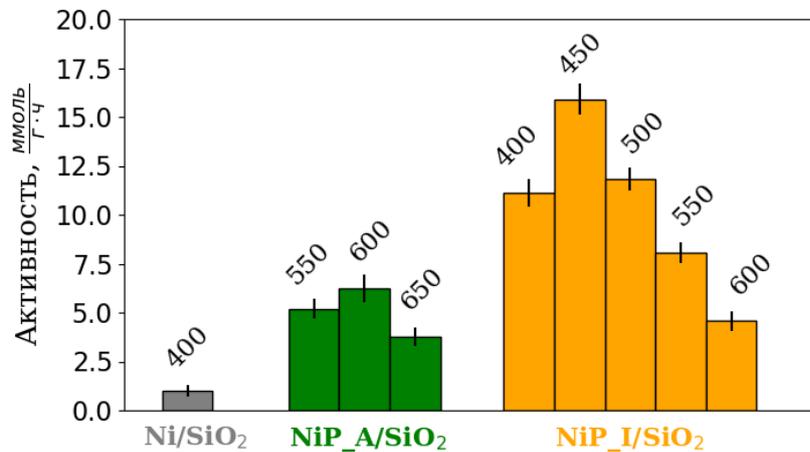


Рисунок 4.10 — Активность в ГДО метилпальмитата образцов NiP_A и NiP_I катализаторов, восстановленных при разных температурах, а также образца сравнения Ni/SiO₂. Условия реакции: T=290 °C, P_{H₂}=3.0 МПа, LHSV=48 ч⁻¹.

Активность образцов NiP_A и NiP_I в реакции ГДО метилпальмитата проходит через максимум при увеличении температуры восстановления. Оптимальной температурой восстановления NiP_A катализаторов является 600 °C, в случае NiP_I образцов максимальная скорость превращения метилпальмитата достигается при температуре 450 °C (Рисунок 4.10). При этом образцы NiP_I проявляют более высокую активность, чем образцы NiP_A. Более низкую активность NiP_I_T_В400 по сравнению с NiP_I_T_В450 можно объяснить недостаточно высокой температурой для образования фосфидной фазы. Это также находит отражение в соотношении между основными продуктами реакции C₁₆/C₁₅. Соотношения C₁₆/C₁₅ для образцов NiP_A и NiP_I, восстановленных при различных температурах, а также для образца сравнения Ni/SiO₂ приведены на Рисунке 4.11 (содержание промежуточных кислородсодержащих продуктов не превышает 2 %). Среди NiP_A образцов меньшим значением C₁₆/C₁₅ = 0.40 обладает образец NiP_A_T_В600 (см. Рисунок 4.11). Образец NiP_A_T_В550 обладает наибольшим соотношением C₁₆/C₁₅. По данным ¹H ЯМР (см. Рисунок 4.9) этот образец обладает большим числом кислотных фосфатных групп на поверхности, чем NiP_A_T_В600 и

NiP_A_T_в650. В то время, как скорость ГДО не увеличивается при переходе от NiP_A_T_в600 к NiP_A_T_в550, скорость дегидратации гексадеканола может повышаться за счёт более высокой кислотности поверхности, что отражается в более высоком соотношении C₁₆/C₁₅.

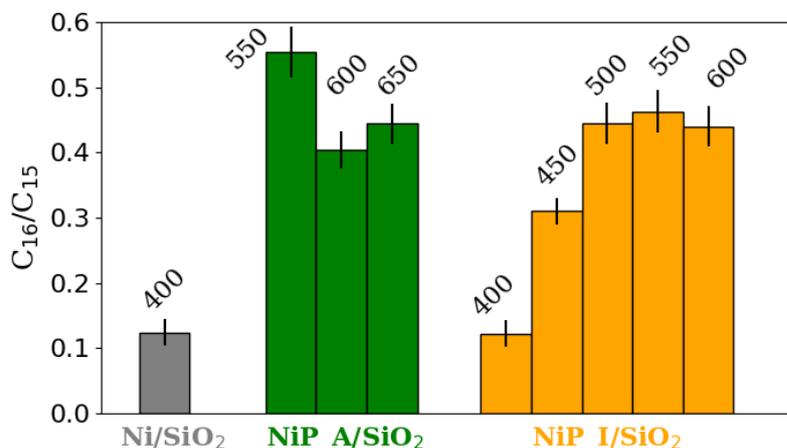


Рисунок 4.11 — Соотношение C₁₆/C₁₅ углеводородов в ГДО метилпальмитата в присутствии NiP_A и NiP_I катализаторов, восстановленных при разных температурах, а также образца сравнения Ni/SiO₂. Условия реакции: T=290 °C, P_{H₂}=3.0 МПа, LHSV=48 ч⁻¹.

В случае NiP_I образцов наблюдается другая картина. Образец NiP_I_T_в400 обладает наименьшим соотношением C₁₆/C₁₅ (0.12), практически совпадающим с соотношением C₁₆/C₁₅ для Ni/SiO₂, что может свидетельствовать о наличии металлических наночастиц на поверхности образца фосфидного катализатора после восстановления при 400 °C. При переходе к более высоким температурам восстановления C₁₆/C₁₅ повышается примерно до 0.42 и остаётся практически одинаковым для температур восстановления 500, 550 и 600 °C. Несмотря на то, что спектры ¹H MAS ЯМР NiP_I образцов очень похожи (Рисунок 4.8), в спектрах ³¹P MAS ЯМР образца NiP_I_T_в450 наблюдается отличительная черта по сравнению с NiP_I образцами, восстановленными при более высоких температурах (Рисунок 4.6) — появляется сигнал в районе ~800 ppm, который в литературе приписывают аморфным соединениям Ni-P или Ni-P сплавам. Вполне возможно, что данная фаза (или несколько фаз) более активна в реакциях DeCO_x и поэтому снижается соотношение C₁₆/C₁₅. Однако, для доказательства этого предположения и более детального установления влияния природы, концентрации и силы

кислотных центров на скорость реакции ГДО метилпальмитата необходимы дальнейшие исследования.

Таким образом, наиболее активные катализаторы реакции ГДО метилпальмитата можно получить из предшественников NiP_I, восстановленных при температуре 450 °С, а более низкие температуры восстановления уже не позволяют повысить активность и приводят лишь к образованию металлического никеля на поверхности SiO₂. Скорее всего, более высокая активность NiP_I образца объясняется более низкими температурами процессов формирования фосфида в случае NiP_I катализаторов по сравнению с NiP_A и бóльшим количеством фосфатных групп (Рисунки 4.6, 4.7 и Таблица 4.1) и, как следствие, бóльшим содержанием кислотных центров.

Для подтверждения того, что образцы NiP_A и NiP_I имеют различное число кислотных центров на поверхности, а также того, что температура восстановления влияет на общее число кислотных центров был применён метод NH₃-ТПД. На Рисунке 4.12 приведены кривые NH₃-ТПД носителя (SiO₂) и восстановленных при различных температурах образцов NiP_A и NiP_I. Все кривые содержат один пик с максимумом в области 231–250 °С, который соответствует слабым кислотным центрам, с уширением при 250–400 °С, соответствующим кислотным центрам средней силы [181]. Общее число кислотных центров приведено в Таблице 4.2. Количество кислотных центров для образца NiP_A_T_в600 составило 110 мкмоль/г, а для образца NiP_I_T_в600 – 139 мкмоль/г, что на 31 и 65 % выше общего числа кислотных центров носителя соответственно.

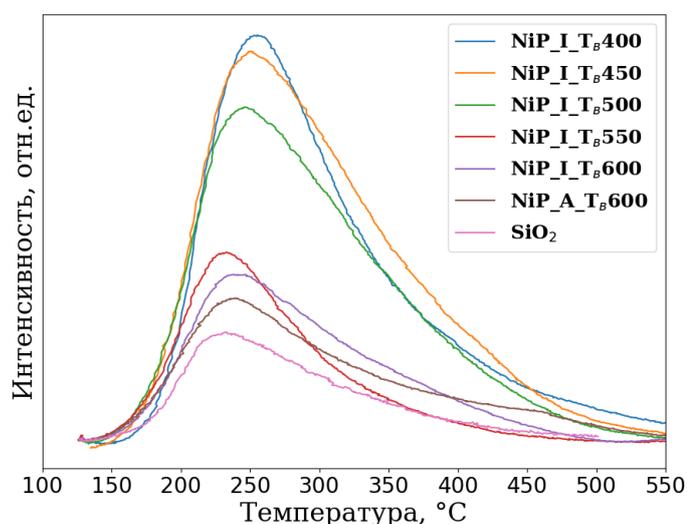


Рисунок 4.12 – Кривые NH₃-ТПД SiO₂ и катализаторов NiP_A и NiP_I восстановленных при различных температурах.

Таблица 4.2 – Свойства NiP_A и NiP_I образцов, восстановленных при различных температурах, а также исходного носителя SiO₂.

Образец	T _в , °C	NH ₃ -ТПД		S _{БЭТ} , м ² /г	V _Σ , см ³ /г
		T _{макс} , °C	Количество NH ₃ , мкмоль/г		
SiO ₂	—	231	84	300	0.81
NiP_A_T _в 600	600	239	110	262	0.67
NiP_I_T _в 600	600	238	139	266	0.70
NiP_I_T _в 550	550	236	152	229	0.66
NiP_I_T _в 500	500	246	362	236	0.64
NiP_I_T _в 450	450	251	420	242	0.67
NiP_I_T _в 400	400	255	422	240	0.67

Число кислотных центров непрерывно увеличивается при снижении температуры восстановления NiP_I и достигает максимума при T_в = 400–450 °C (~420 мкмоль/г, Таблица 4.2).

Увеличение числа кислотных центров может способствовать ускорению кислотно-катализируемых стадий ГДО метилпальмитата. Необходимо проанализировать возможные маршруты превращения метилпальмитата, чтобы понять расположение этих стадий в схеме ГДО. В литературе уже есть предложенные схемы ГДО метиловых эфиров жирных кислот в присутствии Ni-фосфидных катализаторов, нанесённых на SiO₂ [46; 47; 105; 133–136; 138–140; 144; 146; 188; 189]. Предложенные схемы основаны на распределениях продуктов реакции в жидкой и газовых фазах в зависимости от конверсии (или объёмной скорости подачи – LHSV). Основные продукты ГДО метилпальмитата в присутствии Ni₂P/SiO₂ катализаторов являются *n*-гексадекан и *n*-пентадекан. Промежуточными продуктами ГДО метилпальмитата являются пальмитиновая кислота, гексадеканаль, гексадеканолы, пальмитилпальмитат и ненасыщенные C₁₅ и C₁₆ углеводороды (см. упрощённую схему на Рисунке 4.13). В газовой фазе наблюдаются CH₄, CO и CH₃OH.

Общепринятыми реакциями превращения метиловых эфиров являются гидрогенолиз C–O связи в метокси-группе с образованием CH₄ и соответствующей кислоты, а также гидрогенолиз эфирной C–O связи с образованием CH₃OH и альдегида (Рисунок 4.13). Также часто рассматривается гидролиз эфира с участием воды и образованием кислоты и CH₃OH [122; 142; 144;

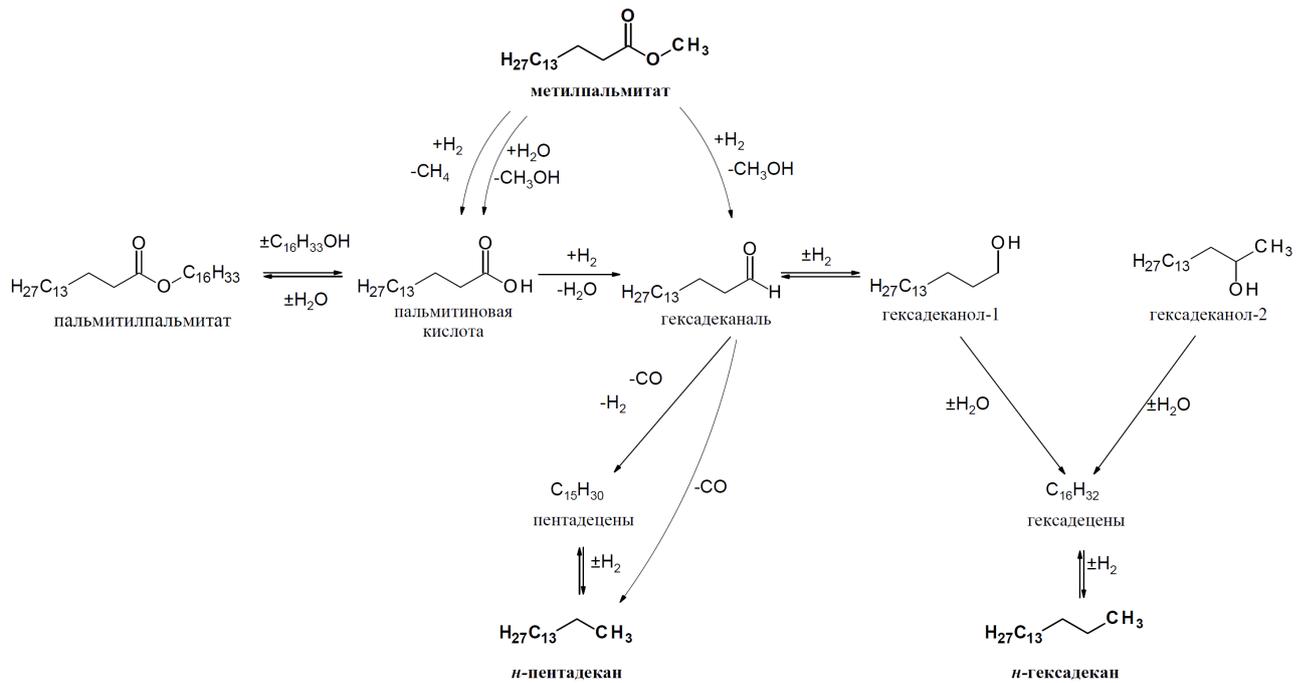


Рисунок 4.13 – Упрощённая схема ГДО метилпальмитата в присутствии $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ катализатора.

155; 177]. Предположительно, в гидролизе участвуют кислотные P–OH группы фазы Ni_2P на SiO_2 [47; 138]. Дальнейшее превращение пальмитиновой кислоты может проходить по реакции декарбоксилирования с образованием *n*-пентадекана или по реакции гидрирования с образованием гексадеканала. Наличие декарбоксилирования в присутствии $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ катализатора маловероятно, так как CO_2 не наблюдается в газовых продуктах [47; 138; 155; 177]. Гексадеканаль может превращаться в C_{15} или C_{16} углеводороды. Реакции декарбонилирования гексадеканала дают *n*-пентадекан и пентадецены, тогда как гидрирование гексадеканала даёт гексадеканол-1, который превращается в *n*-гексадекан в результате дегидратации и последующего гидрирования. Пальмитилпальмитат также образуется в небольших количествах в результате обратимой кислотно-катализируемой реакции этерификации.

За счёт увеличения скорости стадии гидролиза эфира можно ожидать, что содержание кислородсодержащих промежуточных соединений (кислоты, альдегида и спиртов) возрастёт. На Рисунке 4.14 приведены зависимости конверсии метилпальмитата и кислородсодержащих соединений от температуры ГДО в присутствии $\text{NiP_A_T}_{\text{в}600}$. Во всём температурном диапазоне конверсии метилпальмитата и кислородсодержащих соединений практически

совпадают. Это указывает на образование лишь небольших количеств промежуточных кислородсодержащих соединений, которые быстро превращаются в продукты. Предположительно, первая стадия превращения метилпальмитата является наиболее медленной в процессе ГДО.

Высказанное предположение подтверждается в экспериментах по ГДО аналога метилпальмитата – метиллаурата ($C_{11}H_{23}COOCH_3$), и промежуточных соединений его превращения – лауриновой кислоты ($C_{11}H_{23}COOH$), додеканаля ($C_{11}H_{23}CHO$) и додеканола-1 ($C_{12}H_{25}OH$) (Рисунок 4.15). Конверсия эфира (метиллаурата) при одинаковых условиях значительно ниже, чем конверсии кислоты, альдегида и спирта. То есть первая стадия превращения эфиров жирных кислот является наиболее медленной в процессе ГДО.

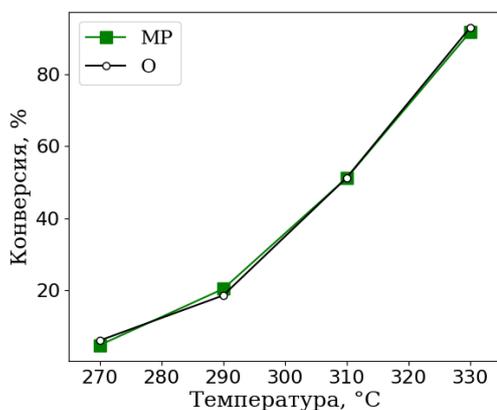


Рисунок 4.14 – Зависимость конверсии метилпальмитата и кислородсодержащих соединений от температуры ГДО в присутствии NiP_A_T_B600. Условия реакции: P_{H₂}=3.0 МПа, LHSV=48 ч⁻¹.

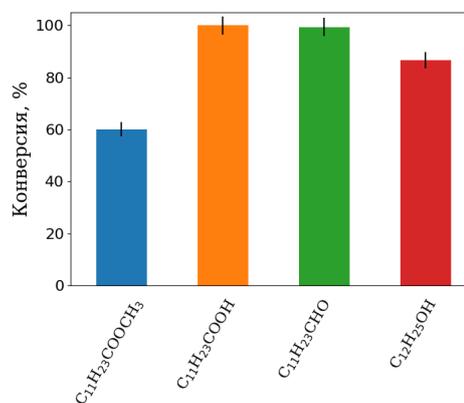


Рисунок 4.15 – Конверсии метиллаурата, лауриновой кислоты, додеканаля и додеканола-1 в присутствии NiP_I_T_B450/SiO₂ катализатора. Условия реакции: T=290 °C, P_{H₂}=3.0 МПа, H₂/сырьё=600 Нм³/м³, LHSV=48 ч⁻¹.

В случае образца NiP_I_T_B600 (с бóльшим количеством кислотных центров на поверхности) конверсия кислородсодержащих соединений немного отстаёт от конверсии метилпальмитата при температурах ГДО 270 и 290 °C (Рисунок 4.16), что может свидетельствовать о накоплении промежуточных кислородсодержащих соединений. Вероятно, в этом случае скорость гидролиза метилпальмитата несколько выше, чем в случае образца NiP_A_T_B600.

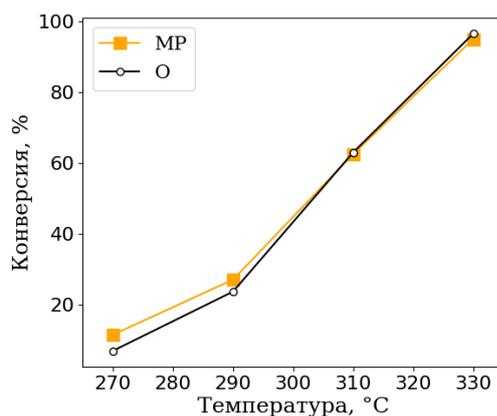


Рисунок 4.16 — Зависимость конверсии метилпальмитата и кислородсодержащих соединений от температуры ГДО в присутствии NiP_I_T_B600. Условия реакции: P_{H₂}=3.0 МПа, LHSV=48 ч⁻¹.

С помощью «фосфитных» предшественников (NiP_I) можно получить большее количество кислотных центров на поверхности, чем с помощью «фосфатных» (NiP_A) (Таблица 4.2, Рисунок 4.12). При этом активность NiP_I образцов выше (Рисунок 4.10). Возможно, увеличение количества кислотных центров приводит к ускорению гидролиза метилпальмитата, а скорость гидролиза определяет скорость всего процесса ГДО.

4.2 Выводы

Сопоставление результатов исследования физико-химических и каталитических свойств NiP_I/SiO₂ и NiP_A/SiO₂ катализаторов, отличающихся условиями приготовления, позволило обнаружить взаимосвязь между изменением кислотных свойств образцов, охарактеризованных с использованием методов NH₃-ТПД и ³¹P MAS ЯМР, и их каталитической активностью в реакции ГДО метилпальмитата. На основании анализа концентраций метилпальмитата, конечных и промежуточных продуктов ГДО, сделан вывод, что превращение метилпальмитата является самой медленной стадией процесса. Данный вывод подтверждён сравнением скорости превращения метиллаурата (аналога метилпальмитата) и промежуточных соединений его превращения: лауриновой кислоты, додеканала и додеканола-1. Рассмотрение возможных маршрутов превращения исходных эфиров позволило сделать предположение о том, что увеличение скорости реакции ГДО эфиров происходит за счёт ускорения реакции их гидролиза с образованием соответствующей кислоты на кислотных центрах катализатора.

Глава 5. Синергетический эффект механической смеси $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в гидродеоксигенации метилпальмитата

ГДО алифатических эфиров в углеводороды протекает по сложной схеме, которая включает стадии гидрирования-дегидрирования, гидрогенолиза С–О и С–С связи, гидролиза, дегидратации и этерификации [1; 27; 47; 156; 190]. В предыдущем разделе было показано, что в случае $\text{Ni}_x\text{P}_y/\text{SiO}_2$ катализаторов самой медленной стадией процесса является превращение метилпальмитата в промежуточные кислородсодержащие соединения. Обнаруженные корреляции между кислотными свойствами $\text{Ni}_x\text{P}_y/\text{SiO}_2$ катализаторов и их каталитической активностью в реакции ГДО метилпальмитата позволили предположить, что превращение метилпальмитата может ускоряться за счёт кислотно-катализируемой реакции гидролиза метилпальмитата в кислоту и метанол. Ранее предполагалось, что превращение эфира в кислоту может протекать с участием Бренстедовских кислотных центров $\text{Ni}_x\text{P}_y/\text{SiO}_2$ [47; 134; 142]. Льюисовские кислотные центры $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, согласно литературным данным [147; 191], также могут ускорять гидролиз эфиров в присутствии сульфидных катализаторов. Было показано, что скорость ГДО этилстеарата в присутствии Ru/TiO_2 увеличивается при добавлении $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [34], но этому результату не было дано объяснения.

Приведённые выше рассуждения позволяют предположить, что использование $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ вместо SiO_2 в качестве носителя может повысить каталитическую активность нанесённых фосфидных катализаторов в реакции превращения эфиров. Однако, приготовление $\text{Ni}_2\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с высокодисперсными наночастицами фосфида близких размеров является достаточно сложной задачей, требующей применения новых подходов. Сильное взаимодействие между фосфатными группами и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ затрудняет восстановление и образование фосфидов на поверхности этого носителя [75; 105; 192]. Zhena Zhang и др. [144] наблюдали образование AlPO_4 после ТПВ предшественника $\text{Ni}_2\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; кроме этого, $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ проявил более высокую активность в ГДО метиллаурата, чем $\text{Ni}_2\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [144].

Для быстрой проверки гипотезы об ускорении превращения эфиров в присутствии $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, было проведено сравнение каталитических свойств $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ в смеси с «инертными» материалами (SiC или SiO_2) или с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в реакции ГДО метилпальмитата. В работе использовали катализатор

$\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$, приготовленный из «фосфатного» ($\text{NiP}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$) предшественника с содержанием никеля ~ 2.5 масс.%, $\text{Ni}:\text{P} = 1:2$, $T_{\text{п}} = 500$ °С, $T_{\text{в}} = 600$ °С и $t_{\text{в}} = 1$ ч.

5.1 Физико-химические свойства $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ и разбавителей

Физико-химические характеристики $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ ($\text{NiP}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$) после восстановления и после каталитических экспериментов приведены в Таблице 5.1.

Таблица 5.1 — Физико-химические свойства прокалённого предшественника ($\text{NiP}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$) и $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ ($\text{NiP}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$) катализатора.

Образец	Ni, масс.%	Ni:P (по EDX)	$D_{\text{ПЭМ}}$, нм
$\text{NiP}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$	2.6	—	—
$\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ после ТПВ	2.5	1 : 0.67	3.6
$\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ после реакции	2.5	1 : 0.62	3.3

Согласно данным химического анализа, образцы после восстановления и после реакции содержали сопоставимые количества Ni — около 2.5 масс.%. В предшественнике, полученном после прокаливания при 500 °С, Ni:P приближается к 1:1.7, что близко к исходному отношению в пропиточном растворе (1:2). Соотношение Ni:P, полученное методом EDX составляет около 1:0.62–1:0.67. Разница в соотношении Ni:P между предшественником и восстановленным образцом может быть связана с удалением фосфора в виде летучих фосфорсодержащих соединений (P_2 , P_4 , PH_3 , P_xH_y) во время ТПВ предшественника — $\text{NiP}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$ [84; 104; 193].

$S_{\text{БЭТ}}$ и V_{Σ} у $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ катализатора (254 м²/г и 0.66 см³/г) ниже по сравнению с исходным SiO_2 (300 м²/г и 0.81 см³/г), тогда как средний размер пор $D_{\text{пор}}$ остаётся примерно таким же (10.5 нм в $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ и 10.6 нм в SiO_2).

Исследование образцов $\text{NiP}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$ катализаторов после восстановления и после реакции методом ПЭМ показало, что размер частиц Ni_2P фазы не изменяется в ходе реакции, так же, как и распределение частиц по размерам (Таблица 5.1).

Свойства используемых разбавителей приведены в Таблице 5.2. Гранулы SiC и SiO_2 отмывали от примесей с использованием растворов щавелевой или соляной кислоты, соответственно, тщательно промывали дистиллированной водой, сушили и прокаливали при температуре 500 °С. Гранулы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ прокаливали при температуре 500 °С. После предварительной обработки из каждого материала готовили фракцию с размером частиц 0.1÷0.2 мм.

Таблица 5.2 – Характеристики используемых разбавителей: SiC, SiO₂ и γ -Al₂O₃.

Характеристики	SiC	SiO ₂	γ -Al ₂ O ₃
Размер фракции, мм	0.1÷0.2	0.1÷0.2	0.1÷0.2
S _{БЭТ} , м ² /г	1	300	240
D _{пор} , нм	—	10.6	13.3
V _Σ , см ³ /г	—	0.81	0.79

Для определения кислотных свойств используемых материалов (Ni₂P/SiO₂, SiO₂ и γ -Al₂O₃) был использован метод NH₃-ТПД. На Рисунке 5.1 приведены NH₃-ТПД профили Ni₂P/SiO₂, SiO₂ и γ -Al₂O₃. На кривых образцов Ni₂P/SiO₂ и SiO₂ присутствует только один пик с максимумом при температуре T_{max} = 231 °С, соответствующий слабым кислотным центрам [86; 143; 168; 178]. Количество кислотных центров, измеренное интегрированием пиков десорбции NH₃, приведено в Таблице 5.3. Количество кислотных центров Ni₂P/SiO₂ катализатора равно 110 мкмоль/г. Это на 31 % больше, чем количество кислотных центров SiO₂. Предположительно, в случае нанесённых на SiO₂ Ni-фосфидных катализаторов PO_x группы являются источником слабых Бренstedовских кислотных центров [86; 134; 168].

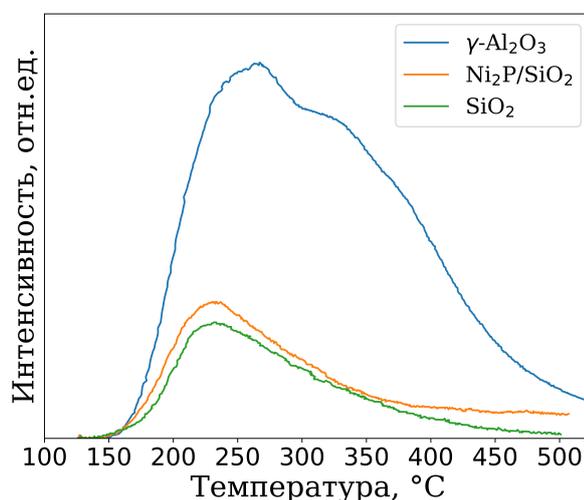


Рисунок 5.1 — Профили NH₃-ТПД Ni₂P/SiO₂, SiO₂ и γ -Al₂O₃.

На кривой NH₃-ТПД образца γ -Al₂O₃ присутствуют два пика с максимумами при 237 °С и 335 °С. Первый пик соответствует кислотным центрам слабой силы, на которых возможна физадсорбция и хемосорбция NH₃. Второй пик приписывают кислотным центрам средней силы [181]. В соответствии с

Таблица 5.3 — Количество кислотных центров $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$, SiO_2 и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, определённое методом NH_3 -ТПД.

Образец	$T_{\text{в}}$	NH_3 -ТПД	
		$T_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$	Количество NH_3 , мкмоль/г
SiO_2	—	231	84
$\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$	600	231	110
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	—	237	106
		335	315

литературными данными [194; 195], $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обладает типичными Льюисовскими центрами. Согласно приведённым данным, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обладает бóльшим количеством кислотных центров по сравнению с $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ катализатором.

5.2 Каталитические свойства $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ с различными разбавителями (SiC , SiO_2 и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) в гидродеоксигенации метилпальмитата

На Рисунке 5.2 приведены зависимости конверсии метилпальмитата и всех кислородсодержащих соединений от температуры реакции в присутствии смесей $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-SiC}$, $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-SiO}_2$ и $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ катализатор и разбавитель брали в объёмном соотношении 1:8.2. В приведённых экспериментах, более высокая конверсия метилпальмитата и кислородсодержащих соединений достигается в присутствии $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ системы по сравнению с $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-SiC}$ и $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-SiO}_2$ системами в изученном температурном интервале. Температурные зависимости конверсии метилпальмитата для смесей $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-SiC}$ и $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-SiO}_2$ отличаются незначительно. Для данных систем общей особенностью является небольшое различие между кривыми конверсии метилпальмитата и кислородсодержащих соединений. Значительное различие (1–2 %) наблюдается только при температурах 250 и 270 °С, что подтверждает образование незначительных количеств кислородсодержащих промежуточных соединений в ходе ГДО метилпальмитата на данных системах. Действительно, в продуктах реакции обнаружены лишь небольшие количества кислородсодержащих соединений (Рисунок 5.3а). Такая ситуация наблюдается, если скорость превращения метилпальмитата в присутствии $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-SiC}$ и $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-SiO}_2$ систем ниже, чем скорость последующих стадий превращения кислородсодержащих промежуточных соединений. Поэтому можно сделать вывод, что скорость превращения

метилпальмитата определяет скорость реакции ГДО на $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-SiC}$ и $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-SiO}_2$ системах.

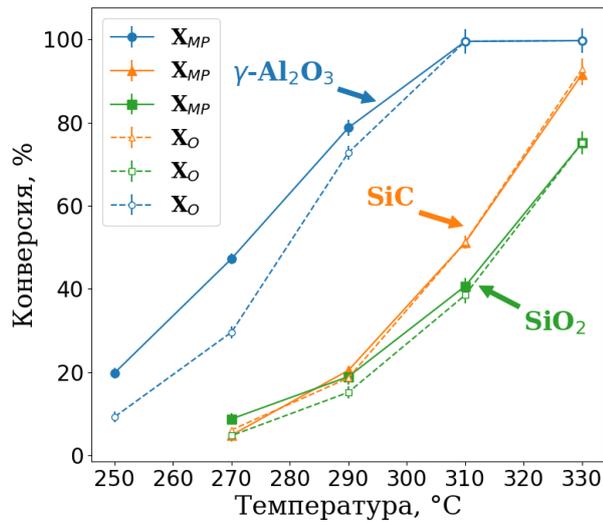


Рисунок 5.2 — Зависимости конверсии метилпальмитата (закрашенные символы, непрерывные линии) и конверсии кислородсодержащих соединений (незакрашенные символы, пунктирные линии) в присутствии $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (круги), $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-SiO}_2$ (квадраты), $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-SiC}$ (треугольники). Условия реакции: $P_{\text{H}_2}=3.0$ МПа, $\text{H}_2/\text{сырьё}=600$ $\text{Нм}^3/\text{м}^3$, $\text{LHSV}=36$ ч^{-1} .

Другая закономерность наблюдается для ГДО метилпальмитата в присутствии $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ системы: активность заметно увеличивается при использовании $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в качестве разбавителя. При 290 °C конверсия метилпальмитата достигает 79 % по сравнению с 20 и 19 %, полученными в присутствии $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-SiC}$ и $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-SiO}_2$ систем (Рисунок 5.2). Полученные результаты показывают, что превращение метилпальмитата в присутствии $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ системы проходит с достаточно высокой скоростью, более высокой, чем скорость превращения промежуточных кислородсодержащих соединений. При этом наблюдается значительное отклонение конверсии кислородсодержащих соединений от конверсии метилпальмитата в присутствии $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ системы, и в продуктах реакции при температурах 250, 270 и 290 °C присутствует достаточно большое количество кислородсодержащих соединений по сравнению с предыдущими системами (Рисунки 5.2 и 5.3б). Ускорение реакции ГДО метилпальмитата при использовании $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ можно объяснить тем, что в присутствии $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ускоряется реакция гидролиза метилпальмитата.

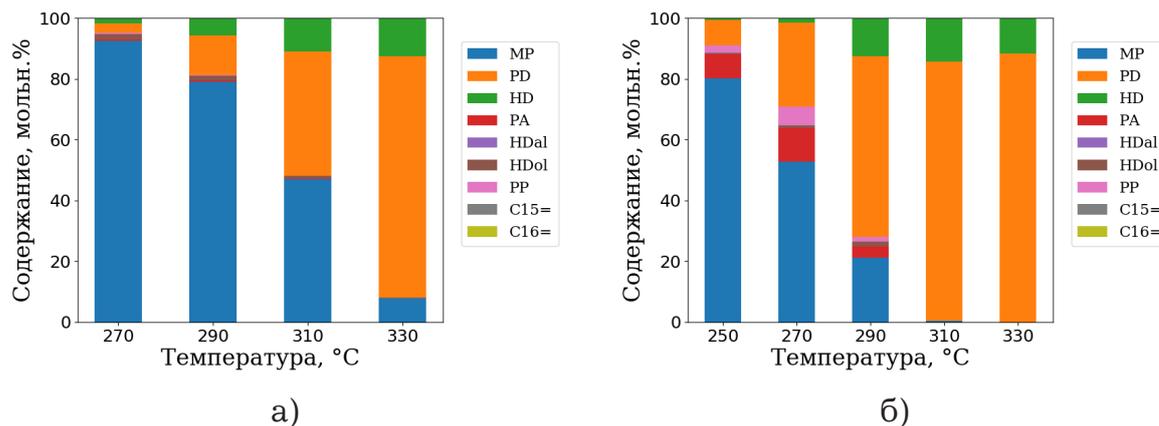


Рисунок 5.3 – Зависимость состава смеси на выходе из реактора от температуры ГДО в присутствии а) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-SiC}$ и б) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ систем. Условия реакции: $P_{\text{H}_2}=3.0$ МПа, $\text{H}_2/\text{сырьё}=600$ Hm^3/M^3 , $\text{LHSV}=36$ ч^{-1} . MP – метилпальмитат ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOCH}_3$), PD – *n*-пентадекан ($\text{C}_{15}\text{H}_{32}$), HD – *n*-гексадекан ($\text{C}_{16}\text{H}_{34}$), PA – пальмитиновая кислота ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$), HDal – гексадеканаль ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{CHO}$), HDol – гексадеканолы ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$), PP – пальмитилпальмитат ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOC}_{16}\text{H}_{33}$), C15= – пентадецены ($\text{C}_{15}\text{H}_{30}$), C16= – гексадецены ($\text{C}_{16}\text{H}_{32}$).

При использовании $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ системы выходы пальмитиновой кислоты и пальмитилпальмитата заметно увеличиваются по сравнению со смесью $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-SiC}$ (Рисунок 5.3б). Увеличение выхода пальмитиновой кислоты указывает на увеличение скорости реакций её образования. Протекание реакции гидрогенолиза на Льюисовских кислотных центрах $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ маловероятно. При использовании $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в качестве катализатора в тех же условиях образуются только малые количества кислородсодержащих соединений и не наблюдаются образование алканов. Спилловер атомов водорода с металлических центров Ni_2P к эфиру или другим соединениям, адсорбированным на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, также маловероятен, так как R. Prins в своём обзоре [196] доказывает отсутствие спилловера водорода с поверхности металлов на невосстанавливаемые носители, такие, как $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , MgO и цеолиты. Наиболее вероятное объяснение увеличения скорости образования пальмитиновой кислоты – это ускорение гидролиза метилпальмитата, протекающего на Льюисовских кислотных центрах $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Хорошо известно, что кислотные центры $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ могут катализировать такие реакции как гидролиз, дегидратация и этерификация [105; 188].

Гидролиз метилпальмитата проходит на Льюисовских кислотных центрах $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, при этом ускоряется превращение метилпальмитата. Кроме

этого, в присутствии $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ наблюдаются другие кислотно-катализируемые реакции (образование диметилового эфира и пальмитилпальмитата), что дополнительно подтверждает сделанное выше предположение. На Рисунке 5.4 представлены распределения газовых продуктов реакции ГДО метилпальмитата, полученные при высоких конверсиях (92 % — для $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-SiC}$ и 99 % для $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). При использовании $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в качестве разбавителя, в газовых продуктах реакции появляется диметиловый эфир, что указывает на наличие кислотно-катализируемой реакции. С другой стороны, количество CO остаётся практически таким же, как и в случае SiC, что подтверждает отсутствие влияния $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ на скорость реакции декарбонилирования. CO_2 также был обнаружен в продуктах реакции, однако его количество на два порядка ниже количества CO, так что вклад реакции декарбоксилирования можно не рассматривать. В случае системы с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ образуется меньше метана, чем в случае системы с SiC. Это наблюдение можно считать косвенным подтверждением образования метана из метанола, а не в результате гидрогенолиза C–O связи в метокси-группе. Некоторое количество метанола расходуется на образование диметилового эфира на Льюисовских кислотных центрах $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, вместо образования метана.

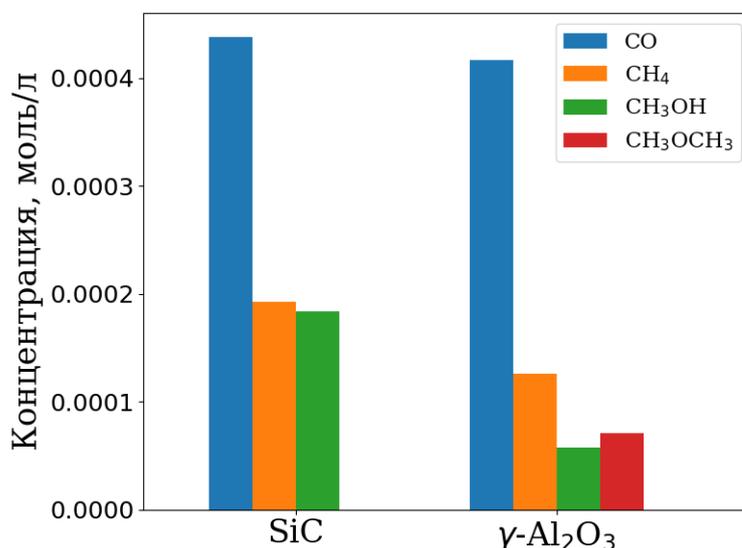


Рисунок 5.4 — Состав газовых продуктов ГДО метилпальмитата, полученных в присутствии $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-SiC}$ ($X_{MP}=92\%$) и $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($X_{MP}=99\%$).

Условия реакции: $T=330\text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2}=3.0\text{ МПа}$, $\text{H}_2/\text{сырьё}=600\text{ Нм}^3/\text{м}^3$,
 $\text{LHSV}=36\text{ ч}^{-1}$.

Выход пальмитиновой кислоты снижается, а выход пальмитилпальмитата повышается при повышении конверсии метилпальмитата вследствие

обратимой стадии этерификации пальмитиновой кислоты гексадеканолом (Рисунок 5.5). Реакции этерификации и дегидратации конкурируют за гексадеканол, поэтому он наблюдается только в небольших количествах (Рисунки 5.3 и 5.5). Гидролиз пальмитилпальмитата начинается только после полного расходования пальмитиновой кислоты, а полученные после этого пальмитиновая кислота и гексадеканол превращаются, как описано ранее. Гексадеканол-2, который может образовываться в результате дегидратации гексадеканола-1 и дальнейшей гидратации гексадецена, наблюдается в продуктах реакции. Концентрации гексадеканола-1 и гексадеканола-2 суммировали, чтобы получить выход гексадеканолов.

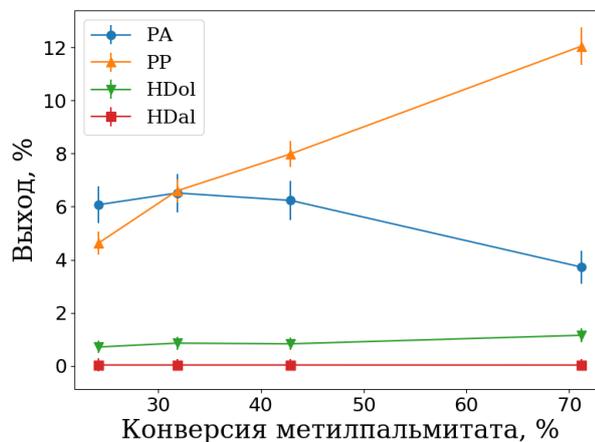


Рисунок 5.5 — Зависимость выхода кислородсодержащих продуктов от конверсии метилпальмитата в присутствии $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ системы. Условия реакции: $P_{\text{H}_2}=3.0$ МПа, $\text{H}_2/\text{сырьё}=600$ $\text{Нм}^3/\text{м}^3$, $\text{LHSV}=36$ ч^{-1} . PA — пальмитиновая кислота ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$), PP — пальмитилпальмитат ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOC}_{16}\text{H}_{33}$), HDol — гексадеканолы ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$), HDal — гексадеканаль ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{CHO}$).

Таким образом, синергизм физической смеси $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в ГДО метилпальмитата объясняется дополнительным превращением исходного эфира по маршруту гидролиза на Льюисовских кислотных центрах $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Далее, регулируя количество металлических центров $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ и кислотных центров $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в одном реакторе, можно добиться увеличения активности каталитической системы. Наблюдающееся различие между конверсией метилпальмитата и конверсией кислородсодержащих соединений в присутствии $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ можно уменьшить, используя большее количество $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$. Для этого соотношение объёмов $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ изменяли с 1:8.2 до 1:3.6.

На Рисунке 5.6 приведены зависимости конверсии метилпальмитата и кислородсодержащих соединений от температуры в присутствии $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с объёмным соотношением $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2:\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 = 1:8.2$ и $1:3.6$. Увеличение доли $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ катализатора в реакторе приводит к увеличению конверсии метилпальмитата, что объясняется кооперативным эффектом металлических и кислотных центров в сложной схеме превращений метилпальмитата, протекающих с участием различных центров (Рисунок 4.13).

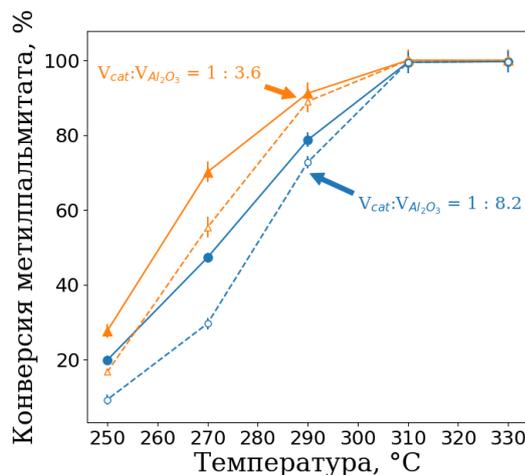


Рисунок 5.6 — Зависимости конверсии метилпальмитата (закрашенные символы, непрерывные линии) и кислородсодержащих соединений (незакрашенные символы, пунктирные линии) в присутствии $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с объёмным соотношением $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2:\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 = 1:3.6$ (треугольники) и $1:8.2$ (квадраты). Условия реакции: $P_{\text{H}_2}=3.0$ МПа, $\text{H}_2/\text{сырьё}=600$ $\text{Нм}^3/\text{м}^3$, $\text{LHSV}=36$ ч^{-1} .

5.3 Выводы

Каталитическая активность $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ увеличивается при использовании $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в качестве разбавителя вместо SiC или SiO_2 . Показано, что превращение метилпальмитата в кислородсодержащие промежуточные соединения (в первую очередь в пальмитиновую кислоту) является скоростью-определяющей стадией для $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-SiC}$ и $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-SiO}_2$ систем. Эта стадия может быть ускорена за счёт увеличения скорости гидролиза эфира на Льюисовских кислотных центрах $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Синергизм механической смеси $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ объясняется совместным действием металлических центров $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ и кислотных центров $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Изменяя объёмное соотношение

между катализатором и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, можно добиться изменения активности системы. Обнаруженный синергетический эффект может сыграть важную роль в развитии эффективного катализатора ГДО эфиров жирных кислот. Так, для получения эффективного катализатора на основе фосфидов Ni необходимо использовать носители, обладающие кислотными центрами. Создание такой системы требует разработки соответствующей процедуры нанесения, позволяющей сохранить кислотность носителя в условиях нанесения предшественника и его восстановления до фосфида.

Глава 6. Катализаторы на основе фосфидов никеля, нанесённых на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

В предшествующей главе был описан синергетический эффект механической смеси $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в реакции ГДО метилпальмитата. Причина увеличения активности системы $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ по сравнению с системами $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-SiC}$ и $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-SiO}_2$ заключается в увеличении скорости первой, наиболее медленной стадии превращения метилпальмитата — гидролиза, за счёт кислотных центров $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Следующим этапом развития Ni-фосфидных катализаторов для процессов ГДО эфиров жирных кислот является совмещение центров Ni_2P и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в одном катализаторе. Для приготовления такого катализатора использовалось два подхода: традиционный метод пропитки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ растворами предшественников никеля и фосфора («фосфатный» и «фосфитный» предшественники) с последующим восстановлением в водороде (температурно-программируемое восстановление — ТПВ), либо приготовление $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с последующим фосфидированием раствором PPh_3 в *n*-декане в каталитическом реакторе (температурно-программируемое фосфидирование — ТПФ).

6.1 Влияние предшественника и температуры восстановления на физико-химические и каталитические свойства $\text{Ni}_x\text{P}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, приготовленных методом температурно-программируемого восстановления

Ni-фосфидные катализаторы, нанесённые на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, готовили методом пропитки по влагеёмкости с использованием «фосфатного» предшественника (NiP_A) и «фосфитного» предшественника (NiP_I), с последующим ТПВ. При этом были приготовлены катализаторы с высоким содержанием активного компонента ($\text{Ni}\sim 7$ масс.%, обозначены NiP_Ah или NiP_Ih) и низким содержанием активного компонента ($\text{Ni}\sim 2.5$ масс.%, обозначены NiP_A или NiP_I). Физико-химические свойства исходного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и полученных катализаторов приведены в Таблице 6.1.

По данным химического анализа, содержание никеля и фосфора в восстановленных образцах NiP_Ah катализаторов существенно не изменяется при увеличении $T_\text{в}$ от 550 до 700 °С. При этом мольное соотношение Ni:P в восстановленных образцах изменяется незначительно, в интервале от 1:2.0

Таблица 6.1 – Физико-химические свойства γ -Al₂O₃ и Ni_xP_y/ γ -Al₂O₃ катализаторов.

Образец	Ni, масс.‰	P, масс.‰	T _в , °C	S _{БЭТ} , м ² /г	Ni:P	РФА	D _{ОКР} , нм	D _{ПЭМ} , нм
γ -Al ₂ O ₃	—	—	—	240	—	γ -Al ₂ O ₃	—	—
NiP_A_T _в 600	2.5	2.7	600	240	1:2.0	Ni	4.5	6.2
NiP_A_T _в 700	2.3	2.7	700	230	1:2.2	Ni	5.5	8.2
NiP_Ah_T _в 550	7.3	7.6	550	127	1:2.0	Ni,	5.5	16.1
NiP_Ah_T _в 600	7.3	7.6	600	130	1:2.0	Ni ₃ P Ni,	5.0,	13.9
NiP_Ah_T _в 650	8.0	9.1	650	158	1:2.2	Ni ₃ P, Ni ₁₂ P ₅ Ni ₃ P,	4.0–4.5, 12.0 7.6,	15.6
NiP_Ah_T _в 700	7.5	8.8	700	170	1:2.0	Ni ₁₂ P ₅ Ni ₁₂ P ₅	11.5 17	14.2
NiP_I_T _в 600	2.7	2.8	600	210	1:2.0	—	—	4.5
NiP_Ih_T _в 550	6.6	11.6	550	115	1:3.0	Ni ₂ P	3.8	2.8
NiP_Ih_T _в 600	6.4	11.3	600	120	1:3.1	Ni ₂ P	3.8	3.1
NiP_Ih_T _в 650	6.5	11.5	650	101	1:3.0	Ni ₂ P	4.4	3.6

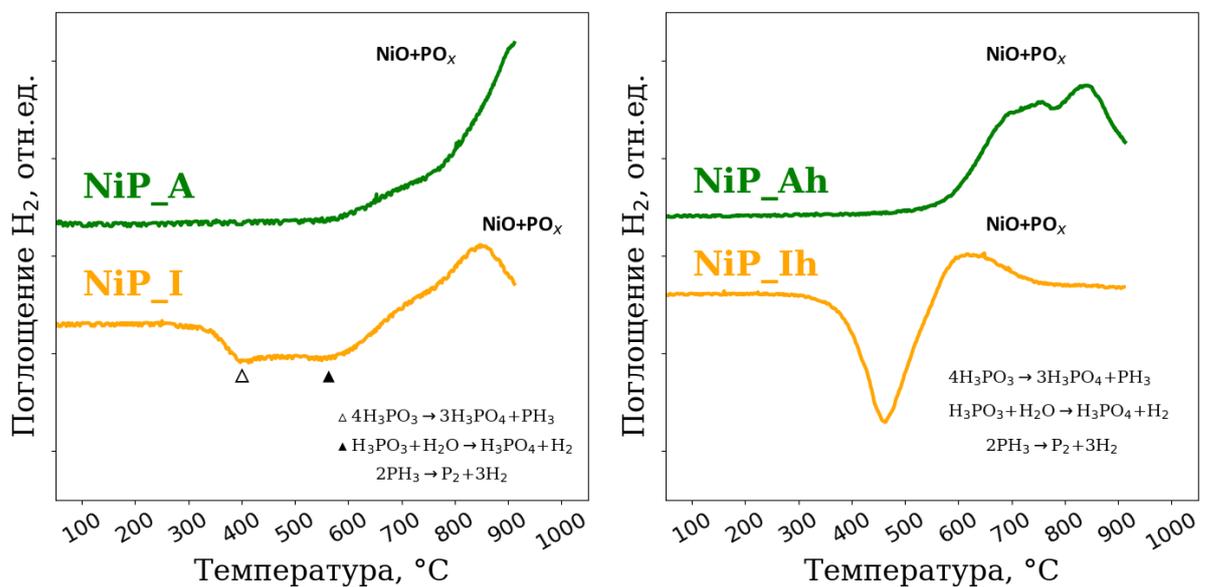
до 1:2.2 при увеличении T_в от 550 до 700 °C, соответственно. Это снижение связано с удалением фосфора на стадии восстановления в виде летучих фосфорсодержащих соединений (P₂, P₄, PH₃, P_xH_y) [66; 104]. При увеличении температуры T_в от 550 до 700 °C наблюдается увеличение удельной площади поверхности катализаторов (S_{БЭТ}) от 127 до 172 м²/г, при этом средний размер пор (D_{пор}) образцов уменьшается от 12.7 до 9.9 нм, соответственно. По-видимому, при повышении температуры ТПВ происходит изменение текстурных характеристик катализатора в результате взаимодействия поверхности оксида алюминия и фосфорсодержащих предшественников с образованием фосфата алюминия (AlPO₄) [105].

Содержание Ni и P в восстановленных образцах NiP_Ih катализаторов изменяется незначительно при увеличении T_в от 550 до 650 °C, и варьируется в интервале 6.4–6.6 масс.‰ и 11.3–11.6 масс.‰, соответственно. Также мольное соотношение Ni:P в восстановленных образцах не зависит от температуры восстановления и составляет 1:3.0–1:3.1.

Удельная площадь поверхности образцов NiP_Ih_T_в550, NiP_Ih_T_в600 и NiP_Ih_T_в650 уменьшается приблизительно в 2 раза после нанесения активного компонента и восстановления образца по сравнению с исходным носителем

γ -Al₂O₃ (101–120 м²/г по сравнению с 240 м²/г для исходного γ -Al₂O₃). Также уменьшается средний диаметр пор образцов NiP_Ih_T_B550, NiP_Ih_T_B600 и NiP_Ih_T_B650 от 13.3 нм до 8.3–9.2 нм по сравнению с γ -Al₂O₃.

На Рисунке 6.1 приведены кривые H₂-ТПВ предшественников Ni_xP_y/ γ -Al₂O₃ катализаторов (NiP_A, NiP_I, NiP_Ah и NiP_Ih). Из представленных профилей H₂-ТПВ видно, что восстановление оксидных предшественников NiP_A и NiP_Ah начинается при температуре 525 °С. На кривой H₂-ТПВ образца NiP_Ah присутствуют два максимума температуры в области 725 и 840 °С, а поглощение водорода не заканчивается вплоть до 900 °С. Восстановление образца NiP_A начинается при температуре 550 °С, и не заканчивается вплоть до 900 °С. По литературным данным [47; 75; 101] такой профиль H₂-ТПВ характерен для восстановления нанесённых на оксид алюминия фосфатов никеля с образованием фосфида никеля, а также для восстановления фосфатных частиц (PO₄³⁻, P₂O₇⁴⁻ и (PO₃⁻)_n) на поверхности носителя при температуре выше 720 °С [101; 104]. На кривой H₂-ТПВ для NiP_A и NiP_Ah образцов отсутствуют низкотемпературные пики, характерные для восстановления частиц оксида никеля до металлического никеля [85].



а) б)
Рисунок 6.1 — Кривые H₂-ТПВ предшественников Ni_xP_y/ γ -Al₂O₃ катализаторов а) с содержанием Ni~2.5 масс.% (NiP_A и NiP_I), б) с содержанием Ni~7.5 масс.% (NiP_Ah и NiP_Ih).

На кривой H₂-ТПВ NiP_I и NiP_Ih образцов присутствуют пики в области температур 400–600 °С, направленные вниз. Восстановление «фосфитного»

предшественника начинается уже при температуре 300 °С с процессов образования дополнительного количества водорода, как продукта разложения фосфористой кислоты и фосфитов никеля [155]. Фосфористая кислота и фосфиты также могут претерпевать реакцию диспропорционирования с образованием фосфина и фосфорной кислоты или фосфатов. При этом фосфин может разлагаться при высоких температурах до элементарного фосфора и водорода. Только начиная с ~600 °С для предшественников NiP_I и NiP_II наблюдается поглощение водорода, скорее всего, связанное с восстановлением фосфатов, образовавшихся в ходе разложения фосфористой кислоты.

На Рисунке 6.2 приведены рентгенограммы $Ni_xP_y/\gamma-Al_2O_3$ катализаторов с различным содержанием активного компонента, приготовленных «фосфатным» методом (NiP_A и NiP_Ah), и восстановленных при различных температурах. В случае образцов NiP_A_T_в600 и NiP_A_T_в700, дифракционные картины содержат пики от фазы $\gamma-Al_2O_3$ (JCPDS #29-0063), а также пики фазы металлического никеля Ni^0 (JCPDS #04-0850). Наличие пиков, соответствующих фазе Ni^0 , иллюстрируют разностные кривые интенсивностей (РКИ) между отнормированными рентгенограммами катализаторов и носителя. Размер области когерентного рассеяния (ОКР) фазы Ni^0 $D_{ОКР} = 4.5$ нм (NiP_A_T_в600) и 5.5 нм (NiP_A_T_в700).

На рентгенограмме образца NiP_Ah_T_в550 (Рисунок 6.2) наблюдается небольшое увеличение параметра кристаллической решётки фазы $\gamma-Al_2O_3$ по сравнению с исходным материалом носителя с $a = 7.908$ Å до $a = 7.914$ Å, что может быть связано с сильным взаимодействием активного компонента и носителя. Разностная кривая интенсивности иллюстрирует наличие пиков от нанесённых на носитель никельсодержащих фаз. Превалирующей по содержанию является фаза металлического никеля Ni^0 (JCPDS #04-0850), $D_{ОКР} = 5.5$ нм. Также на РКИ фиксируются дифракционные пики слабой интенсивности, характерные для фазы фосфида никеля состава Ni_3P (JCPDS #34-501).

Дифракционная картина образца NiP_Ah_T_в600, восстановленного при температуре $T_в = 600$ °С, материала носителя и РКИ представлены на Рисунке 6.2. Превалирующей по содержанию является фаза металлического никеля Ni^0 (JCPDS #04-0850), $D_{ОКР} = 5.0$ нм. Также на РКИ фиксируются дифракционные пики, характерные для фаз фосфида никеля состава Ni_3P (JCPDS #34-501) и состава $Ni_{12}P_5$ (JCPDS #22-1190). $D_{ОКР}$ для фаз Ni_3P и $Ni_{12}P_5$ составляют 4.0–4.5 нм и 12.0 нм, соответственно.

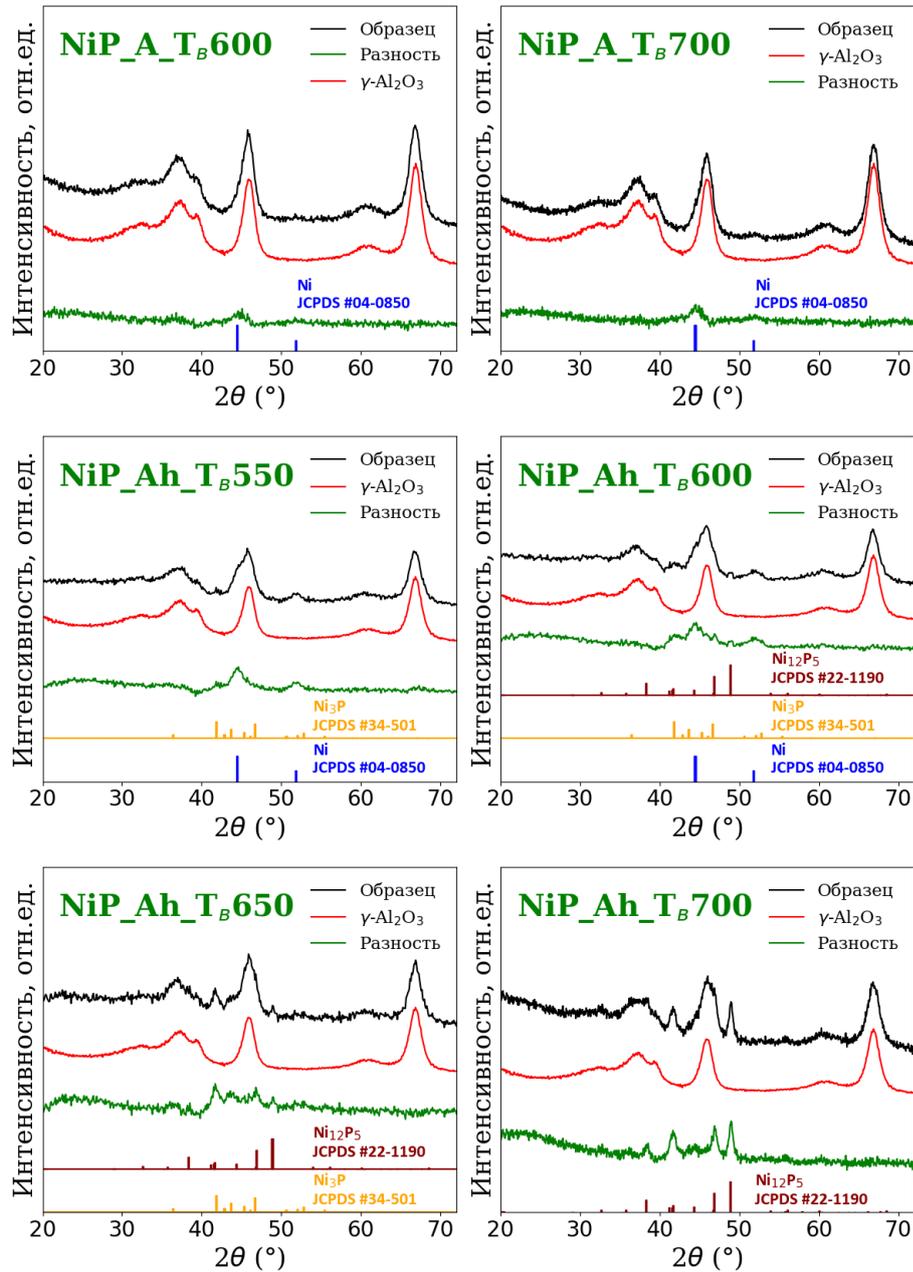


Рисунок 6.2 – Рентгенограммы $\text{Ni}_x\text{P}_y/\text{SiO}_2$ катализаторов с различным содержанием активного компонента, приготовленных «фосфатным» методом (NiP_A и NiP_Ah), и восстановленных при различных температурах.

Дифракционная картина NiP_Ah_T_B650, материала носителя и РКИ представлены на Рисунке 6.2. Разностная кривая интенсивности иллюстрирует наличие пиков от фаз фосфида никеля. Превалирующей фазой является фаза фосфида никеля состава Ni₃P (JCPDS #34-501), $D_{\text{ОКР}} = 7.6$ нм. На РКИ также фиксируются дифракционные пики, характерные для фазы фосфида никеля состава Ni₁₂P₅ (JCPDS #22-1190), $D_{\text{ОКР}} = 11.5$ нм.

Температура восстановления 700 °С способствует образованию на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ «фосфатного» предшественника (NiP_Ah_T_B700) только фазы

Ni_{12}P_5 (Рисунок 6.2). Размер ОКР фазы Ni_{12}P_5 в образце NiP_Ah_T_B700 составил 17 нм.

Представленные на Рисунке 6.2 рентгенограммы позволяют увидеть, что содержание Ni и температура ТПВ влияют на фазовый состав восстановленного катализатора. В случае образцов NiP_A с содержанием $\text{Ni}\sim 2.5$ масс.% на рентгенограммах не наблюдаются пики фосфид-содержащих фаз, что может быть связано не только с высокой дисперсностью частиц фосфида, но и с сильным взаимодействием PO_x групп с носителем с образованием аморфных фосфатов алюминия. Для образцов NiP_Ah с содержанием $\text{Ni}\sim 7$ масс.%, наблюдаются разные фазы при различных температурах восстановления: при 550°C — металлический Ni и Ni_3P , при 600°C — металлический Ni, Ni_3P и Ni_{12}P_5 , при 650°C — Ni_3P и Ni_{12}P_5 , а при 700°C — Ni_{12}P_5 . Но достичь образования фазы Ni_2P не удаётся.

На Рисунке 6.3 приведены рентгенограммы $\text{Ni}_x\text{P}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов с различным содержанием активного компонента, приготовленных «фосфитным» методом (NiP_I и NiP_Ih), и восстановленных при различных температурах.

Для образца NiP_I_T_B600 наблюдается небольшое увеличение параметра кристаллической решётки фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ по сравнению с исходным материалом носителя с $a = 7.908 \text{ \AA}$ до $a = 7.915 \text{ \AA}$. Размер ОКР фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ не изменяется ($D_{\text{ОКР}} = 5.5 \text{ нм}$). В образце не зафиксированы окристаллизованные никельсодержащие фазы. Отсутствие пиков от окристаллизованных никельсодержащих фаз иллюстрирует разностная кривая между отнормированными рентгенограммами катализатора и носителя.

На рентгенограммах образцов NiP_Ih_T_B550 , NiP_Ih_T_B600 и NiP_Ih_T_B650 наблюдаются пики от кристаллической фазы носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS #29-0063). На РКИ фиксируются дифракционные пики, характерные для фазы фосфида никеля состава Ni_2P (JCPDS #03-0953). Размер ОКР для NiP_Ih_T_B550 и NiP_Ih_T_B600 составляет 3.8 нм, а для NiP_Ih_T_B650 — 4.4 нм.

Исследование образцов катализаторов методом РФА показало, что в рентгенограмме NiP_I образца с содержанием $\text{Ni}\sim 2.5$ масс.% не наблюдается рефлексов фазы Ni_2P . Для NiP_Ih образцов, температура ТПВ 550, 600 и 650°C приводит к образованию кристаллической фазы Ni_2P с ОКР 3.8–4.4 нм на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

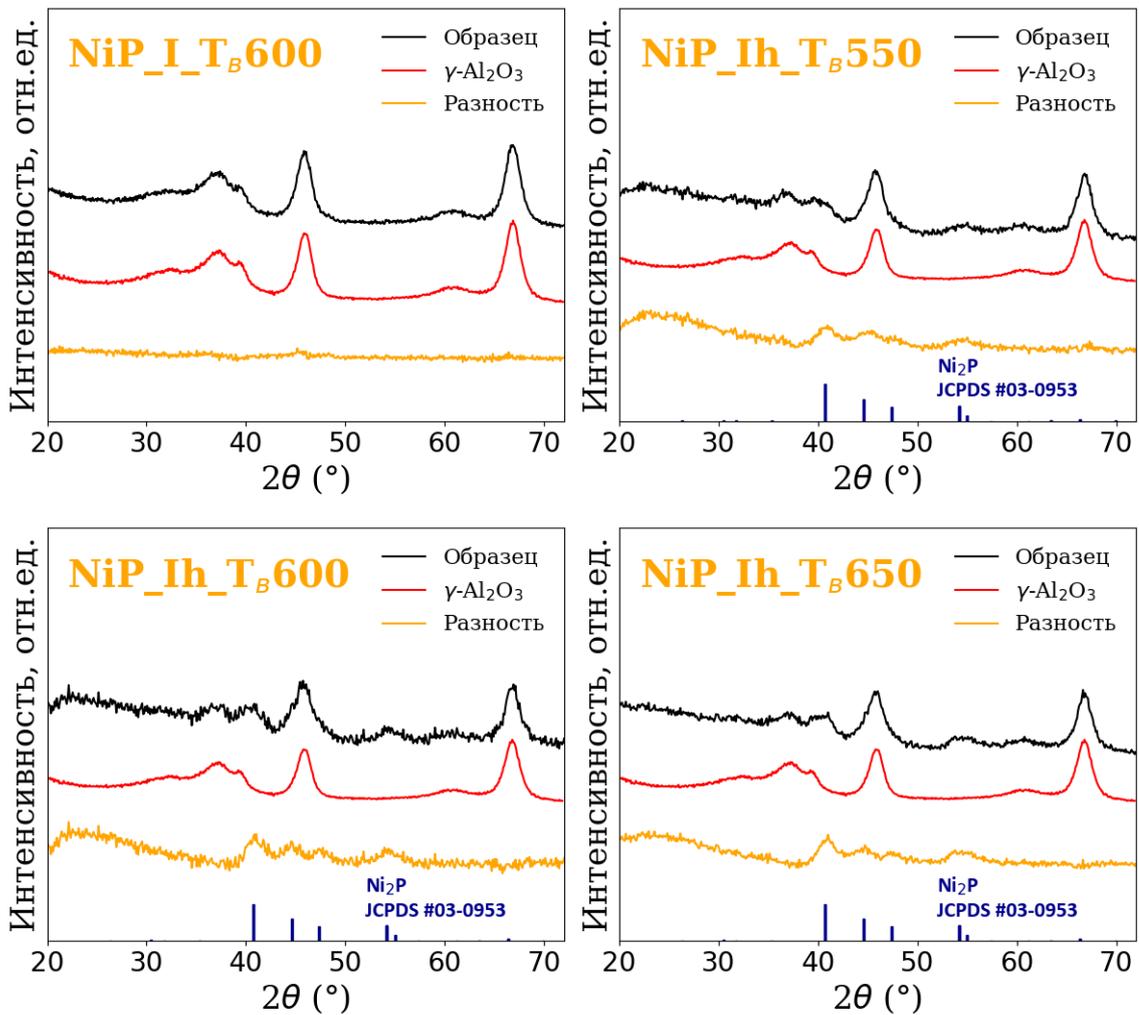


Рисунок 6.3 — Рентгенограммы $\text{Ni}_x\text{P}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов с различным содержанием активного компонента, приготовленных «фосфитным» методом (NiP_I и NiP_Ih), и восстановленных при различных температурах.

На Рисунке 6.4 приведены снимки ПЭМ и распределения частиц по размерам для $\text{Ni}_x\text{P}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов с различным содержанием активного компонента, приготовленных «фосфатным» методом (NiP_A и NiP_Ah), и восстановленных при различных температурах.

Результаты статистической обработки снимков ПЭМ позволяют получить более детальное представление о среднем размере частиц на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и распределении частиц по размерам. Сравнение снимков ПЭМ образцов, отличающихся содержанием Ni, подтверждают данные РФА об увеличении размеров частиц при увеличении содержания активного компонента (Рисунок 6.4). Так, после восстановления образца NiP_A при температуре 600 °С на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ наблюдаются равномерно распределённые частицы металлического Ni со средним размером, равным 6.2 нм (Рисунок 6.4,

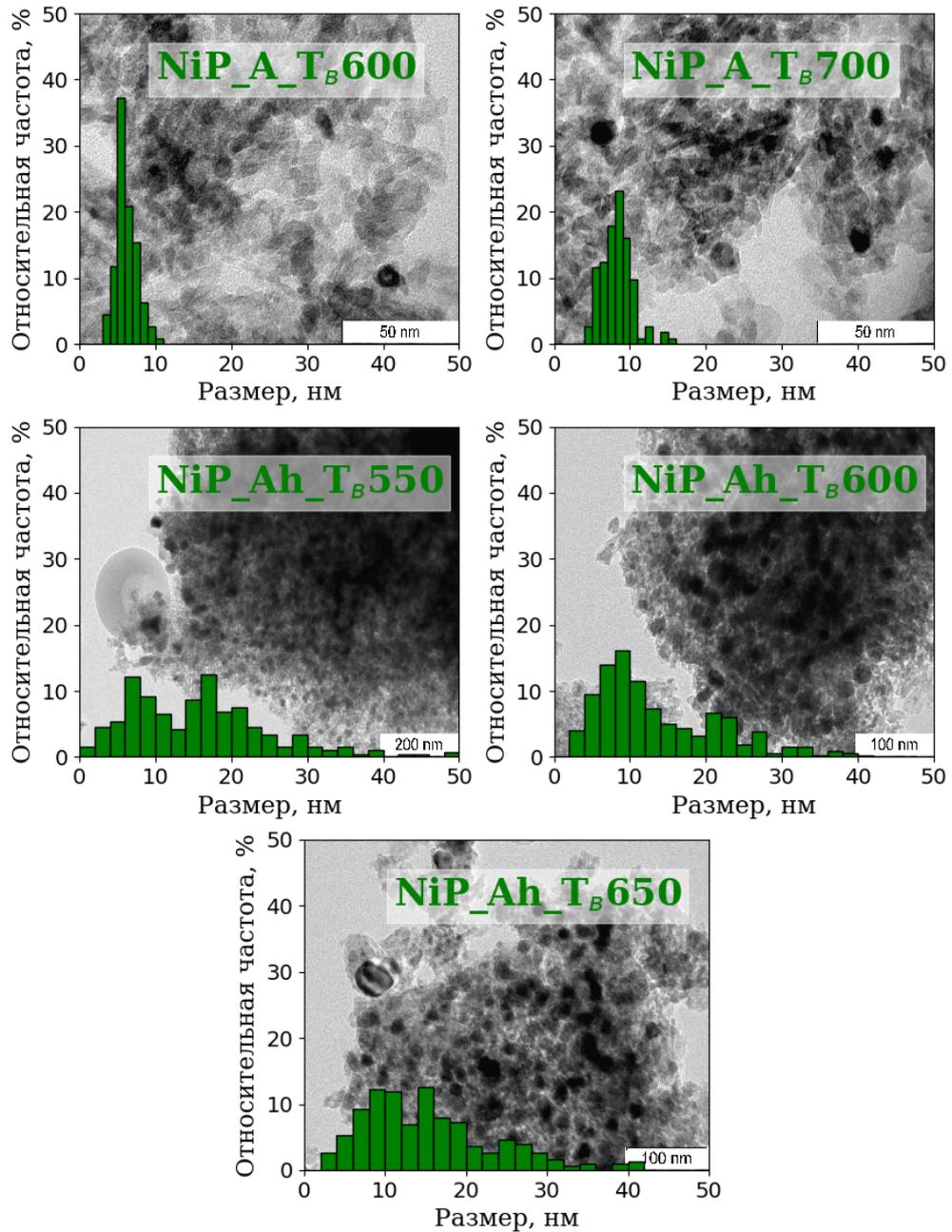


Рисунок 6.4 — Снимки ПЭМ и распределения частиц по размерам для $Ni_xP_y/\gamma-Al_2O_3$ катализаторов с различным содержанием активного компонента, приготовленных «фосфатным» методом (NiP_A и NiP_Ah), и восстановленных при различных температурах.

Таблица 6.1), увеличение содержания Ni до 7.3 масс.% приводит к формированию частиц (смесь Ni, Ni_3P и $Ni_{12}P_5$) с более широким распределением (средний размер 13.9 нм) и наличием отдельных крупных частиц, размер которых достигает 20–100 нм (Рисунок 6.4, Таблица 6.1). Полученное широкое распределение нанесённых частиц по размерам делает затруднительным

сравнение среднего размера частиц образцов NiP_Ah, определённых методом ПЭМ.

На Рисунке 6.5 приведены снимки ПЭМ и распределения частиц по размерам для $Ni_xP_y/\gamma-Al_2O_3$ катализаторов с различным содержанием активного компонента, приготовленных «фосфитным» методом (NiP_I и NiP_Ih), и восстановленных при различных температурах. Снимки ПЭМ образцов Ni-фосфидных катализаторов с различным содержанием Ni, свидетельствуют о том, что количество наносимого металла (от 2.7 до 6.4 масс.%) существенно не влияет на размер частиц активного компонента и распределение частиц по размерам. Средний размер частиц Ni_2P ($D_{ПЭМ}$) для образца NiP_Ih_T_B550 составил 2.8 нм, а для образца NiP_Ih_T_B600 — 3.1 нм. Частицы фосфида никеля равномерно распределены на поверхности оксида алюминия, при этом распределение частиц по размерам для образцов, восстановленных при температурах 550 и 600 °С, практически совпадает. В образце NiP_Ih_T_B650 средний размер частиц фосфида никеля увеличивается до 3.6 нм.

Сравнение результатов исследования образцов NiP_Ih методами РФА и ПЭМ (Таблица 6.1) позволяет прийти к выводу, что средний размер частиц фосфида никеля практически не зависит от температуры восстановления «фосфитного» предшественника в интервале температур ТПВ 550–650 °С.

На Рисунке 6.6 приведён пример полномасштабного спектра ^{31}P MAS ЯМР NiP_Ih_T_B550 образца и увеличенной области от 1000 до 6000 ppm. В полномасштабном спектре наблюдается сигнал большой интенсивности от $AlPO_4$ в районе 0 ppm. На увеличенной части спектра в области слабых полей наблюдаются сигналы фаз фосфидов Ni.

На Рисунке 6.7 приведены ^{31}P спектры $Ni_xP_y/\gamma-Al_2O_3$ (NiP_Ah) и (NiP_Ih) образцов, восстановленных при различных температурах. В спектре образца NiP_Ah_T_B650 наблюдаются две основные области: область около 0 ppm, соответствующая различным соединениям фосфора и широкая область несимметричных сигналов с максимумом при ~ 1500 ppm, соответствующая Ni-фосфидным фазам. По литературным данным максимум при ~ 1500 ppm соответствует фазе Ni_2P [90], однако из-за сильного уширения линий второй сигнал этой фазы в более низких полях не наблюдается. Тем не менее, из-за сильного уширения сигналов нельзя исключать и примеси других фаз фосфидов Ni, таких как $Ni_{12}P_5$, Ni_3P , NiP , Ni_5P_4 [90], так как их химические сдвиги лежат в той же области.

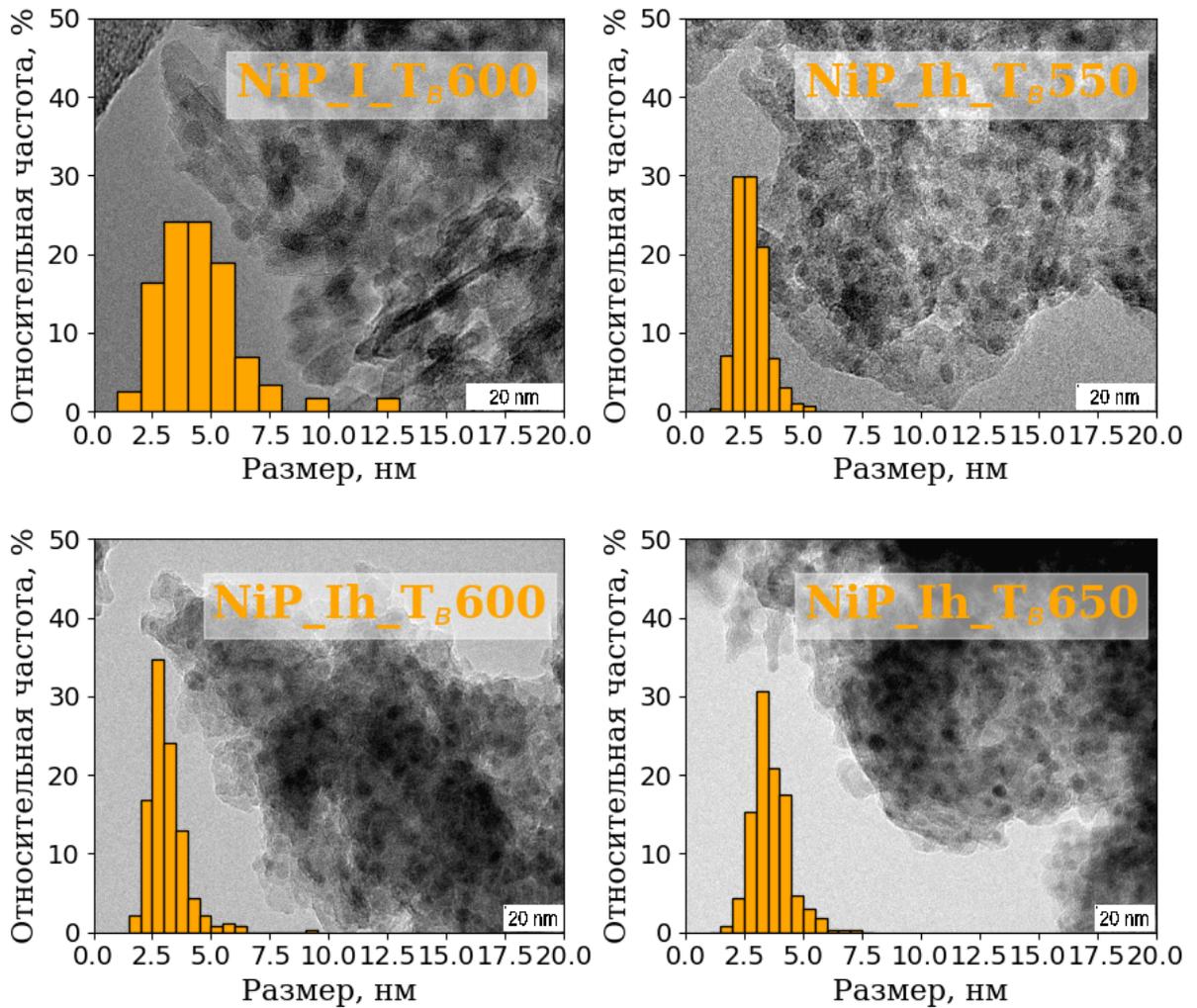


Рисунок 6.5 — Снимки ПЭМ и распределения частиц по размерам для $Ni_xP_y/\gamma-Al_2O_3$ катализаторов с различным содержанием активного компонента, приготовленных «фосфитным» методом (NiP_I и NiP_Ih), и восстановленных при различных температурах.

Так, в области ~ 1700 ppm в спектре образца NiP_Ah_T_650 наблюдаются пики фазы Ni_3P , формирование которой было подтверждено ранее данными РФА (Таблица 6.1, Рисунок 6.7). Помимо этого наблюдаются линии, относимые к неизвестной нестехиометрической фазе фосфида никеля в области ~ 1000 ppm, и линия, соответствующая центру с высокой симметрией (узкая линия на 6200 ppm). Возможно, это некий комплекс Al–Ni–P (возможно также, что этот сигнал относится к фазе Ni_3P , которая обладает высокой симметрией) [90]. Около 0 ppm видна линия $AlPO_4$ (-25 ppm) и её сателлиты вращения (Рисунок 6.6). Проинтегрировав этот сигнал и отнеся его к общей площади всех сигналов можно количественно сравнить атомное содержание фосфора

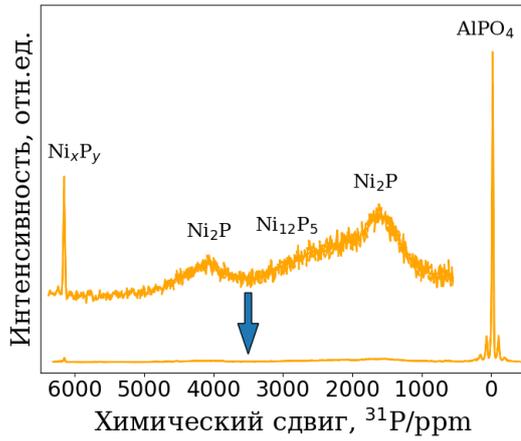


Рисунок 6.6 — 14 кГц ^{31}P MAS ЯМР спектр и его увеличенный участок для $\text{Ni}_x\text{P}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ образца, восстановленного при 550°C ($\text{NiP_Ih_T}_\text{B}550$).

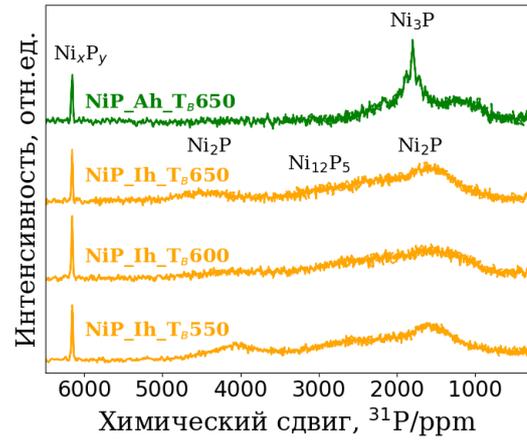


Рисунок 6.7 — 14 кГц MAS ^{31}P ЯМР спектры $\text{Ni}_x\text{P}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ образцов (NiP_Ah и NiP_Ih), восстановленных при $550\text{--}650^\circ\text{C}$.

в составе фосфата алюминия, AlPO_4 . Для образца $\text{NiP_Ah_T}_\text{B}650$ процентное содержание фосфора, приходящегося на AlPO_4 , составляет 63 ат.‰.

Таким образом, данные ^{31}P MAS ЯМР образца $\text{NiP_Ah_T}_\text{B}650$ подтверждают наличие фосфатов алюминия в образцах катализаторов, полученных методом ТПВ «фосфатных» предшественников (NiP_Ah и NiP_A), образование которых препятствует формированию желаемой кристаллической фазы фосфида никеля Ni_2P и приводит к необратимым изменениям фазового состава и текстурных характеристик носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [105].

На Рисунке 6.7 представлены спектры образцов $\text{NiP_Ih_T}_\text{B}550$, $\text{NiP_Ih_T}_\text{B}600$ и $\text{NiP_Ih_T}_\text{B}650$ катализаторов. Показано, что в спектрах ЯМР образцов катализаторов, отличающихся температурой ТПВ, наблюдаются характерные пики в области $1500\text{--}4000$ ppm, соответствующие Ni-фосфидным фазам Ni_2P и Ni_{12}P_5 . При сравнении температуры восстановления образцов серии NiP_Ih , установлено, что после ТПВ при температуре 650°C содержание фосфора в составе AlPO_4 составляет 40 ат.‰, что ниже чем у образцов катализаторов с более низкими температурами ТПВ $\text{NiP_Ih_T}_\text{B}550$ и $\text{NiP_Ih_T}_\text{B}600$, для которых атомное содержание фосфора в составе AlPO_4 составляет 60–61 ат.‰. Из чего можно сделать вывод, что после восстановления при 650°C большая часть фосфора переходит в фосфидную фазу, так как увеличение температуры восстановления также способствует её формированию.

На Рисунке 6.8 приведены спектры ^{27}Al MAS ЯМР $\text{Ni}_x\text{P}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ образцов (NiP_Ah и NiP_Ih), восстановленных при различных температурах. В приведённых спектрах наблюдается три сигнала: два от $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Al}^{[4]}$ — тетраэдрическое окружение и $\text{Al}^{[6]}$ — октаэдрическое окружение атомами кислорода) и один от AlPO_4 . Результаты исследования методом ^{27}Al MAS ЯМР позволяют сделать вывод, что ни природа предшественника, ни температура восстановления не помогают избежать формирования AlPO_4 .

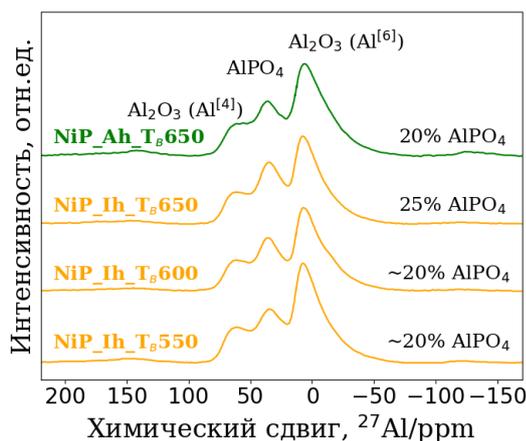


Рисунок 6.8 — 14 кГц ^{27}Al MAS ЯМР спектры $\text{Ni}_x\text{P}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ образцов (NiP_Ah и NiP_Ih), восстановленных при 550–650 °С.

Так как при приготовлении катализаторов с низкой концентрацией никеля (NiP_A и NiP_I , $\text{Ni} \sim 2.5$ масс.%) после восстановления на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ формируются частицы металлического никеля или не наблюдается формирование окристаллизованных фаз, в реакции ГДО метилпальмитата были испытаны образцы с содержанием $\text{Ni} \sim 7$ масс.% (NiP_Ah и NiP_Ih).

На Рисунке 6.9 приведены зависимости конверсии метилпальмитата от температуры реакции для $\text{Ni}_x\text{P}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ образцов, восстановленных при 550, 600 и 650 °С. Как и в случае образцов, приготовленных на SiO_2 , «фосфитный» предшественник (NiP_Ih) позволяет получить более активные катализаторы на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, чем «фосфатный» предшественник (NiP_Ah). Активность $\text{Ni}_2\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (NiP_Ih) максимальна после восстановления при температуре 600 °С. Сравнение $\text{NiP_Ih}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NiP_Ih}/\text{SiO}_2$ катализаторов, восстановленных при 600 °С (Рисунок 6.10), показывает, что использование $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в качестве носителя позволяет получить более высокую активность в ГДО метилпальмитата, несмотря на сильное взаимодействие активного компонента с носителем. Образец $\text{NiP_Ah}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (восстановленный при 650 °С) тоже превосходит $\text{NiP_Ih}/\text{SiO}_2$ катализатор по активности, даже несмотря на то,

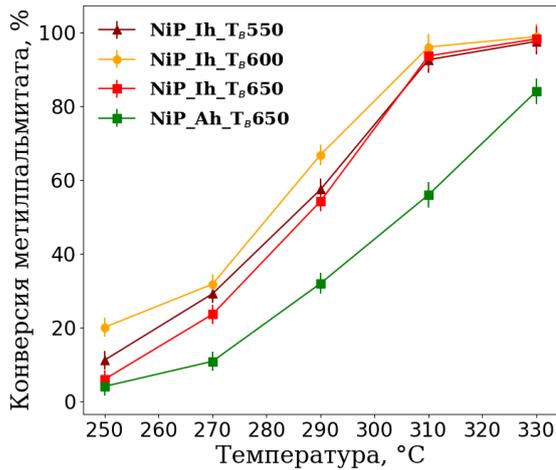


Рисунок 6.9 – Зависимость конверсии метилпальмитата от температуры реакции в присутствии $Ni_xP_y/\gamma-Al_2O_3$ образцов (NiP_Ah и NiP_Ih), восстановленных при 550, 600 и 650 °C. Условия реакции: $P_{H_2}=3.0$ МПа, $LHSV=48$ ч⁻¹.

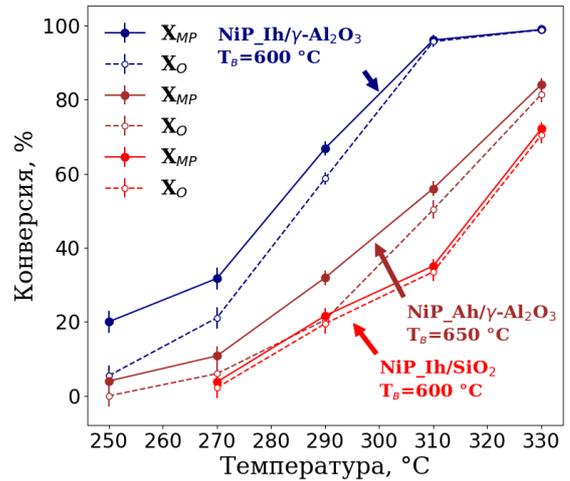


Рисунок 6.10 – Зависимость конверсии метилпальмитата от температуры реакции в присутствии $NiP_Ih/\gamma-Al_2O_3$, $NiP_Ah/\gamma-Al_2O_3$ и NiP_Ih/SiO_2 катализаторов, восстановленных при 600 °C. Условия реакции: $P_{H_2}=3.0$ МПа, $LHSV=48$ ч⁻¹.

что в $NiP_Ah/\gamma-Al_2O_3$ после ТПВ формируется смесь фаз Ni_3P и $Ni_{12}P_5$, которые менее активны в реакции ГДО, чем Ni_2P [47; 133]. $Ni_3P-Ni_{12}P_5/SiO_2$ ($NiP_Ah/\gamma-Al_2O_3$) является более активным, чем $Ni_{12}P_5/SiO_2$ ($Ni_2P_1_Ah/SiO_2$, Раздел 3.4), так как $NiP_Ah/\gamma-Al_2O_3$ заведомо превосходит по активности NiP_Ih/SiO_2 образец, который в свою очередь активнее всех NiP_Ah/SiO_2 образцов. Также, следует отметить отклонение конверсии кислородсодержащих соединений при низких температурах реакции для $NiP_Ih/\gamma-Al_2O_3$. Такого отклонения в случае NiP_Ih/SiO_2 не наблюдается, что ещё раз указывает на ускорение гидролиза метилпальмитата за счёт кислотных центров $\gamma-Al_2O_3$.

На Рисунках 6.11 и 6.12 приведены распределения продуктов ГДО метилпальмитата в присутствии $Ni_xP_y/\gamma-Al_2O_3$ образцов (NiP_Ah и NiP_Ih), восстановленных при 650 °C. Как и в случае катализаторов, нанесённых на SiO_2 , основными продуктами реакции являются *n*-пентадекан и *n*-гексадекан. В то же время соотношение C_{16}/C_{15} углеводородов снизилось до 0.25–0.27 (для образцов NiP_Ih на SiO_2 это значение составляло около 0.46), что указывает на изменение соотношения констант скоростей маршрутов декарбонилирования/декарбоксилирования и прямой гидродеоксигенации.

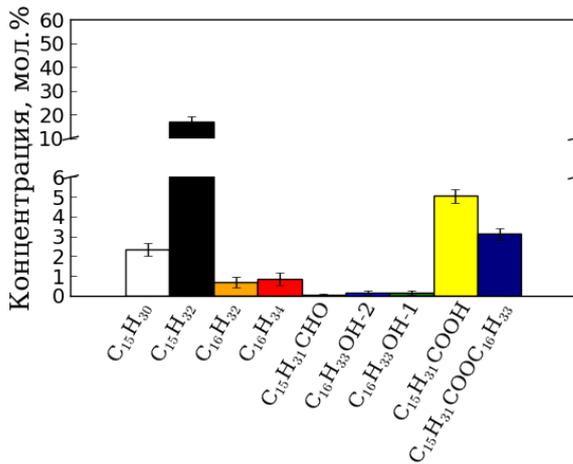


Рисунок 6.11 – Распределение продуктов реакции в присутствии NiP_Ah/ γ -Al₂O₃ образца, восстановленного при 650 °С. Условия реакции: P_{H₂}=3.0 МПа, LHSV=48 ч⁻¹.

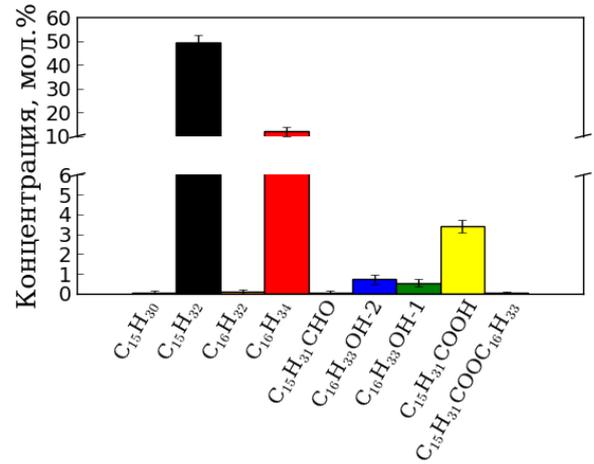


Рисунок 6.12 – Распределение продуктов реакции в присутствии NiP_Ih/ γ -Al₂O₃ образца, восстановленного при 650 °С. Условия реакции: P_{H₂}=3.0 МПа, LHSV=48 ч⁻¹.

Стоит отметить, что для NiP_Ih/ γ -Al₂O₃ катализаторов при средних конверсиях метилпальмитата (20–50 %) увеличивается содержание кислородсодержащих соединений (в частности пальмитиновой кислоты и пальмитилпальмитата) по сравнению с NiP_Ih/SiO₂ катализаторами. На Рисунке 6.13 приведены распределения газовых продуктов ГДО метилпальмитата в присутствии Ni_xP_y/ γ -Al₂O₃ образцов (NiP_Ah и NiP_Ih), восстановленных при 550, 600 и 650 °С. В газовых продуктах реакции был обнаружен диметиловый эфир. Приведённые наблюдения указывают на ускорение кислотно-катализируемых стадий за счёт наличия кислотных центров γ -Al₂O₃.

В результате исследования закономерностей формирования фосфида никеля на γ -Al₂O₃ методом ТПВ различных предшественников установлено, что при использовании гидрофосфата аммония, природа получаемых соединений зависит от температуры восстановления: после восстановления при температуре 550 °С обнаружен металлический Ni и Ni₃P, после восстановления в интервале температур 600–650 °С – смесь фаз металлического никеля, Ni₁₂P₅ и Ni₃P, а при температуре 700 °С – Ni₁₂P₅. При использовании фосфористой кислоты после восстановления в интервале температур 550–650 °С на поверхности γ -Al₂O₃ формируются наночастицы Ni₂P. NiP_Ih/ γ -Al₂O₃ превосходят по активности катализатор NiP_Ah/ γ -Al₂O₃. Катализаторы, полученные на

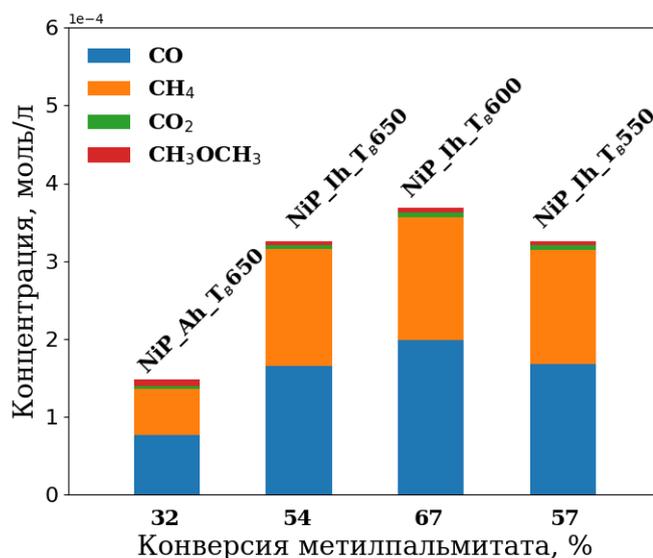


Рисунок 6.13 — Распределение газовых продуктов реакции в присутствии NiP_Ah/ γ -Al₂O₃ и NiP_Ih/ γ -Al₂O₃ образцов, восстановленных при 550–650 °С. Условия реакции: P_{H₂}=3.0 МПа, LHSV=48 ч⁻¹.

γ -Al₂O₃ более активны в реакции ГДО метилпальмитата, чем катализаторы, нанесённые на SiO₂. Однако, при использовании метода ТПВ не удаётся избежать сильного взаимодействия фосфат-ионов с поверхностью оксида алюминия, приводящего, согласно данным ³¹P и ²⁷Al MAS ЯМР, к формированию AlPO₄ и снижению удельной поверхности катализаторов.

6.2 Физико-химические и каталитические свойства Ni_xP_y/ γ -Al₂O₃, полученных методом фосфидирования трифенилфосфином

Возможным решением для формирования фосфида никеля на поверхности γ -Al₂O₃ является применение нового низкотемпературного метода фосфидирования (ТПФ) Ni/ γ -Al₂O₃ предшественника в каталитическом реакторе раствором трифенилфосфина в *n*-декане в токе водорода при температуре 250–380 °С в течение 3–8 ч. Для реализации данного подхода были синтезированы методом пропитки носителя раствором ацетата никеля по влагеёмкости образцы Ni/ γ -Al₂O₃ предшественников с различным содержанием Ni: ~1.6 масс.% — обозначенные NiP_P, или ~5 масс.% — обозначенные NiP_Ph. Предшественники восстанавливали при температуре 400 °С в течение 2 ч. Физико-химические свойства синтезированных образцов катализаторов представлены в Таблице 6.2.

Таблица 6.2 – Физико-химические свойства $Ni_xP_y/\gamma-Al_2O_3$ катализаторов, полученных методом температурно-программируемого фосфидирования (ТПФ) раствором трифенилфосфина.

Образец	T_{ϕ}^* , °C	Ni, масс.%	P, масс.%	Ni:P	$S_{БЭТ}$, м ² /г	$D_{пор}$, нм	$D_{ОКР}$, нм	РФА	$D_{ПЭМ}$, нм
NiP_P_Т _ф 250	250	1.6	0.9	1:1.1	215	11.1	—	—	2.1
NiP_Ph_Т _ф 250	250	5.3	3.5	1:1.3	190	11.5	<2.5	Ni ₂ P	8.3
NiP_Ph_Т _ф 300	300	5.4	3.5	1:1.2	180	11.7	<2.5	Ni ₂ P	7.8
NiP_Ph_Т _ф 350	350	5.4	3.4	1:1.2	178	12.6	<2.5	Ni ₂ P	8.0
NiP_Ph_Т _ф 380	380	4.8	3.8	1:1.5	192	12.9	<2.5	Ni ₂ P	7.7

* T_{ϕ} – температура фосфидирования.

Представленные данные показывают, что содержание Ni и P в образцах NiP_Ph катализаторов не изменяется при увеличении температуры фосфидирования T_{ϕ} от 250 до 350 °C, и варьируется в интервале 5.3–5.4 масс.% и 3.4–3.5 масс.%, соответственно. Также мольное соотношение Ni:P в образцах остаётся неизменным и составляет 1:1.1 – 1:1.2. Исключение составляет образец, фосфидирование которого проводили при температуре 380 °C: содержание Ni и P в этом образце составляет 4.8 и 3.8 масс.%, соответственно, а мольное соотношение Ni:P = 1:1.5.

Удельная площадь поверхности образцов NiP_Ph_Т_ф250, NiP_Ph_Т_ф300, NiP_Ph_Т_ф350, NiP_Ph_Т_ф380 после ТПФ составляет 178–192 м²/г, что заметно выше, чем у образцов, приготовленных методом ТПВ (101–120 м²/г). Средний диаметр пор варьируется незначительно от 11.5 нм до 12.9 нм при увеличении температуры ТПФ.

По данным РФА образцов предшественников Ni/ γ -Al₂O₃ (NiP_P и NiP_Ph), полученных после восстановления образцов до металлического никеля при температуре 400 °C в течение 2 ч и последующей пассивации показано, что на рентгенограмме РКИ образца NiP_P не фиксируются пики от никельсодержащих фаз (Рисунок 6.14а), тогда как на рентгенограмме РКИ образца NiP_Ph обнаруживаются сильно уширенные дифракционные пики принадлежащие высокодисперсной фазе оксида никеля NiO (JCPDS #047-1049), $D_{ОКР}$ <2 нм (Рисунок 6.14а).

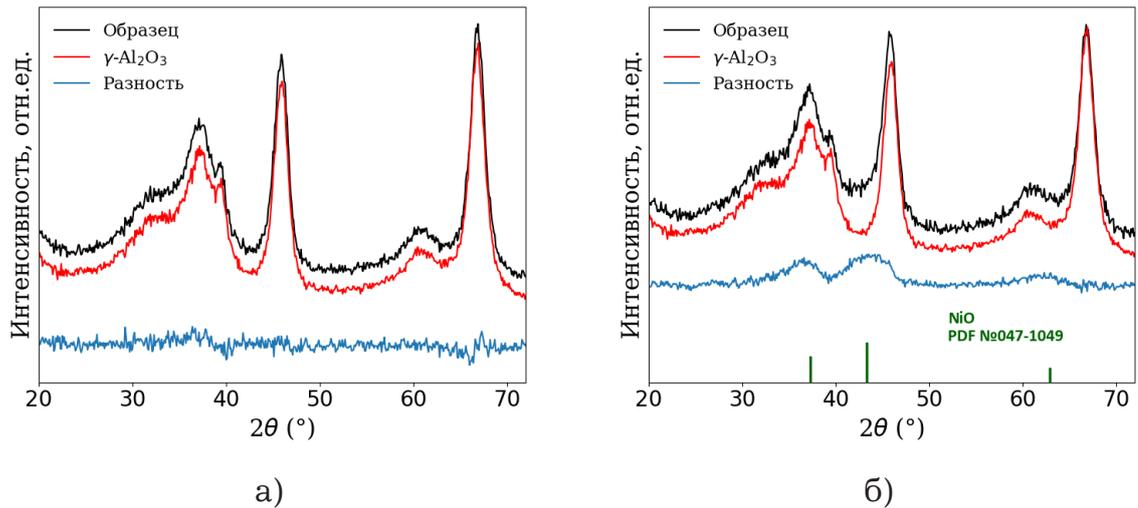


Рисунок 6.14 — Рентгенограммы образцов $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ предшественников катализатора а) NiP_P, б) NiP_Ph, восстановленных при температуре $400\text{ }^\circ\text{C}$, носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и разностная кривая интенсивностей (РКИ).

На Рисунке 6.15 приведены кривые распределения PH_3 в газовой фазе и компонентов жидкой фазы (содержания компонентов выражено в относительных единицах по откликам ПИД), образующиеся в ходе ТПФ раствором трифенилфосфина образца предшественника $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (NiP_Ph). Образец $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ помещали в реактор и восстанавливали в токе водорода при $400\text{ }^\circ\text{C}$ до $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, после охлаждения до $100\text{ }^\circ\text{C}$ в реактор подавали раствор 2.8 масс.% трифенилфосфина (PPh_3) в *n*-декане ($\text{LHSV} = 32\text{ ч}^{-1}$) и водород ($100\text{ мл}/(\text{мин}\cdot\text{г}\cdot\text{кат})$) при давлении 0.1 МПа. Реактор нагревали от $100\text{ }^\circ\text{C}$ до 250, 300, 350 или $380\text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью $40\text{ }^\circ\text{C}/\text{ч}$. В ходе ТПФ наблюдалось образование фосфина, фенилфосфина, дифенилфосфина и бензола. На кривой зависимости содержания фосфина от времени наблюдали три максимума. Первый максимум при температуре $\sim 170\text{ }^\circ\text{C}$ можно отнести к полному разложению PPh_3 ; по-видимому, до этой температуры взаимодействия образующегося PH_3 с металлическим Ni не происходит. При более высокой температуре начинается взаимодействие PH_3 с металлическим никелем на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. При температуре $\sim 210\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается минимум на кривой зависимости содержания PH_3 от времени, который может быть обусловлен протеканием реакции фосфидирования Ni. Максимум при температуре $\sim 270\text{ }^\circ\text{C}$ соответствует началу образования фенилфосфина, что подтверждается увеличением содержания фенилфосфина (жидкая проба) в этой же температурной области. И последний пик при температуре $\sim 310\text{ }^\circ\text{C}$ обусловлен прекращением реакции фосфидирования. Максимум на кривой зависимости

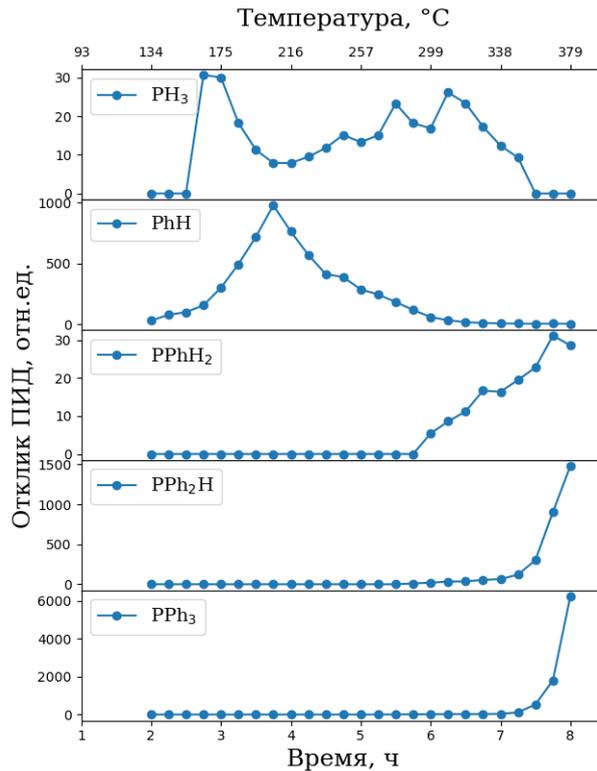


Рисунок 6.15 — Кривые распределения компонентов жидкой фазы, образующиеся в ходе ТПФ раствором трифенилфосфина образца предшественника Ni/ γ -Al₂O₃ (NiP_Ph).

содержания бензола от времени наблюдался при температуре ~ 210 °C (после 3.8 ч ТПФ), при более высокой температуре содержание бензола уменьшается, достигая минимальных значений примерно при температуре 300 °C. Из этого следует, что при температуре выше 210 °C бензол начинает реагировать с PH₃. В случае кривых зависимости содержания PPh₃, PPh₂H и PPhH₂ наблюдается максимум на заключительном этапе ТПФ при температуре 380 °C (после 8 ч ТПФ). Из полученных данных ТПФ можно сделать вывод о том, что формирование Ni-фосфидной фазы начинается уже при температуре ~ 210 °C. По-видимому, реакция разложения PPh₃ является обратимым процессом, имеющим сложную зависимость от температуры.

На рентгенограммах образцов после фосфидирования (NiP_Ph_T_ф250, NiP_Ph_T_ф300, NiP_Ph_T_ф350 и NiP_Ph_T_ф380) наблюдаются пики от кристаллической фазы носителя γ -Al₂O₃ (JCPDS #29-0063). На РКИ фиксируются дифракционные пики, характерные для фазы фосфида никеля состава Ni₂P (JCPDS #03-0953), D_{ОКР}<2.5 нм. Пример дифракционной картины образца

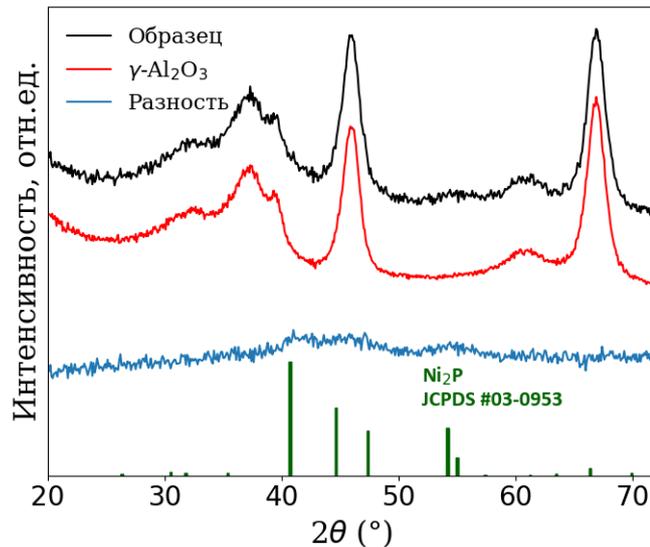


Рисунок 6.16 — Рентгенограммы образца NiP_Ph_T_φ250 катализатора, прошедшего фосфидирование при температуре 250 °С, носителя γ -Al₂O₃ и разностная кривая интенсивностей (РКИ).

NiP_Ph_T_φ250, прошедшего фосфидирование при температуре T_φ = 250 °С, материала носителя и РКИ представлен на Рисунке 6.16.

Результаты исследования образцов NiP_P и NiP_Ph после ТПФ при температурах 250–380 °С методом ПЭМ приведены в Таблице 6.2. Снимки ПЭМ образцов Ni-фосфидных катализаторов NiP_P_T_φ250 и NiP_Ph_T_φ250, с различным содержанием Ni, приведённые на Рисунках 6.17а и 6.17б, свидетельствуют о том, что увеличение количества наносимого металла (от 1.6 до 5.3 масс.%) приводит к увеличению среднего диаметра нанесённых частиц активного компонента. Средний размер частиц Ni₂P (D_{ПЭМ}) для образца NiP_P_T_φ250 составил 2.1 нм, а для образцов NiP_Ph (T_φ = 250, 300, 350, 380 °С) — 7.7–8.3 нм. В случае образцов с содержанием Ni ~1.6–2.5 масс.% метод ТПФ позволяет получить частицы меньшего размера по сравнению с методом ТПВ (Таблица 6.1). Для образцов с содержанием Ni ~5–7 масс.% размер частиц D_{ПЭМ} в образцах, приготовленных методом ТПФ, больше (7.7–8.3 нм, Таблица 6.2), чем в образцах, приготовленных методом ТПВ «фосфитных» предшественников (2.8–3.6 нм, Таблица 6.1). По данным РФА, оба подхода позволяют получить фазу Ni₂P, но D_{ОКР} образцов, приготовленных методом ТПФ, наоборот, меньше (<2.5 нм, Таблица 6.2), по сравнению с методом ТПВ (3.8–4.4 нм). Вероятно, после ТПФ частицы фосфида, которые наблюдаются на фотографиях ПЭМ, являются агломератами из более мелких частиц, что отражается на величине D_{ОКР}.

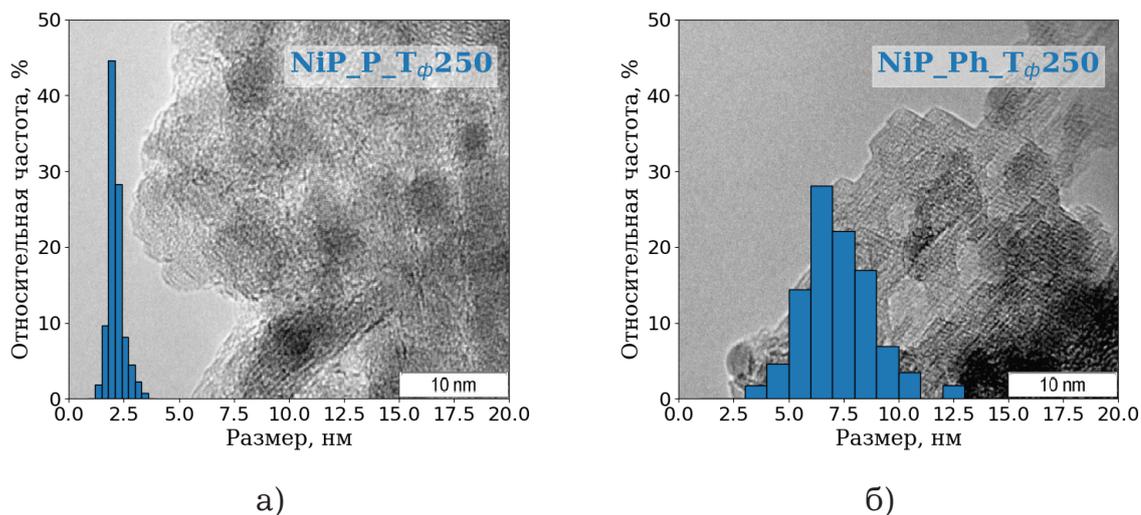


Рисунок 6.17 — Снимки ПЭМ образцов Ni-фосфидных катализаторов с различным содержанием Ni после ТПФ при 250 °С: а) Ni ~1.6 масс. % (NiP_P_T_φ250); б) Ni ~5.3 масс. % (NiP_Ph_T_φ250).

Результаты сравнение каталитической активности образцов катализаторов Ni₂P/γ-Al₂O₃ (NiP_Ih_T_в600) и Ni₃P-Ni₁₂P₅/γ-Al₂O₃ (NiP_Ah_T_в650), приготовленных методом ТПВ и образца, прошедшего фосфидирование при температуре 250 °С Ni₂P/γ-Al₂O₃ (NiP_Ph_T_φ250) в реакции ГДО метилпальмитата представлены на Рисунке 6.18 в виде зависимости конверсии метилпальмитата и кислородсодержащих соединений от температуры. Конверсия метилпальмитата в присутствии образца NiP_Ph_T_φ250 выше, чем в присутствии образцов NiP_Ih_T_в600 и NiP_Ah_T_в650, полученных «фосфитным» и «фосфатным» методами (Рисунок 6.18). Это может быть связано с сильным взаимодействием между фосфатными группами фосфор-содержащих предшественников и поверхностью оксида алюминия (подробно рассмотренное в Разделе 6.1 и литературном обзоре), которое, с одной стороны, препятствует восстановлению и формированию наиболее активной фазы фосфида никеля Ni₂P на поверхности γ-Al₂O₃, а с другой — изменяет свойства самого носителя. В случае ТПФ, формирование фазы фосфида Ni протекает с участием PH₃, который не вступает во взаимодействие с γ-Al₂O₃ и не изменяют его свойства. Об этом свидетельствует более высокая удельная поверхность образцов NiP_Ph по сравнению с катализаторами, приготовленными методом ТПВ «фосфатных» или «фосфитных» предшественников. В присутствии образца NiP_Ph_T_φ250 конверсия кислородсодержащих соединений отстаёт от конверсии метилпальмитата, особенно при низких температурах реакции

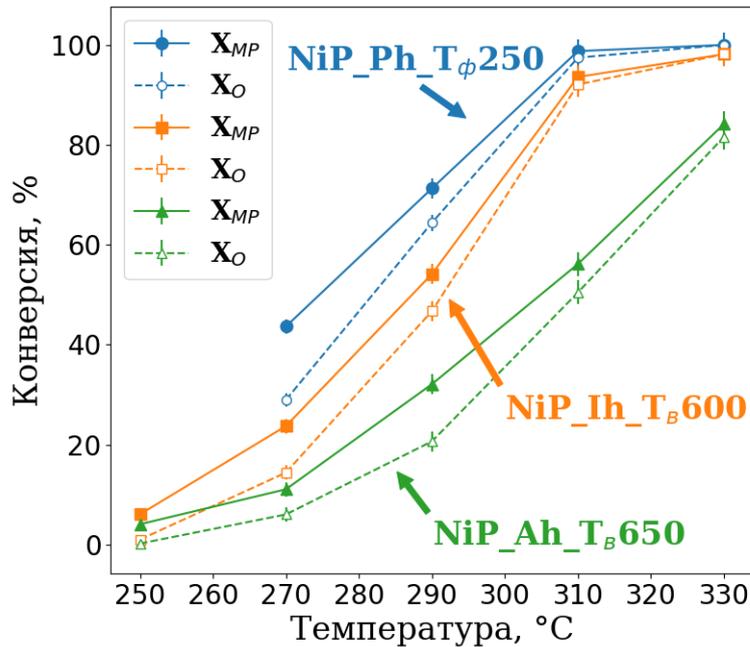


Рисунок 6.18 — Влияние природы предшественника и способа формирования фосфида никеля на каталитическую активность $\text{Ni}_2\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{NiP_Ih_T}_в600$) и $\text{Ni}_3\text{P-Ni}_{12}\text{P}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{NiP_Ah_T}_в650$) катализаторов, полученных методом ТПВ, и образца $\text{Ni}_2\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, фосфидированного при 250 °C ($\text{NiP_Ph_T}_\phi250$). Условия реакции: $P_{\text{H}_2}=3.0$ МПа, $\text{LHSV}=48$ ч⁻¹.

(Рисунок 6.18). Увеличение количества кислородсодержащих соединений свидетельствует об ускорении стадии гидролиза метилпальмитата, как и в случае образцов $\text{NiP_Ah}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NiP_Ih}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, приготовленных методом ТПВ.

Представленные результаты подтверждают, что применяемый нами подход к низкотемпературному синтезу активных $\text{Ni}_2\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов приводит к получению фазы фосфида никеля на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и повышению скорости первой стадии превращения метилпальмитата.

6.3 Выводы

Для приготовления $\text{Ni}_x\text{P}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов было использовано три различных подхода. Первые два заключаются в пропитке $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ водными растворами, содержащими $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ («фосфатный» предшественник), либо $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и H_3PO_3 («фосфитный» предшественник), с последующим температурно-программируемым восстановлением (ТПВ) в токе водорода при температурах 550, 600, 650 и 700 °C. Третий подход включает приготовление $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ пропиткой $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ водным раствором $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ с последующим восстановлением в водороде и фосфидированием нанесённого

на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ никеля в каталитическом реакторе в жидкой фазе раствором трифенилфосфина (PPh_3) в *n*-декане. Содержание никеля в полученных образцах было ~ 2.5 масс.% (NiP_A и NiP_I), ~ 1.6 масс.% (NiP_P), ~ 7 масс.% (NiP_Ah и NiP_Ih) или ~ 5 масс.% (NiP_Ph).

При использовании фосфат-содержащих предшественников (NiP_A) для приготовления катализаторов на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с низкой концентрацией никеля (2.5 масс.%) после восстановления на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ формируются частицы металлического никеля, а при увеличении концентрации активного компонента до 7 масс.% «фосфатный» метод позволяет получить фазы Ni_{12}P_5 , Ni_3P и металлического Ni.

При использовании фосфит-содержащих предшественников (NiP_Ih) для приготовления катализаторов после восстановления при температуре 550–650 °C были получены образцы содержащие кристаллическую фазу Ni_2P на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. NiP_Ih образцы проявляют более высокую активность в реакции ГДО метилпальмитата, чем NiP_Ah образцы, а наибольшей активностью среди NiP_Ih катализаторов обладает образец, восстановленный при температуре 600 °C.

Сильное взаимодействие между фосфатными группами фосфор-содержащих предшественников и поверхностью оксида алюминия препятствует формированию фосфида никеля на поверхности оксида алюминия. По данным ^{31}P и ^{27}Al MAS ЯМР в NiP_Ah и NiP_Ih катализаторах наблюдается формирование AlPO_4 , что способствует снижению удельной поверхности данных образцов.

Разработан низкотемпературный способ получения $\text{Ni}_2\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатора (NiP_Ph), методом фосфидирования раствором трифенилфосфина в каталитическом реакторе при температуре 250 °C.

Показано, что катализатор NiP_Ph проявляют более высокую каталитическую активность в реакции ГДО метилпальмитата по сравнению с NiP_Ah и NiP_Ih образцами, что может быть объяснено различием фазового состава образцов, меньшим размером частиц фосфидов никеля и отсутствием взаимодействия предшественников фосфора с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при использовании метода ТПФ, в отличие от образцов, приготовленных методом ТПВ «фосфатных» и «фосфитных» предшественников.

Заключение

Основные результаты работы заключаются в следующем:

1. Установлено, что активность катализаторов Ni_xP_y/SiO_2 в реакции ГДО метилпальмитата зависит от природы исходного фосфор-содержащего соединения (были использованы гидрофосфат аммония — $(NH_4)_2HPO_4$ или фосфористая кислота — H_3PO_3) и условий восстановления предшественников, полученных путём пропитки силикагеля растворами соединений никеля и фосфора. Более высокая активность катализаторов достигается в случае использования H_3PO_3 и восстановления предшественников методом *in situ*, непосредственно перед каталитическими испытаниями, в отличие от повсеместно применяемого способа, включающего последовательные стадии восстановления, пассивации и ревосстановления образцов.
2. Сопоставление результатов исследования физико-химических и каталитических свойств Ni_xP_y/SiO_2 катализаторов, отличающихся условиями приготовления, позволило обнаружить взаимосвязь между изменением кислотных свойств образцов, охарактеризованных с использованием методов NH_3 -ТПД и ^{31}P MAS ЯМР, и их каталитической активностью в реакции ГДО метилпальмитата. Анализ маршрутов превращения метилпальмитата позволил предположить, что увеличение каталитической активности происходит за счёт ускорения реакции гидролиза исходного эфира с образованием соответствующей кислоты на кислотных центрах катализатора.
3. Гипотеза об увеличении активности каталитической системы в реакции ГДО метилпальмитата за счёт увеличения количества кислотных центров проверена путём сравнения активности каталитических систем, представляющих механическую смесь гранул Ni_2P/SiO_2 катализатора с гранулами «инертных» материалов (SiC , SiO_2) или с гранулами $\gamma-Al_2O_3$. Впервые обнаружен синергетический эффект механической смеси Ni_2P/SiO_2 катализатора и $\gamma-Al_2O_3$ при их совместном использовании в реакции ГДО метилпальмитата.
4. Исследование катализаторов $Ni_xP_y/\gamma-Al_2O_3$, приготовленных различными способами, в реакции ГДО метилпальмитата показало, что наибольшую активность проявляют образцы, в которых активный компонент представлен фазой Ni_2P . Данная фаза может быть сформирована либо за счёт восстановления образца предшественника, приготовленного из фосфористой

кислоты, либо в результате температурно-программируемого фосфидирования предварительно синтезированного образца Ni/ γ -Al₂O₃ в присутствии трифенилфосфина.

5. Показано, что Ni₂P/ γ -Al₂O₃ катализаторы проявляют более высокую активность в реакции ГДО метилпальмитата по сравнению с нанесённым на «инертный» силикагель аналогом (Ni₂P/SiO₂); а отличающееся на порядок количество кислород-содержащих соединений, в том числе образующихся на кислотных центрах (пальмитилпальмитат, диметиловый эфир) свидетельствует в пользу важной роли кислотных центров в процессе превращения метилпальмитата.

В заключение автор выражает благодарность и большую признательность с.н.с., канд. хим. наук Г. А. Бухтияровой и с.н.с., канд. хим. наук И. В. Делий за помощь, обсуждение результатов и научное руководство; сотрудникам, выполнявшим охарактеризование катализаторов с применением различных физико-химических методов исследования: сотрудникам аналитической лаборатории ИК СО РАН (химический анализ); вед. инж. Т. Я. Ефименко (адсорбция N₂); инж. 1 кат. Н. А. Алексеевой и канд. хим. наук В. П. Пахаруковой (РФА); вед. инж. В. А. Уткину и канд. хим. наук М. В. Шашкову (ГХ/МС); канд. физ.-мат. наук Е. Ю. Герасимову и канд. хим. наук А. В. Ищенко (ПЭМ); с.н.с., канд. хим. наук Р. И. Квону (РФЭС); с.н.с., канд. хим. наук В. А. Рогову (H₂-ТПВ), И. В. Яковлеву, канд. физ.-мат. наук А. С. Андрееву и д-ру хим. наук О. Б. Лапиной (MAS ЯМР); в.н.с., д-ру хим. наук С. И. Решетникову и м.н.с. П. В. Александрову за помощь в моделировании кинетических закономерностей реакции ГДО, а также сотрудникам группы гидрогенизационных процессов, помогавшим в выполнении каталитических экспериментов и высказавшим ценные замечания по работе: инж. 2 кат. Л. Г. Сахалтуевой, Г. В. Бессоновой, вед. инж. Г. И. Алёшиной, канд. хим. наук А. Л. Нуждину, м.н.с. Е. Н. Власовой.

Список сокращений и условных обозначений

2-МТГФ	2-метилтетрагидрофуран
4,6-ДМДБТ	4,6-диметилдибензотиофен
БЭТ	метод Брунауэра-Эммета-Теллера для расчёта площади поверхности пористого материала
ГДА	гидродеазотирование
ГДО	гидродеоксигенация
ГОБ	гидрообессеривание
ГХ/МС	газовый хроматограф с масс-спектрометром
кат.	катализатор
МЭЖК	метиловые эфиры жирных кислот
ПИД	пламенно-ионизационный детектор
ПЭМ	просвечивающая электронная микроскопия
ПЭМВР	просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения
РКИ	разностная кривая интенсивностей
РФА	рентгенофазовый анализ
РФЭС	рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
сСт	сантистокс (единица кинематической вязкости равная 10^{-6} м ² /с)
ТПВ	температурно-программируемое восстановление (для получения фосфидных катализаторов из предшественников)
ТПФ	температурно-программируемое фосфидирование
ВЕ	энергия связи электрона в РФЭС (binding energy)
ВН	метод Баррета-Джойнера-Халенды для расчёта распределения пор по размерам в пористом материале
С15=	пентадецены (C ₁₅ H ₃₀)
С16=	гексадецены (C ₁₆ H ₃₂)
D _{ОКР}	размер области когерентного рассеяния
D _{пор}	средний размер пор (нм)
D _{ПЭМ}	средний размер частиц, рассчитанный по снимкам просвечивающей электронной микроскопии
DeCO	декарбонилирование
DeCO ₂	декарбоксилирование

DeCO _x	объединение маршрутов декарбонилирования/декарбоксилирования под одним обозначением
DFT	теория функционала плотности (density functional theory)
EDX	энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (energy-dispersive X-ray spectroscopy)
H ₂ -ТПВ	метод температурно-программируемого восстановления водородом (для анализа температур процессов, происходящих при восстановлении)
HD	<i>n</i> -гексадекан (C ₁₆ H ₃₄)
HDal	гексадеканаль (C ₁₅ H ₃₁ CHO)
HDol	гексадеканол (C ₁₆ H ₃₃ OH)
LHSV	объёмная скорость подачи сырья (liquid hourly space velocity, ч ⁻¹)
MAS ЯМР	метод записи спектров ядерного магнитного резонанса (ЯМР) с вращением образца под магическим углом (MAS – magic-angle spinning)
MP	метилпальмитат (C ₁₅ H ₃₁ COOCH ₃)
NH ₃ -ТПД	температурно-программируемая десорбция аммиака
P _{H₂}	давление водорода (МПа)
РА	пальмитиновая кислота (C ₁₅ H ₃₁ COOH)
PD	<i>n</i> -пентадекан (C ₁₅ H ₃₂)
PP	пальмитилпальмитат (C ₁₅ H ₃₁ COOC ₁₆ H ₃₃)
R	радикал (например CH ₃ или C ₂ H ₅)
S _{БЭТ}	удельная площадь поверхности, определённая методом БЭТ (м ² /г)
t _в	длительность восстановления (ч)
t _{рев}	длительность ревосстановления (ч)
T	температура реакции (°C)
T _в	температура восстановления (°C)
T _п	температура прокаливания (°C)
T _{рев}	температура ревосстановления (°C)
T _ф	температура фосфидирования (°C)
TOF	частота оборотов реакции (turnover frequency, ч ⁻¹)
V _{cat}	объём катализатора (мл)
V _Σ	общий удельный объём пор (см ³ /г)

XAS	рентгеновская абсорбционная спектроскопия (X-ray absorption spectroscopy)
A	активность (моль/(ч·моль $_{Ni}$))
$C_{C_{15}H_{30}}$	концентрация пентадеценов на выходе из реактора (моль/л)
$C_{C_{15}H_{32}}$	концентрация n -пентадекана на выходе из реактора (моль/л)
$C_{C_{16}H_{32}}$	концентрация гексадеценов на выходе из реактора (моль/л)
$C_{C_{16}H_{34}}$	концентрация n -гексадекана на выходе из реактора (моль/л)
C_i	концентрация i -го соединения на выходе из реактора (моль/л)
C_{MPin}	концентрация метилпальмитата в исходном сырье (моль/л)
C_{MPout}	концентрация метилпальмитата на выходе из реактора (моль/л)
C_{Oin}	концентрация кислорода в исходном сырье (моль/л)
C_{Oout}	концентрация кислорода на выходе из реактора (моль/л)
D	размер частиц по данным ПЭМ ($D_{ПЭМ}$) или РФА ($D_{ОКР}$)
F	молярная скорость подачи метилпальмитата (моль/ч)
m_{cat}	масса катализатора (г)
\tilde{n}	средняя плотность металлических центров на поверхности ($Ni_2P - 1.01 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, $Ni_{12}P_5 - 1.21 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, $Ni - 4.03 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$)
X_{MP}	конверсия метилпальмитата (%)
X_O	конверсия кислородсодержащих соединений (%)
Y_i	выход i -го соединения (%)
ω	содержание активной фазы (фосфида никеля или металлического никеля для Ni/SiO_2) в катализаторе (г/г-кат)
ω_{Ni}	содержание Ni в катализаторе (моль/г)
ρ	плотность активной фазы ($Ni_2P - 7.09 \text{ г/см}^3$, $Ni_{12}P_5 - 7.09 \text{ г/см}^3$, $Ni - 8.90 \text{ г/см}^3$)

Список литературы

1. *Furimsky, E.* Hydroprocessing challenges in biofuels production / E. Furimsky // *Catalysis Today*. — 2013. — Vol. 217. — P. 13–56.
2. *Melero, J. A.* Biomass as renewable feedstock in standard refinery units. Feasibility, opportunities and challenges / J. A. Melero, J. Iglesias, A. Garcia // *Energy Environ. Sci.* — 2012. — Vol. 5, issue 6. — P. 7393–7420.
3. *Biobased Fats (Lipids) and Oils from Biomass as a Source of Bioenergy / C. J. Forde [et al.] // Bioenergy Research: Advances and Applications.* — 2014. — Chap. 12. P. 185–201.
4. Получение моторных топлив из непищевых растительных масел и жиров / А. С. Беренблум [и др.] // *Нефтехимия*. — 2010. — Т. 50, № 4. — С. 317–323.
5. *Baskar, C.* Biomass conversion: The interface of biotechnology, chemistry and materials science / C. Baskar, S. Baskar, R. S. Dhillon. — Springer Science & Business Media, 2012.
6. *Arun, N.* Green diesel synthesis by hydrodeoxygenation of bio-based feedstocks: Strategies for catalyst design and development / N. Arun, R. V. Sharma, A. K. Dalai // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. — 2015. — Vol. 48. — P. 240–255.
7. Catalytic hydrodeoxygenation of triglycerides: An approach to clean diesel fuel production / M. Ameen [et al.] // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. — 2017. — Vol. 80. — P. 1072–1088.
8. Heterogeneous Catalytic Deoxygenation of Stearic Acid for Production of Biodiesel / M. Snåre [et al.] // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. — 2006. — Vol. 45, no. 16. — P. 5708–5715.
9. Catalytic Deoxygenation of Fatty Acids and Their Derivatives / P. Mäki-Arvela [et al.] // *Energy & Fuels*. — 2007. — Vol. 21, no. 1. — P. 30–41.
10. Catalytic deoxygenation of unsaturated renewable feedstocks for production of diesel fuel hydrocarbons / M. Snåre [et al.] // *Fuel*. — 2008. — Vol. 87, no. 6. — P. 933–945.

11. *Immer, J. G.* Catalytic reaction pathways in liquid-phase deoxygenation of C18 free fatty acids / J. G. Immer, M. J. Kelly, H. H. Lamb // *Applied Catalysis A: General*. — 2010. — Vol. 375, no. 1. — P. 134–139.
12. *Bart, J. C. J.* Transesterification processes for biodiesel production from oils and fats / J. C. J. Bart, N. Palmeri, S. Cavallaro // *Biodiesel Science and Technology*. — Cambridge : Elsevier, 2010. — Chap. 7. P. 285–321.
13. *Huber, G. W.* Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering / G. W. Huber, S. Iborra, A. Corma // *Chemical Reviews*. — 2006. — Vol. 106, no. 9. — P. 4044–4098.
14. *Bart, J. C. J.* Biodiesel catalysts / J. C. J. Bart, N. Palmeri, S. Cavallaro // *Biodiesel Science and Technology*. — Cambridge : Elsevier, 2010. — Chap. 8. P. 322–385.
15. *Knothe, G.* Biodiesel and renewable diesel: A comparison / G. Knothe // *Progress in Energy and Combustion Science*. — 2010. — Vol. 36, no. 3. — P. 364–373.
16. Reaction Pathways for the Deoxygenation of Vegetable Oils and Related Model Compounds / R. W. Gosselink [et al.] // *ChemSusChem*. — 2013. — Vol. 6, no. 9. — P. 1576–1594.
17. Neste Renewable Diesel Handbook. — Espoo, 05.2016. — URL: https://www.neste.com/sites/default/files/attachments/neste%5C_renewable%5C_diesel%5C_handbook.pdf.
18. Green diesel production by hydrotreating renewable feedstocks / T. N. Kalnes [et al.]. — 2011. — URL: <https://www.honeywell-uop.cn/wp-content/uploads/2011/01/UOP-Hydrotreating-Green-Diesel-Tech-Paper.pdf>.
19. Sustainability Report 2013 / A. Ramos Tripodi [et al.]. — Rio de Janeiro, 2013.
20. CARB LCFS Tier 2 Fuel Pathway Report Corn Oil Renewable Diesel. — 2016. — URL: <https://www.arb.ca.gov/fuels/lcfs/fuelpathways/comments/tier2/dgd-dco-rd-rpt-030917.pdf>.
21. *Kharina, A.* Alternative jet fuels: Case study of commercial-scale deployment / A. Kharina, N. Pavlenko. — 2017. — URL: http://www.theicct.org/sites/default/files/publications/United-LAX-Case-Study%5C_ICCT-Working-Paper_23102017_vF.pdf.

22. *Anthonykutty, J. M.* Hydrotreating of tall oils on a sulfided NiMo catalyst for the production of base-chemicals in steam crackers : PhD thesis. — Espoo : VTT Technical Research Centre of Finland Ltd, 2015.
23. *Pesonen, J.* More with BioFore. Introducing Lappeenranta biorefinery / J. Pesonen. — 2015. — URL: http://www.upmbiofuels.com/Documents/pdf/UPM%5C%20JP%5C_esitys%5C_05032015.pdf.
24. *Egeberg, R. G.* Novel hydrotreating technology for production of green diesel / R. G. Egeberg, N. H. Michaelsen, L. Skyum. — 2009. — URL: https://www.topsoe.com/sites/default/files/novel%5C_hydrotreating%5C_technology%5C_for%5C_production%5C_of%5C_green%5C_diesel.ashx%5C_.pdf.
25. *Vásquez, M. C.* Hydrotreatment of vegetable oils: A review of the technologies and its developments for jet biofuel production / M. C. Vásquez, E. E. Silva, E. F. Castillo // Biomass and Bioenergy. — 2017. — Vol. 105, Supplement C. — P. 197–206.
26. *Kubička, D.* Chapter Three - Hydrotreating of Triglyceride-Based Feedstocks in Refineries / D. Kubička, V. Tukač // Chemical Engineering for Renewables Conversion. Vol. 42 / ed. by D. Y. Murzin. — Academic Press, 2013. — P. 141–194. — (Advances in Chemical Engineering).
27. Hydroprocessing of Bio-Oils and Oxygenates to Hydrocarbons. Understanding the Reaction Routes / B. Donniss [et al.] // Topics in Catalysis. — 2009. — Vol. 52, no. 3. — P. 229–240.
28. *Warner, J. C.* Green chemistry / J. C. Warner, A. S. Cannon, K. M. Dye // Environmental Impact Assessment Review. — 2004. — Vol. 24, no. 7/8. — P. 775–799. — Environment and Health: new answers, new questions.
29. Hydrocarbons production through hydrotreating of methyl esters over Ni and Co supported on SBA-15 and Al-SBA-15 / C. Ochoa-Hernández [et al.] // Catalysis Today. — 2013. — Vol. 210. — P. 81–88.
30. Decarboxylation of fatty acids over Pd supported on mesoporous carbon / I. Simakova [et al.] // Catalysis Today. — 2010. — Vol. 150, no. 1. — P. 28–31. — Carbon for Catalysis: CarboCat-III Symposium, Berlin, Germany, 2008.

31. Influence of Hydrogen in Catalytic Deoxygenation of Fatty Acids and Their Derivatives over Pd/C / B. Rozmysowicz [et al.] // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. — 2012. — Vol. 51, no. 26. — P. 8922–8927.
32. Catalytic Deoxygenation of Methyl-Octanoate and Methyl-Stearate on Pt/Al₂O₃ / P. T. Do [et al.] // *Catalysis Letters*. — 2009. — Vol. 130, no. 1/2. — P. 9–18.
33. Hydrocarbons for diesel fuel via decarboxylation of vegetable oils / I. Kubičková [et al.] // *Catalysis Today*. — 2005. — Vol. 106, no. 1–4. — P. 197–200.
34. Highly selective and efficient catalytic conversion of ethyl stearate into liquid hydrocarbons over a Ru/TiO₂ catalyst under mild conditions / L. He [et al.] // *Catalysis Science & Technology*. — 2012. — Vol. 2, no. 7. — P. 1328–1331.
35. *Kubička, D.* Deoxygenation of vegetable oils over sulfided Ni, Mo and NiMo catalysts / D. Kubička, L. Kaluža // *Applied Catalysis A: General*. — 2010. — Vol. 372, no. 2. — P. 199–208.
36. *Kubička, D.* Deactivation of HDS catalysts in deoxygenation of vegetable oils / D. Kubička, J. Horáček // *Applied Catalysis A: General*. — 2011. — Vol. 394, no. 1/2. — P. 9–17.
37. Development of new catalytic systems for upgraded bio-fuels production from bio-crude-oil and biodiesel / V. A. Yakovlev [et al.] // *Catalysis Today*. — 2009. — Vol. 144, no. 3/4. — P. 362–366.
38. *Song, W.* Importance of size and distribution of Ni nanoparticles for the hydrodeoxygenation of microalgae oil / W. Song, C. Zhao, J. A. Lercher // *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*. — 2013. — Vol. 19, no. 30. — P. 9833–9842.
39. Hydrodeoxygenation of Methyl Palmitate over Supported Ni Catalysts for Diesel-like Fuel Production / H. Zuo [et al.] // *Energy & Fuels*. — 2012. — Vol. 26, no. 6. — P. 3747–3755.
40. *Sousa, L. A.* Hydrotreatment of sunflower oil using supported molybdenum carbide / L. A. Sousa, J. L. Zotin, V. T. da Silva // *Applied Catalysis A: General*. — 2012. — Vol. 449. — P. 105–111.

41. Support effects on hydrotreating of soybean oil over NiMo carbide catalyst / H. Wang [et al.] // *Fuel*. — 2013. — Vol. 111. — P. 81–87.
42. Hydrodeoxygenation of methyl stearate as a model compound over Mo₂C supported on mesoporous carbon / M. Lu [et al.] // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. — 2015. — June. — Vol. 115, no. 1. — P. 251–262.
43. Nickel molybdenum carbides: Synthesis, characterization, and catalytic activity in hydrodeoxygenation of anisole and ethyl caprate / A. A. Smirnov [et al.] // *Journal of Catalysis*. — 2017. — Vol. 354. — P. 61–77.
44. Hydrodeoxygenation of oleic acid and canola oil over alumina-supported metal nitrides / J. Monnier [et al.] // *Applied Catalysis A: General*. — 2010. — Vol. 382, no. 2. — P. 176–180.
45. Hydrodeoxygenation of guaiacol over carbon-supported molybdenum nitride catalysts: Effects of nitriding methods and support properties / I. T. Ghampson [et al.] // *Applied Catalysis A: General*. — 2012. — Vol. 439/440. — P. 111–124.
46. Ni₂P/SBA-15 As a Hydrodeoxygenation Catalyst with Enhanced Selectivity for the Conversion of Methyl Oleate Into *n*-Octadecane / Y. Yang [et al.] // *ACS Catalysis*. — 2012. — Vol. 2, no. 4. — P. 592–598.
47. Deoxygenation of methyl laurate as a model compound to hydrocarbons on transition metal phosphide catalysts / J. Chen [et al.] // *Applied Catalysis B: Environmental*. — 2014. — Vol. 144. — P. 870–884.
48. *Bussell, M. E.* New methods for the preparation of nanoscale nickel phosphide catalysts for heteroatom removal reactions / M. E. Bussell // *React. Chem. Eng.* — 2017. — Vol. 2, issue 5. — P. 628–635.
49. *Sweeny, N. P.* Dinickel Phosphide as a Heterogeneous Catalyst for the Vapor Phase Reduction of Nitrobenzene with Hydrogen to Aniline and Water / N. P. Sweeny, C. S. Rohrer, O. W. Brown // *Journal of the American Chemical Society*. — 1958. — Vol. 80, no. 4. — P. 799–800.
50. *Rohrer, C. S.* The catalytic activity of reduced nickel tungstate / C. S. Rohrer, J. Rooley, O. W. Brown // *The Journal of Physical Chemistry*. — 1951. — Vol. 55. — P. 211–214.

51. *Rohrer, C. S.* The catalytic activity of some reduced vanadate salts / C. S. Rohrer, R. C. Christena, O. W. Brown // *The Journal of Physical Chemistry*. — 1952. — Vol. 56, no. 5. — P. 662–664.
52. *Rooley, J.* The catalytic activity of reduced nickel molybdate and reduced nickel chromate / J. Rooley, C. S. Rohrer, O. W. Brown // *The Journal of Physical Chemistry*. — 1952. — Vol. 56, no. 9. — P. 1082–1084.
53. *Muetterties, E. L.* Catalytic properties of metal phosphides. Qualitative assay of catalytic properties. I. / E. L. Muetterties, J. C. Sauer // *Journal of the American Chemical Society*. — 1974. — Vol. 96, no. 11. — P. 3410–3415.
54. *Nozaki, F.* Chemical composition of the catalyst prepared by reduction of nickel orthophosphate in hydrogen and catalytic activity for partial hydrogenation of 1,3-butadiene / F. Nozaki, R. Adachi // *Journal of Catalysis*. — 1975. — Vol. 40. — P. 166–172.
55. *Nozaki, F.* Activity of Ni-P catalyst for the dehydrogenation of methylcyclohexan / F. Nozaki, T. Sekura, M. Kawai // *Chemistry Letters*. — 1976. — P. 967–970.
56. *Nozaki, F.* Promoting effect of oxygen for hydrogenation of butadiene over Ni₂P catalyst / F. Nozaki, T. Kitoh, T. Sodesawa // *Journal of Catalysis*. — 1980. — Vol. 62. — P. 286–293.
57. *Nozaki, F.* Hydrogenation activity of metal phosphides and promoting effect of oxygen / F. Nozaki, M. Tokumi // *Journal of Catalysis*. — 1983. — Vol. 79. — P. 207–210.
58. *Robinson, W. R. A. M.* Phosphorus Promotion of Ni(Co)-Containing Mo-Free Catalysts in Quinoline Hydrodenitrogenation / W. R. A. M. Robinson, J. N. M. van Gestel, T. I. Korányi // *Journal of Catalysis*. — 1996. — Vol. 161, no. 2. — P. 539–550.
59. Transition metal phosphides: novel hydrodenitrogenation catalysts / V. Zuzaniuk [et al.] // *Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts. Proceedings of the 8th International Symposium, Louvain-la-Neuve, Belgium 9-12, 2002*. Vol. 143 / ed. by E. Gaigneaux [et al.]. — Elsevier, 2000. — P. 247–255. — (Studies in Surface Science and Catalysis).

60. *Stinner, C.* Formation, Structure, and HDN Activity of Unsupported Molybdenum Phosphide / C. Stinner // *Journal of Catalysis*. — 2000. — Vol. 191, no. 2. — P. 438–444.
61. *Clark, P.* Synthesis and Activity of a New Catalyst for Hydroprocessing: Tungsten Phosphide / P. Clark, W. Li, S. T. Oyama // *Journal of Catalysis*. — 2001. — Vol. 200, no. 1. — P. 140–147.
62. Synthesis, Characterization, and Hydrodesulfurization Properties of Silica-Supported Molybdenum Phosphide Catalysts / D. C. Phillips [et al.] // *Journal of Catalysis*. — 2002. — Vol. 207, no. 2. — P. 266–273.
63. Influence of Reduction Conditions on the Catalytic Activity of Ni₂P/SiO₂ for Gas-Phase Hydrodechlorination of Chlorobenzene / S. Zhou [et al.] // *Chinese Journal of Catalysis*. — 2007. — Vol. 28, no. 6. — P. 498–500.
64. Hydrodeoxygenation of guaiacol as model compound for pyrolysis oil on transition metal phosphide hydroprocessing catalysts / H. Y. Zhao [et al.] // *Applied Catalysis A: General*. — 2011. — Vol. 391, no. 1/2. — P. 305–310. — Recent Developments in Model Catalysis - Closing the Gap to Technical Applications Dedicated to Helmut Knözinger on the occasion of his 75th Birthday.
65. *Guo, T.* Promotion Effect of Steam Treatment on Activity of Ni₂P/SiO₂ for Hydrodechlorination of Chlorobenzene / T. Guo, J. Chen, K. Li // *Chinese Journal of Catalysis*. — 2012. — Vol. 33, no. 7/8. — P. 1080–1085.
66. Studies of the synthesis of transition metal phosphides and their activity in the hydrodeoxygenation of a biofuel model compound / P. Bui [et al.] // *Journal of Catalysis*. — 2012. — Vol. 294. — P. 184–198.
67. Stabilized Ni-based catalysts for bio-oil hydrotreatment: Reactivity studies using guaiacol / M. V. Bykova [et al.] // *Catalysis Today*. — 2014. — Vol. 220–222. — P. 21–31. — International Symposium on Advances in Hydroprocessing of Oil Fractions (ISAHOF 2013).
68. Nanostructured Nickel Phosphide as an Electrocatalyst for the Hydrogen Evolution Reaction / E. J. Popczun [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. — 2013. — Vol. 135, no. 25. — P. 9267–9270.

69. Strategies for developing transition metal phosphides as heterogeneous electrocatalysts for water splitting / Y. Wang [et al.] // *Nano Today*. — 2017. — Vol. 15, Supplement C. — P. 26–55.
70. Ni₂P as a Janus catalyst for water splitting: the oxygen evolution activity of Ni₂P nanoparticles / L.-A. Stern [et al.] // *Energy Environ. Sci.* — 2015. — Vol. 8, issue 8. — P. 2347–2351.
71. *Sawhill, S. J.* Thiophene hydrodesulfurization over supported nickel phosphide catalysts / S. J. Sawhill, D. C. Phillips, M. E. Bussell // *Journal of Catalysis*. — 2003. — Vol. 215, no. 2. — P. 208–219.
72. Thiophene hydrodesulfurization over nickel phosphide catalysts: effect of the precursor composition and support / S. J. Sawhill [et al.] // *Journal of Catalysis*. — 2005. — Vol. 231, no. 2. — P. 300–313.
73. *Oyama, S. T.* Novel catalysts for advanced hydroprocessing: transition metal phosphides / S. T. Oyama // *Journal of Catalysis*. — 2003. — Vol. 216, no. 1. — P. 343–352. — 40th Anniversary Commemorative Issue.
74. Transition metal phosphide hydroprocessing catalysts: A review / S. T. Oyama [et al.] // *Catalysis Today*. — 2009. — Vol. 143, no. 1/2. — P. 94–107. — International Symposium on Catalysis for Clean Energy and Sustainable Chemistry, on occasion of the 60th birthday of Prof. Jose L.G. Fierro.
75. *Prins, R.* Metal Phosphides: Preparation, Characterization and Catalytic Reactivity / R. Prins, M. E. Bussell // *Catalysis Letters*. — 2012. — Vol. 142, no. 12. — P. 1413–1436.
76. *Шаманаев, И. В.* Синтез и каталитические свойства фосфидов никеля, кобальта и молибдена в реакции гидродеоксигенации метилпальмитата / И. В. Шаманаев. — Новосибирск, 06.2014. — Дипломная работа.
77. *Ван Везер, Д. Р.* Фосфор и его соединения / Д. Р. Ван Везер. — Москва : Издательство иностранной литературы, 1962.
78. A Scanning Tunneling Microscopy Observation of ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R30° Reconstructed Ni₂P(0001) / K. Kinoshita [et al.] // *Japanese Journal of Applied Physics*. — 2008. — Vol. 47, 7S2. — P. 6088–6091.
79. *Corbridge, D. E. C.* Phosphorus: chemistry, biochemistry and technology / D. E. C. Corbridge. — CRC press, 2013.

80. JCPDS. International Centre for Diffraction Data. – Swarthmore, PA, USA, 1997.
81. Physical and Chemical Properties of MoP, Ni₂P, and MoNiP Hydrodesulfurization Catalysts: Time-Resolved X-ray Diffraction, Density Functional, and Hydrodesulfurization Activity Studies / J. A. Rodriguez [et al.] // The Journal of Physical Chemistry B. – 2003. – Vol. 107, no. 26. – P. 6276–6285.
82. Deoxygenation of Palmitic Acid on Unsupported Transition-Metal Phosphides / M. Peroni [et al.] // ACS Catalysis. – 2017. – Vol. 7, no. 9. – P. 6331–6341.
83. Liu, X. Hydrodechlorination of Chlorobenzene over Silica-Supported Nickel Phosphide Catalysts / X. Liu, J. Chen, J. Zhang // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2008. – Vol. 47, no. 15. – P. 5362–5368.
84. A novel method for preparing an active nickel phosphide catalyst for HDS of dibenzothiophene / J. A. Cecilia [et al.] // Journal of Catalysis. – 2009. – Vol. 263, no. 1. – P. 4–15.
85. Oyama, S. T. The active site of nickel phosphide catalysts for the hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT / S. T. Oyama, Y.-K. Lee // Journal of Catalysis. – 2008. – Vol. 258, no. 2. – P. 393–400.
86. Lee, Y.-K. Bifunctional nature of a SiO₂-supported Ni₂P catalyst for hydrotreating: EXAFS and FTIR studies / Y.-K. Lee, S. T. Oyama // Journal of Catalysis. – 2006. – Vol. 239, no. 2. – P. 376–389.
87. Abu, I. I. The effect of cobalt addition to bulk MoP and Ni₂P catalysts for the hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene / I. I. Abu, K. J. Smith // Journal of Catalysis. – 2006. – Vol. 241, no. 2. – P. 356–366.
88. A Novel Route to the Preparation of Carbon Supported Nickel Phosphide Catalysts by a Microwave Heating Process / L. Ding [et al.] // Catalysis Letters. – 2010. – Apr. – Vol. 135, no. 3. – P. 305–311.
89. A facile approach to enhancing activity of Ni₂P/SiO₂ catalyst for hydrodechlorination of chlorobenzene: promoting effect of water and oxygen / J. Chen [et al.] // Catal. Sci. Technol. – 2015. – Vol. 5, issue 5. – P. 2670–2680.

90. Preparation and ^{31}P NMR Characterization of Nickel Phosphides on Silica / C. Stinner [et al.] // *Journal of Catalysis*. — 2002. — Vol. 208, no. 2. — P. 456–466.
91. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene over siliceous MCM-41-supported nickel phosphide catalysts / A. Wang [et al.] // *Journal of Catalysis*. — 2005. — Vol. 229, no. 2. — P. 314–321.
92. Gas-phase Hydrodechlorination of Chlorobenzene Over Silica-supported Ni_2P Catalysts Prepared Under Different Reduction Conditions / J. Chen [et al.] // *Catalysis Letters*. — 2008. — Apr. — Vol. 122, no. 1. — P. 167–175.
93. A study of the hydrodenitrogenation of propylamine over supported nickel phosphide catalysts using amorphous and nanostructured silica supports / C. A. Badari [et al.] // *Applied Catalysis B: Environmental*. — 2015. — Vol. 164, Supplement C. — P. 48–60.
94. Nature of active sites in Ni_2P hydrotreating catalysts as probed by iron substitution / H. Zhao [et al.] // *Applied Catalysis B: Environmental*. — 2015. — Vol. 164. — P. 204–216.
95. Catalytic hydrodenitrogenation of propionitrile over supported nickel phosphide catalysts as a model reaction for the transformation of pyrolysis oil obtained from animal by-products / C. A. Badari [et al.] // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. — 2015. — Jan. — Vol. 115, no. 1. — P. 217–230.
96. Hydroprocessing of soybean oil on nickel-phosphide supported catalysts / R. Zarchin [et al.] // *Fuel*. — 2015. — Vol. 139, Supplement C. — P. 684–691.
97. Ultradeep Hydrodesulfurization and Adsorptive Desulfurization of Diesel Fuel on Metal-Rich Nickel Phosphides / M. V. Landau [et al.] // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. — 2009. — Vol. 48, no. 11. — P. 5239–5249.
98. Kinetic studies of hydrodeoxygenation of 2-methyltetrahydrofuran on a $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ catalyst at medium pressure / A. Iino [et al.] // *Journal of Catalysis*. — 2014. — Vol. 311, Supplement C. — P. 17–27.

99. Kinetic and FTIR studies of 2-methyltetrahydrofuran hydrodeoxygenation on Ni₂P/SiO₂ / A. Cho [et al.] // *Journal of Catalysis*. — 2014. — Vol. 318, Supplement C. — P. 151–161.
100. Rake mechanism for the deoxygenation of ethanol over a supported Ni₂P/SiO₂ catalyst / D. Li [et al.] // *Journal of Catalysis*. — 2012. — Vol. 290, Supplement C. — P. 1–12.
101. *Li, K.* Hydrodeoxygenation of Anisole over Silica-Supported Ni₂P, MoP, and NiMoP Catalysts / K. Li, R. Wang, J. Chen // *Energy & Fuels*. — 2011. — Vol. 25, no. 3. — P. 854–863.
102. *Oyama, S. T.* Mechanism of Hydrodenitrogenation on Phosphides and Sulfides / S. T. Oyama, Y.-K. Lee // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2005. — Vol. 109, no. 6. — P. 2109–2119.
103. *Wang, X.* Synthesis, Characterization, and Hydrotreating Activity of Several Iron Group Transition Metal Phosphides / X. Wang, P. Clark, S. T. Oyama // *Journal of Catalysis*. — 2002. — Vol. 208, no. 2. — P. 321–331.
104. Effect of Phosphorus Content in Nickel Phosphide Catalysts Studied by XAFS and Other Techniques / S. T. Oyama [et al.] // *Journal of Catalysis*. — 2002. — Vol. 210, no. 1. — P. 207–217.
105. Bulk and γ -Al₂O₃-supported Ni₂P and MoP for hydrodeoxygenation of palmitic acid / M. Peroni [et al.] // *Applied Catalysis B: Environmental*. — 2016. — Vol. 180, Supplement C. — P. 301–311.
106. Simultaneous hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation on MoP/SiO₂ catalysts: Effect of catalyst preparation method / A. Infantes-Molina [et al.] // *Applied Catalysis B: Environmental*. — 2012. — Vol. 113/114. — P. 87–99. — Natural Gas Conversion Symposium (NGCS 9) Special Issue.
107. Alternative synthesis of bulk and supported nickel phosphide from the thermal decomposition of hypophosphites / Q. Guan [et al.] // *Journal of Catalysis*. — 2009. — Vol. 263, no. 1. — P. 1–3.
108. Dibenzothiophene hydrodesulfurization over cobalt phosphide catalysts prepared through a new synthetic approach: Effect of the support / J. A. Cecilia [et al.] // *Applied Catalysis B: Environmental*. — 2009. — Vol. 92, no. 1. — P. 100–113.

109. *Shi, G.* New synthesis method for nickel phosphide nanoparticles: solid phase reaction of nickel cations with hypophosphites / G. Shi, J. Shen // *J. Mater. Chem.* — 2009. — Vol. 19, issue 16. — P. 2295–2297.
110. *Shi, G.* Mesoporous carbon supported nickel phosphide catalysts prepared by solid phase reaction / G. Shi, J. Shen // *Catalysis Communications.* — 2009. — Vol. 10, no. 13. — P. 1693–1696.
111. Highly-active nickel phosphide hydrotreating catalysts prepared in situ using nickel hypophosphite precursors / A. I. d'Aquino [et al.] // *Journal of Catalysis.* — 2016. — Vol. 335, Supplement C. — P. 204–214.
112. *Yang, S.* New synthesis method for nickel phosphide hydrotreating catalysts / S. Yang, R. Prins // *Chem. Commun.* — 2005. — Issue 33. — P. 4178–4180.
113. *Yang, S.* A novel approach to synthesizing highly active Ni₂P/SiO₂ hydrotreating catalysts / S. Yang, C. Liang, R. Prins // *Journal of Catalysis.* — 2006. — Vol. 237, no. 1. — P. 118–130.
114. A new route to prepare supported nickel phosphide/silica–alumina hydrotreating catalysts from amorphous alloys / L. Song [et al.] // *Catalysis Today.* — 2007. — Vol. 125, no. 3/4. — P. 137–142. — Catalysts and Processes for Heavy Oil Upgrading.
115. A highly loaded and dispersed Ni₂P/SiO₂ catalyst for the hydrotreating reactions / Y. Zhao [et al.] // *Applied Catalysis B: Environmental.* — 2011. — Vol. 104, no. 3. — P. 229–233.
116. Ni₂P/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts prepared by separating the nickel compound and hypophosphite / D. Liu [et al.] // *Catalysis Today.* — 2017. — Vol. 292, Supplement C. — P. 133–142. — Special issue related to the 7th International Symposium on Molecular Aspects of Catalysis by Sulfides.
117. Bulk and Al₂O₃-supported Ni₂P HDS catalysts prepared by separating the nickel and hypophosphite sources / D. Liu [et al.] // *Catalysis Communications.* — 2016. — Vol. 77, Supplement C. — P. 13–17.

118. Highly active Ni₂P/SiO₂ catalysts phosphorized by triphenylphosphine in liquid phase for the hydrotreating reactions / J. Wang [et al.] // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2014. – Vol. 160/161, Supplement C. – P. 344–355.
119. Effect of supports on the supported Ni₂P catalysts prepared by the phosphidation using triphenylphosphine in liquid phase / J. Wang [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2015. – Vol. 275, Supplement C. – P. 89–101.
120. Effect of ZrO₂ in Ni₂P/ZrO₂-Al₂O₃ catalysts on hydrotreating reactions / J. Wang [et al.] // *RSC Adv*. – 2015. – Vol. 5, issue 91. – P. 74312–74319.
121. Wang, S. Novel preparation of highly dispersed Ni₂P embedded in carbon framework and its improved catalytic performance / S. Wang, K. Wang, X. Wang // *Applied Surface Science*. – 2016. – Vol. 386, Supplement C. – P. 442–450.
122. An in situ approach to preparing Ni₂P/SiO₂ catalyst under mild conditions and its performance for the deoxygenation of methyl laurate to hydrocarbons / J. Chen [et al.] // *Catal. Sci. Technol*. – 2016. – Vol. 6, issue 11. – P. 3938–3949.
123. Wang, J. Nickel Phosphide Nanoparticles with Hollow, Solid, and Amorphous Structures / J. Wang, A. C. Johnston-Peck, J. B. Tracy // *Chemistry of Materials*. – 2009. – Vol. 21, no. 19. – P. 4462–4467.
124. Chiang, R.-K. Formation of Hollow Ni₂P Nanoparticles Based on the Nanoscale Kirkendall Effect / R.-K. Chiang, R.-T. Chiang // *Inorganic Chemistry*. – 2007. – Vol. 46, no. 2. – P. 369–371.
125. Synthesis and Characterization of Discrete Nickel Phosphide Nanoparticles: Effect of Surface Ligation Chemistry on Catalytic Hydrodesulfurization of Thiophene / K. Senevirathne [et al.] // *Advanced Functional Materials*. – 2007. – Vol. 17, no. 18. – P. 3933–3939.
126. Cho, K.-S. A new synthesis of highly active Ni₂P/Al₂O₃ catalyst by liquid phase phosphidation for deep hydrodesulfurization / K.-S. Cho, H.-R. Seo, Y.-K. Lee // *Catalysis Communications*. – 2011. – Vol. 12, no. 6. – P. 470–474.

127. A solution-phase synthesis of supported Ni₂P catalysts with high activity for hydrodesulfurization of dibenzothiophene / H. Song [et al.] // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2014. – Vol. 385, Supplement C. – P. 149–159.
128. Synthesis of a Ni₂P catalyst supported on anatase–TiO₂ whiskers with high hydrodesulfurization activity, based on triphenylphosphine / H. Song [et al.] // *Catalysis Communications*. – 2014. – Vol. 43, Supplement C. – P. 151–154.
129. The Synthesis of Metal Phosphides: Reduction of Oxide Precursors in a Hydrogen Plasma / A. Wang [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2008. – Vol. 47, no. 32. – P. 6052–6054.
130. Synthesis of transition-metal phosphides from oxidic precursors by reduction in hydrogen plasma / J. Guan [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2009. – Vol. 182, no. 6. – P. 1550–1555.
131. A novel approach to the synthesis of unsupported nickel phosphide catalysts using nickel thiophosphate as precursor / H. Loboué [et al.] // *Catalysis Today*. – 2008. – Vol. 130, no. 1. – P. 63–68. – New developments in sulfide catalysis: Linking industrial needs to fundamental challenges. Proceedings of the 4th International Symposium on Molecular Aspects of Catalysis by Sulfides (MACS-IV).
132. A New Way to Prepare Nanocrystalline Dinickel Phosphide / X. F. Qian [et al.] // *Materials Research Bulletin*. – 1998. – Vol. 33, no. 5. – P. 669–672.
133. Influence of the Ni/P ratio and metal loading on the performance of Ni_xP_y/SBA-15 catalysts for the hydrodeoxygenation of methyl oleate / Y. Yang [et al.] // *Fuel*. – 2015. – Vol. 144, Supplement C. – P. 60–70.
134. Yang, Y. Deoxygenation of Methyl Laurate as a Model Compound to Hydrocarbons on Ni₂P/SiO₂, Ni₂P/MCM-41, and Ni₂P/SBA-15 Catalysts with Different Dispersions / Y. Yang, J. Chen, H. Shi // *Energy & Fuels*. – 2013. – Vol. 27, no. 6. – P. 3400–3409.
135. Xue, Y. Synthesis of bulk and supported nickel phosphide using microwave radiation for hydrodeoxygenation of methyl palmitate / Y. Xue, Q. Guan, W. Li // *RSC Adv*. – 2015. – Vol. 5, issue 66. – P. 53623–53628.

136. Guan, Q. Catalytic performance and deoxygenation path of methyl palmitate on Ni₂P/SiO₂ synthesized using the thermal decomposition of nickel hypophosphite / Q. Guan, F. Han, W. Li // RSC Adv. — 2016. — Vol. 6, issue 37. — P. 31308–31315.
137. Metal phosphide catalysts for the hydrotreatment of non-edible vegetable oils / M. C. Alvarez-Galvan [et al.] // Catalysis Today. — 2018. — Vol. 302. — P. 242–249. — Selected Contributions to the Symposium on Catalysts & Catalytic Technologies for Conversion of Biomass & Its Derivatives (252nd ACS Meeting and Exposition, Philadelphia, PA).
138. Catalytic deoxygenation of methyl laurate as a model compound to hydrocarbons on nickel phosphide catalysts: Remarkable support effect / H. Shi [et al.] // Fuel Processing Technology. — 2014. — Vol. 118. — P. 161–170.
139. Regulating product distribution in deoxygenation of methyl laurate on silica-supported Ni–Mo phosphides: Effect of Ni/Mo ratio / J. Chen [et al.] // Fuel. — 2014. — Vol. 129. — P. 1–10.
140. Hydrodeoxygenation of methyl palmitate over MCM-41 supported nickel phosphide catalysts / Q. Guan [et al.] // Catalysis Today. — 2016. — Vol. 259, Part 2. — P. 467–473. — Catalytic Science and Technology in Sustainable Energy.
141. Deoxygenation of methyl laurate to hydrocarbons on silica-supported Ni–Mo phosphides: Effect of calcination temperatures of precursor / Z. Pan [et al.] // Journal of Energy Chemistry. — 2015. — Vol. 24, no. 1. — P. 77–86.
142. Effect of a second metal (Co, Fe, Mo and W) on performance of Ni₂P/SiO₂ for hydrodeoxygenation of methyl laurate / Z. Pan [et al.] // Journal of Energy Chemistry. — 2016. — Vol. 25, no. 3. — P. 418–426.
143. Production of high-grade diesel from palmitic acid over activated carbon-supported nickel phosphide catalysts / H. Xin [et al.] // Applied Catalysis B: Environmental. — 2016. — Vol. 187, Supplement C. — P. 375–385.
144. Zhang, Z. Effects of P/Ni ratio and Ni content on performance of γ -Al₂O₃-supported nickel phosphides for deoxygenation of methyl laurate to hydrocarbons / Z. Zhang, M. Tang, J. Chen // Applied Surface Science. — 2016. — Vol. 360, Part A. — P. 353–364.

145. Hydroconversion of Methyl Laurate as a Model Compound to Hydrocarbons on Bifunctional Ni₂P/SAPO-11: Simultaneous Comparison with the Performance of Ni/SAPO-11 / S. Zhao [et al.] // *Energy & Fuels*. – 2014. – Vol. 28, no. 11. – P. 7122–7132.
146. *Han, F.* Deoxygenation of methyl palmitate over SiO₂-supported nickel phosphide catalysts: effects of pressure and kinetic investigation / F. Han, Q. Guan, W. Li // *RSC Adv.* – 2015. – Vol. 5, issue 130. – P. 107533–107539.
147. *Şenol, O. İ.* Hydrodeoxygenation of methyl esters on sulphided NiMo/ γ -Al₂O₃ and CoMo/ γ -Al₂O₃ catalysts / O. İ. Şenol, T.-R. Viljava, A. O. I. Krause // *Catalysis Today*. – 2005. – Vol. 100, no. 3. – P. 331–335. – Catalysis for a Sustainable Future, 11th Nordic Symposium on Catalysis.
148. Reactions of methyl heptanoate hydrodeoxygenation on sulphided catalysts / O. İ. Şenol [et al.] // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2007. – Vol. 268, no. 1. – P. 1–8.
149. *Coumans, A. E.* A model compound (methyl oleate, oleic acid, triolein) study of triglycerides hydrodeoxygenation over alumina-supported NiMo sulfide / A. E. Coumans, E. J. M. Hensen // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2017. – Vol. 201, Supplement C. – P. 290–301.
150. Deoxygenation mechanisms on Ni-promoted MoS₂ bulk catalysts: A combined experimental and theoretical study / M. R. de Brimont [et al.] // *Journal of Catalysis*. – 2012. – Vol. 286, Supplement C. – P. 153–164.
151. Hydrogenolysis of methyl heptanoate over Co based catalysts: Mediation of support property on activity and product distribution / Q. Liu [et al.] // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2014. – Vol. 147, Supplement C. – P. 236–245.
152. High quality diesel-range alkanes production via a single-step hydrotreatment of vegetable oil over Ni/zeolite catalyst / C. Wang [et al.] // *Catalysis Today*. – 2014. – Vol. 234, Supplement C. – P. 153–160. – Special Issue of the 2nd International Congress on Catalysis for Biorefineries (CatBior 2013).

153. Influence of Mo on catalytic activity of Ni-based catalysts in hydrodeoxygenation of esters / R. G. Kukushkin [et al.] // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2015. – Vol. 163, Supplement C. – P. 531–538.
154. *Chen, J.* Hydrodeoxygenation of biodiesel-related fatty acid methyl esters to diesel-range alkanes over zeolite-supported ruthenium catalysts / J. Chen, Q. Xu // *Catal. Sci. Technol.* – 2016. – Vol. 6, issue 19. – P. 7239–7251.
155. Effect of precursor on the catalytic properties of Ni₂P/SiO₂ in methyl palmitate hydrodeoxygenation / I. V. Shamanaev [et al.] // *RSC Adv.* – 2016. – Vol. 6, issue 36. – P. 30372–30383.
156. Hydrodeoxygenation of methyl palmitate over sulfided Mo/Al₂O₃, CoMo/Al₂O₃ and NiMo/Al₂O₃ catalysts / I. V. Deliy [et al.] // *RSC Adv.* – 2014. – Vol. 4, issue 5. – P. 2242–2250.
157. Carbon–Carbon Bond Scission Pathways in the Deoxygenation of Fatty Acids on Transition-Metal Sulfides / M. F. Wagenhofer [et al.] // *ACS Catalysis*. – 2017. – Vol. 7, no. 2. – P. 1068–1076.
158. *Bie, Y.* Hydrodeoxygenation of Methyl Heptanoate over Rh/ZrO₂ Catalyst as a Model Reaction for Biofuel Production: Kinetic Modeling Based On Reaction Mechanism / Y. Bie, J. M. Kanervo, J. Lehtonen // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2015. – Vol. 54, no. 48. – P. 11986–11996.
159. *Bie, Y.* Hydrodeoxygenation (HDO) of methyl palmitate over bifunctional Rh/ZrO₂ catalyst: Insights into reaction mechanism via kinetic modeling / Y. Bie, J. Lehtonen, J. Kanervo // *Applied Catalysis A: General*. – 2016. – Vol. 526, Supplement C. – P. 183–190.
160. Hydroprocessing of waste cooking oil over a dispersed nano catalyst: Kinetics study and temperature effect / H. Zhang [et al.] // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2014. – Vol. 150, Supplement C. – P. 238–248.
161. Kinetics of hydrodeoxygenation of stearic acid using supported nickel catalysts: Effects of supports / P. Kumar [et al.] // *Applied Catalysis A: General*. – 2014. – Vol. 471, Supplement C. – P. 28–38.

162. Kinetics of the hydrotreatment of rapeseed oil fatty acid triglycerides under mild conditions / S. A. Selishcheva [et al.] // *Catalysis in Industry*. — 2014. — Jan. — Vol. 6, no. 1. — P. 60–66.
163. Influence of reaction conditions and kinetic analysis of the selective hydrogenation of oleic acid toward fatty alcohols on Ru-Sn-B/Al₂O₃ in the flow reactor / V. O. Rodina [et al.] // *Applied Catalysis B: Environmental*. — 2017. — Vol. 209, Supplement C. — P. 611–620.
164. Production of diesel fuel from renewable feeds: Kinetics of ethyl stearate decarboxylation / M. Snåre [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. — 2007. — Vol. 134, no. 1. — P. 29–34. — Proceedings of the XVII International Conference on Chemical Reactors CHEMREACTOR-17 and Post-Symposium "Catalytic Processing of Renewable Sources: Fuel, Energy, Chemicals".
165. *Uvarov, V.* Metrological characterization of X-ray diffraction methods for determination of crystallite size in nano-scale materials / V. Uvarov, I. Popov // *Materials Characterization*. — 2007. — Vol. 58, no. 10. — P. 883–891.
166. *Dietz, W. A.* Response Factors for Gas Chromatographic Analyses / W. A. Dietz // *Journal Of Gas Chromatography*. — 1967. — Vol. 5, no. 2. — P. 68–71.
167. *Grob, R. L.* Modern practice of gas chromatography / R. L. Grob, E. F. Barry. — John Wiley & Sons, 2004.
168. *Wu, S.-K.* Atmospheric Hydrodeoxygenation of Guaiacol over Nickel Phosphide Catalysts: Effect of Phosphorus Composition / S.-K. Wu, P.-C. Lai, Y.-C. Lin // *Catalysis Letters*. — 2014. — May. — Vol. 144, no. 5. — P. 878–889.
169. Deactivation of Ni₂P/SiO₂ catalyst in hydrodechlorination of chlorobenzene / J. Chen [et al.] // *Applied Surface Science*. — 2014. — Vol. 320. — P. 643–652.
170. Quick X-ray Absorption Fine Structure Studies on the Activation Process of Ni₂P Supported on K-USY / K. K. Bando [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2011. — Vol. 115, no. 15. — P. 7466–7471.

171. Study of Ni-Mo- γ -Al₂O₃ Catalysts by X-ray Photoelectron and Raman Spectroscopy. Comparison with Co-Mo- γ -Al₂O₃ Catalysts / P. Dufresne [et al.] // The Journal of Physical Chemistry. — 1981. — Vol. 85, no. 16. — P. 2344–2351.
172. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / М. П. Сих [и др.] ; под ред. Д. Бриггс, М. П. Сих. — Москва : Мир, 1987. — 600 с.
173. *Korányi, T. I.* Support and pretreatment effects on the hydrotreating activity of SBA-15 and CMK-5 supported nickel phosphide catalysts / T. I. Korányi, Z. Vít, J. B. Nagy // Catalysis Today. — 2008. — Vol. 130, no. 1. — P. 80–85. — New developments in sulfide catalysis: Linking industrial needs to fundamental challenges.
174. Solid Phosphoric Acid Catalyst: A Multinuclear NMR and Theoretical Study / T. R. Krawietz [et al.] // Journal of the American Chemical Society. — 1998. — Vol. 120, no. 33. — P. 8502–8511.
175. *Eichele, K.* ³¹P NMR Study of Powder and Single-Crystal Samples of Ammonium Dihydrogen Phosphate: Effect of Homonuclear Dipolar Coupling / K. Eichele, R. E. Wasylshen // The Journal of Physical Chemistry. — 1994. — Vol. 98, no. 12. — P. 3108–3113.
176. Influence of the silica support on the activity of Ni and Ni₂P based catalysts in the hydrodechlorination of chlorobenzene. Study of factors governing catalyst deactivation / J. Cecilia [et al.] // Journal of Molecular Catalysis A-Chemical. — 2013. — Vol. 368. — P. 78–87.
177. Влияние условий приготовления на физико-химические и каталитические свойства системы Ni₂P/SiO₂ / И. В. Шаманаев [и др.] // Изв. Акад. Наук. Сер. Хим. — 2015. — Т. 64, № 10. — С. 2361–2370.
178. Oxygen-removal of dibenzofuran as a model compound in biomass derived bio-oil on nickel phosphide catalysts: Role of phosphorus / J. A. Cecilia [et al.] // Applied Catalysis B: Environmental. — 2013. — Vol. 136/137. — P. 140–149.

179. Direct Correlation between the ^{31}P MAS NMR Response and the Electronic Structure of Some Transition Metal Phosphides / E. Bekaert [et al.] // The Journal of Physical Chemistry C. — 2008. — Vol. 112, no. 51. — P. 20481–20490.
180. Hydrodechlorination of Chlorobenzene Over $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ Catalysts: Influence of Ni_2P Loading / J. Chen [et al.] // Catalysis Letters. — 2009. — Oct. — Vol. 133, no. 3. — P. 346.
181. *Berteau, P.* Modified Aluminas: Relationship between activity in 1-butanol dehydration and acidity measured by NH_3 TPD / P. Berteau, B. Delmon // Catalysis Today. — 1989. — Vol. 5, no. 2. — P. 121–137.
182. *Richardson, J. T.* X-ray diffraction study of nickel oxide reduction by hydrogen / J. T. Richardson, R. Scates, M. V. Twigg // Applied Catalysis A: General. — 2003. — Vol. 246, no. 1. — P. 137–150.
183. *Zhang, L.* Studies of surface NiO species in NiO/SiO_2 catalysts using temperature-programmed reduction and X-ray diffraction / L. Zhang, J. Lin, Y. Chen // J. Chem. Soc., Faraday Trans. — 1992. — Vol. 88, issue 14. — P. 2075–2078.
184. In Situ XRD, XAS, and Magnetic Susceptibility Study of the Reduction of Ammonium Nickel Phosphate $\text{NiNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ into Nickel Phosphide / G. Berhault [et al.] // Inorganic Chemistry. — 2009. — Vol. 48, no. 7. — P. 2985–2992.
185. *Kim, H. N.* Atomic structure and dehydration mechanism of amorphous silica: Insights from ^{29}Si and ^1H solid-state MAS NMR study of SiO_2 nanoparticles / H. N. Kim, S. K. Lee // Geochimica et Cosmochimica Acta. — 2013. — Vol. 120. — P. 39–64.
186. Effect of Phosphorylation of Si-MCM-41 and Ti-Si-MCM-41 Mesoporous Molecular Sieves on Their Structure-Adsorption and Acid Properties / A. S. Kovalenko [et al.] // Theoretical and Experimental Chemistry. — 2002. — Nov. — Vol. 38, no. 6. — P. 381–387.
187. *Mikhailenko, S. D.* Electrical conductivity of boron orthophosphate in presence of water / S. D. Mikhailenko, J. Zaidi, S. Kaliaguine // J. Chem. Soc., Faraday Trans. — 1998. — Vol. 94, issue 11. — P. 1613–1618.

188. Hydroconversion of methyl laurate on bifunctional Ni₂P/AlMCM-41 catalyst prepared via in situ phosphorization using triphenylphosphine / S. Zhao [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2017. – Vol. 404, Supplement C. – P. 388–397.
189. The production of diesel-like hydrocarbons from palmitic acid over HZSM-22 supported nickel phosphide catalysts / Y. Liu [et al.] // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2015. – Vol. 174/175, Supplement C. – P. 504–514.
190. *Kandaramath, H. T.* CoFe/ γ -Al₂O₃ Catalyst for the Hydrotreatment of Fatty Acid Methyl Esters (FAME) / H. T. Kandaramath, Y. Zahira // *Chemistry Letters*. – 2015. – Vol. 44, no. 9. – P. 1237–1239.
191. *Laurent, E.* Study of the hydrodeoxygenation of carbonyl, carboxylic and guaiacyl groups over sulfided CoMo/ γ -Al₂O₃ and NiMo/ γ -Al₂O₃ catalyst: II. Influence of water, ammonia and hydrogen sulfide / E. Laurent, B. Delmon // *Applied Catalysis A: General*. – 1994. – Vol. 109, no. 1. – P. 97–115.
192. *Liu, X.* Essential elucidation for preparation of supported nickel phosphide upon nickel phosphate precursor / X. Liu, L. Xu, B. Zhang // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2014. – Vol. 212, Supplement C. – P. 13–22.
193. *Stinner, C.* Binary and Ternary Transition-Metal Phosphides as HDN Catalysts / C. Stinner, R. Prins, T. Weber // *Journal of Catalysis*. – 2001. – Vol. 202, no. 1. – P. 187–194.
194. *Kijeński, J.* Acidic sites on catalyst surfaces and their determination / J. Kijeński, A. Baiker // *Catalysis Today*. – 1989. – Vol. 5, no. 1. – P. 1–120.
195. *Turek, W.* Dehydration of isopropyl alcohol used as an indicator of the type and strength of catalyst acid centres / W. Turek, J. Haber, A. Krowiak // *Applied Surface Science*. – 2005. – Vol. 252, no. 3. – P. 823–827.
196. *Prins, R.* Hydrogen Spillover. Facts and Fiction / R. Prins // *Chemical Reviews*. – 2012. – Vol. 112, no. 5. – P. 2714–2738. – PMID: 22324402.

Приложение А

Схема каталитической установки

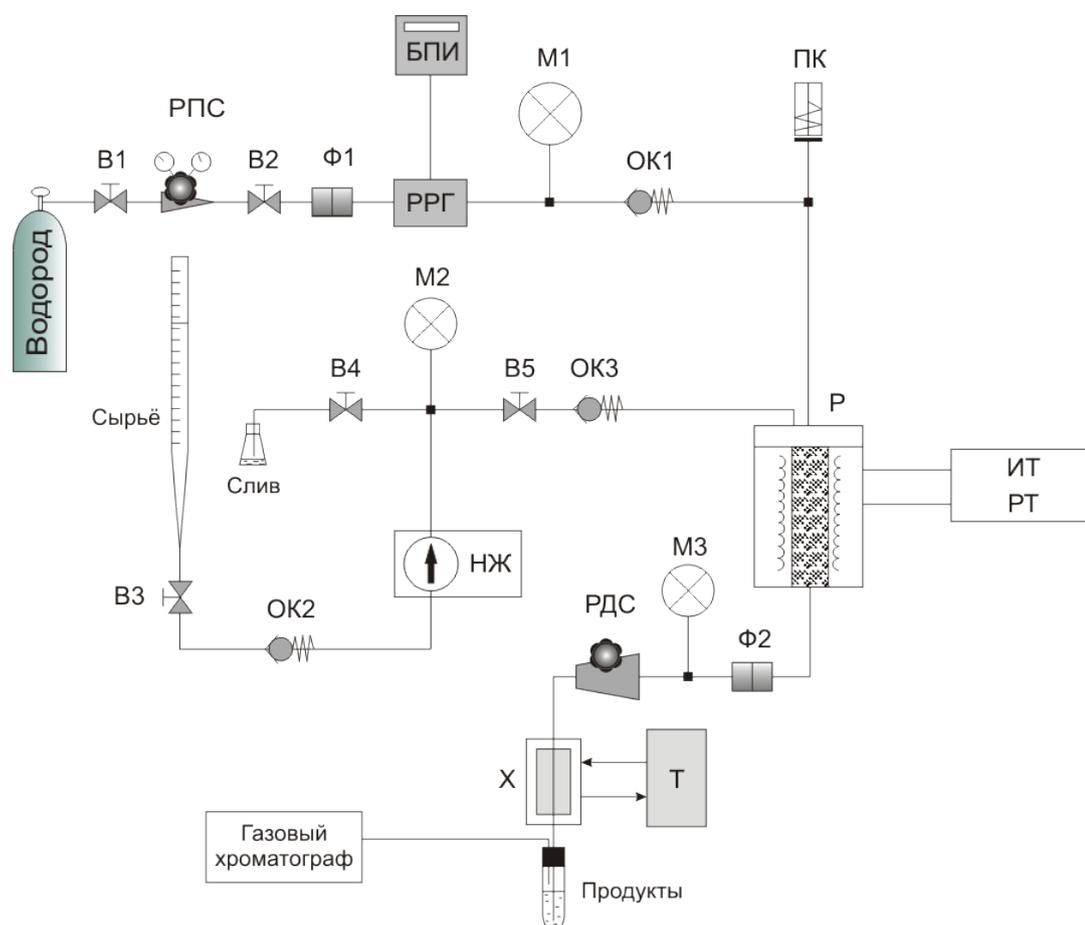


Рисунок А.1 – Схема лабораторной установки для проведения реакции ГДО метилпальмитата. В1, В2, В3, В4, В5 – запорные вентили; РПС – регулятор давления газа «после себя»; Φ1, Φ2 – фильтры; БПИ – блок питания и индикации; РРГ – регулятор расхода газа; М1, М2, М3 – манометры; ОК1, ОК2, ОК3 – обратные клапаны; ПК – предохранительный клапан; НЖ – насос жидкостный; ИТ – измеритель температуры; РТ – регулятор температуры; Р – реактор и печь; РДС – регулятор давления газа «до себя»; Х – холодильник; Т – термостат.

Приложение Б

Снимки просвечивающей электронной микроскопии $\text{Ni}_x\text{P}_y/\text{SiO}_2$ катализаторов с различным соотношением Ni:P

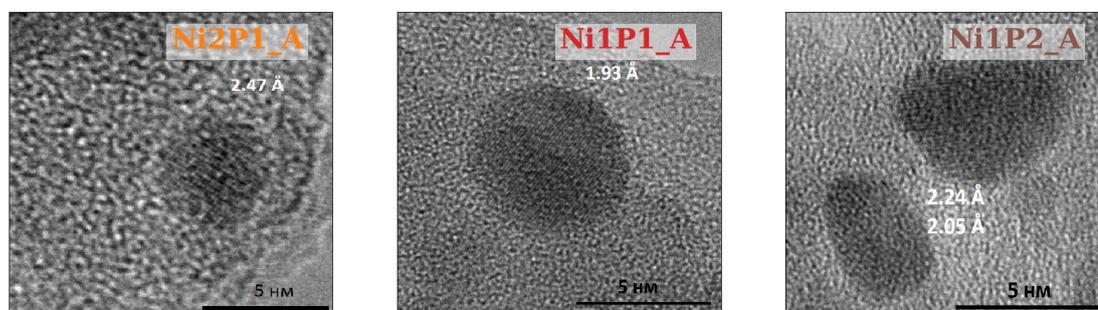


Рисунок Б.1 — Снимки ПЭМВР образцов NiP_A катализаторов с различным соотношением Ni:P.