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

На правах рукописи

Afri

Смирнов Андрей Анатольевич

## ГИДРОДЕОКСИГЕНАЦИЯ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ Ni-COДЕРЖАЩИХ СПЛАВОВ И КАРБИДОВ

02.00.15 - Кинетика и катализ

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

> Научный руководитель кандидат химических наук Хромова Софья Александровна

## Оглавление

| Список принятых сокращений и обозначений   | 5       |
|--|---------|
| Введение   | 7       |
| ГЛАВА 1. Обзор литературы  | 14      |
| 1.1. Способы получения транспортного топлива из растительной биомассы                    | 14      |
| 1.1.1. Получение бионефти путем пиролиза растительной биомассы                           | 15      |
| 1.1.2. Гидрооблагораживание бионефти   | 19      |
| 1.2. Традиционные катализаторы гидрооблагораживания бионефти и ее мод                    | цельных |
| соединений   | 20      |
| 1.3. Несульфидированные катализаторы гидрооблагораживания бионефти                       | и ее    |
| модельных соединений на основе переходных металлов                                       | 22      |
| 1.3.1. Катализаторы гидрооблагораживания на основе Ni                                    | 23      |
| 1.3.2. Биметаллические NiCu-содержащие катализаторы гидрооблагорая                       | кивания |
| бионефти и ее модельных соединений   | 26      |
| 1.3.3. Биметаллические NiMo-содержащие катализаторы гидрооблагорая                       | кивания |
| бионефти и ее модельных соединений   | 32      |
| 1.3.4. Катализаторы гидрооблагораживания на основе карбидов пере                         | ходных  |
| металлов   | 35      |
| 1.4. Механизмы гидродеоксигенации модельных соединений бионефти                          | на Ni-  |
| содержащих катализаторах   | 41      |
| 1.5. Выводы по обзору литературы и постановка задачи                                     | 48      |
| ГЛАВА 2. Материалы и методы  | 51      |
| 2.1. Реактивы  | 51      |
| 2.2. Методики приготовления катализаторов  | 51      |
| 2.2.1. Приготовление высокопроцентных NiCu-SiO <sub>2</sub> катализаторов                | 51      |
| 2.2.2. Приготовление высокопроцентных NiMoO <sub>x</sub> -SiO <sub>2</sub> катализаторов | 52      |
| 2.2.3. Приготовление высокопроцентных NiMoC-SiO <sub>2</sub> катализаторов               | 53      |
| 2.3. Тестирование катализаторов в реакциях гидродеоксигенации и гидрир                   | рования |
| этилкапрата и анизола  | 53      |
| 2.4. Анализ продуктов реакции  | 55      |
| 2.5. Исследование коррозионной стойкости катализаторов                                   | 56      |
| 2.6. Физические методы исследования катализаторов  | 57      |
| 2.6.1. Температурно-программируемое восстановление (ТПВ)                                 | 57      |

| 2.6.2. Определение фазового состава и размеров ОКР частиц активного компонента                          |
|---|
| (АК) катализаторов методом рентгенофазового анализа (РФА)57   |
| 2.6.3. Определение элементного состава и электронного состояния АК на                                   |
| поверхности катализаторов методом РФЭС58  |
| 2.6.4. In situ исследование восстановления NiMoO <sub>x</sub> -SiO <sub>2</sub> катализатора методом    |
| рентгенофазового анализа с использованием синхротронного излучения (РФА СИ)59                           |
| 2.6.5. CHNS-O элементный анализ катализаторов   |
| 2.6.6. Элементный анализ катализатора (АЭС)   |
| 2.6.7. Исследование морфологии частиц АК катализаторов методом просвечивающей                           |
| электронной микроскопии (ПЭМ)60   |
| 2.6.8. Определение элементного состава частиц АК методом энергодисперсионного                           |
| рентгеновского анализа (EDX)60  |
| 2.6.9. Определение текстурных характеристик катализаторов методом БЭТ60                                 |
| 2.6.10. Определение активной удельной поверхности по хемосорбции СО                                     |
| ГЛАВА 3. Влияние состава NiCu-SiO2 системы на её каталитические свойства в                              |
| реакции гидродеоксигенации анизола  |
| 3.1. Физико-химические свойства NiCu-SiO <sub>2</sub> катализаторов                                     |
| 3.1.1. Температурно-программируемое восстановление NiCu-SiO <sub>2</sub> катализаторов63                |
| 3.1.2. Определение фазового состава NiCu-SiO <sub>2</sub> катализаторов методом РФА64                   |
| 3.1.3. Морфология частиц АК катализаторов по данным просвечивающей                                      |
| электронной микроскопии (ПЭМ)67   |
| 3.1.4. Элементный состав поверхности катализатора и электронное состояние                               |
| компонентов АК на поверхности NiCu-SiO <sub>2</sub> катализаторов по данным РФЭС68                      |
| 3.2. Оценка состава активного компонента  |
| 3.3. Активность NiCu-SiO <sub>2</sub> катализаторов в реакции гидродеоксигенации анизола73              |
| 3.4. Влияние состава NiCu-SiO <sub>2</sub> катализаторов на селективность образования продуктов         |
| гидродеоксигенации анизола  |
| 3.5. Заключение   |
| ГЛАВА 4. Влияние условий восстановления NiMoO <sub>x</sub> -SiO <sub>2</sub> катализатора на состав     |
| активного компонента и каталитическую активность в реакции гидродеоксигенации                           |
| анизола   |
| 4.6. Физико-химические свойства NiMoO <sub>x</sub> -SiO <sub>2</sub> катализаторов                      |
| 4.6.1. Температурно-программируемое восстановление NiMoO <sub>x</sub> -SiO <sub>2</sub> катализатора.87 |
| 4.6.2. Фазовый состав NiMoO <sub>x</sub> -SiO <sub>2</sub> катализатора в зависимости от температуры    |
| восстановления методами РФА и РФА СИ  |

| 4.6.3. Элементный состав и электронное состояние компонентов АК на поверхности                      |
|---|
| NiMoO <sub>x</sub> -SiO <sub>2</sub> катализаторов по данным РФЭС99                                 |
| 4.7. Каталитическая активность NiMoO <sub>x</sub> -SiO <sub>2</sub> в гидродеоксигенации анизола101 |
| 4.8. Стабильность NiMoO <sub>x</sub> -SiO <sub>2</sub> катализаторов к выщелачиванию                |
| 4.9. Заключение   |
| ГЛАВА 5. Влияние состава NiMoC-SiO <sub>2</sub> катализаторов на их активность в процессе           |
| гидродеоксигенации анизола и этилкапрата  |
| 5.1. Физико-химические свойства карбидных катализаторов   |
| 5.1.1. Температурно-программируемое восстановление карбидных катализаторов.113                      |
| 5.1.2. Фазовый состав катализаторов по данным РФА114  |
| 5.1.3. Элементный состав и электронное состояние катализаторов на поверхности по                    |
| данным РФЭС118  |
| 5.2. Активность карбидных катализаторов в реакции гидродеоксигенации этилкапрата122                 |
| 5.3. Активность карбидных катализаторов в гидродеоксигенации анизола                                |
| 5.4. Коксуемость карбидных катализаторов в процессе гидродеоксигенации этилкапрата                  |
| и анизола   |
| 5.5. Заключение   |
| Выводы  |
| Список используемой литературы142   |

## Список принятых сокращений и обозначений

| a.e.        | – атомная единица                               |
|-------------|---|
| АК          | <ul> <li>активный компонент</li> </ul>          |
| ат.%        | – атомное содержание в процентах                |
| АЦ          | – активный цент                                 |
| АЭС         | – атомно-эмиссионная спектроскопия              |
| БФ          | – бензофуран                                    |
| БЭТ         | – Брунауэр-Эммет-Теллер                         |
| °C          | – температура в градус Цельсия                  |
| вес.%       | – весовое содержание в процентах                |
| 2           | – грамм   |
| ГДО         | – гидродеоксигенация                            |
| ГИД         | – гидрование                                    |
| ГОСТ        | – государственный стандарт                      |
| ДИП         | – ионизационно-пламенный детектор               |
| ДКЛ         | – декарбоксилирование                           |
| ДТП         | – детектор теплопроводности                     |
| К           | – температура в Кельвинах                       |
| кВ          | — КИЛОВОЛЬТ                                     |
| КГ          | – килограмм                                     |
| кДж         | — килоджоуль                                    |
| КНЦ         | – координационно-ненасыщенные центры            |
| М           | – метр  |
| МДж         | – мегаджоуль                                    |
| мин         | — минута  |
| МКЛ         | – микролитр                                     |
| МЛ          | – миллилитр                                     |
| ММ          | – миллиметр                                     |
| мм. рт. ст. | – миллиметров ртутного столба, единица давления |
| мол.%       | – мольное содержание в процентах                |
| МПа         | – мега Паскаль, единица давления                |
| O/C         | – отношение кислорода к углероду                |
| ინ.%        | – объемное содержание в процентах               |

| об.      | – оборотов  |
|----------|---|
| ОКР      | – область когерентного рассеяния                                  |
| ОСЧ      | <ul> <li>– особо чистый</li> </ul>                                |
| отн. ед. | – относительные единицы   |
| ПЭМ      | <ul> <li>просвечивающий электронный микроскоп</li> </ul>          |
| РФА      | – рентгенофазовый анализ  |
| РФЭС     | <ul> <li>– рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия</li> </ul> |
| c        | – секунда   |
| СМ       | – сантиметр   |
| ТПВ      | – температурно-программируемое восстановление                     |
| ХЧ       | – химически чистый  |
| Ч        | - час   |
| Ч        | – чистый  |
| ЧДА      | – чистый для анализа  |
| эВ       | – электрон вольт, 1 эВ = 23.1 ккал/моль = 96.5 кДж/моль           |
| Å        | – ангстрем  |
| DCO      | – декарбоксилирование   |
| EDX      | – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия                 |
| H/C      | – отношение водорода к углероду                                   |
| HDN      | – гидродеазотирование   |
| HDO      | – гидродеоксигенация  |
| HDS      | – гидродесульфуризация  |
| HYD      | – гидрирование  |
| m        | — масса   |
| NH3-ТПД  | – температурно-программируемая десорбция аммиака                  |
| PDF      | – Powder Diffraction File   |
| pH       | $\log_{10}[H^+]$  |

## Введение

Еще никогда мировое потребление энергетических ресурсов не было таким высоким, как сейчас, что в первую очередь связано с постоянным ростом численности населения и повышением спроса на использование данных ресурсов. Немалую часть энергопотребления занимает транспортный сектор, доля которого, как можно прогнозировать, с каждым годом будет увеличиваться в условиях постоянного роста популяции и того фактора, что покупка транспортных средств с каждым годом становится всё доступнее. Кроме того, возрастают объемы потребления в химическом секторе различных органических веществ – продуктов переработки нефти. Все это в свою очередь приводит к увеличению нагрузки на производство топлива и химических веществ из природного ископаемого сырья. Поэтому возрос интерес мировой общественности и различных крупных инвесторов к различным компонентам растительной биомассы, представляющих собой возобновляемое сырье, из которого можно получать как топливные продукты, так и ценные химические соединения. Данное направление позволяет не только снизить объемы потребления ископаемого сырья за счет частичной или полной их замены на возобновляемые, но и решает экологические проблемы за счет снижения вредных выбросов при их получении и использовании. Уже сейчас во многих странах используются биотоплива первого поколения - биоэтанол, биодизель, получаемые путем ферментации сахара или крахмала и при переработке различных жиров, соответственно. Однако их использование конкурирует с продовольственным сектором, а также требует больших посевных площадей, что делает данный вид топлива низкоэффективным. По этой причине большинство исследований посвящено биотопливу второго поколения, которое может быть получено из таких источников биомассы, как отходы лесопереработки, сельского хозяйства и т.д. Также из растительной биомассы можно получать различные ценные химические соединения. Так, в процессе химической переработки продуктов деполимеризации целлюлозы и гемицеллюлозы представляет интерес превращение альдегидной группы в ОН-группу, что позволяет получать индивидуальные продукты химического синтеза.

Особый интерес представляет способ переработки растительного сырья путем быстрого пиролиза, с получением жидких продуктов, называемых бионефтью. Исследование физико-химических свойств пиролизной жидкости показало, что содержание воды, кислорода, кокса в бионефти значительно выше, чем в природной нефти [1]. Продукты представляют собой смесь различных ароматических и алифатических кислот, альдегидов, кетонов и других кислородсодержащих продуктов [2].

Всё это приводит к химической и термической нестабильности, высокой кислотности и склонности к полимеризации получаемого сырья. Поэтому для того, чтобы бионефть могла быть использована в качестве замены нефтепродуктов и химического сырья в необходимо проведение дополнительной стадии промышленности, обработки гидрооблагораживание с целью снижения содержания кислорода. Гидрооблагораживание - это сложный процесс, включающий в себя комплекс различных каталитических реакций, таких как, крекинг, декарбонилирование, декарбоксилирование, гидрокрекинг, гидродеоксигенация и гидрирование. При этом наименее реакционноспособными в реакции гидродеоксигенации являются продукты деструкции лигнина, в которых из функциональных групп преобладают метоксильные и фенольные. Таким образом при стабилизации переработки растительного продуктов сырья В процессе гидродеоксигенации важно, чтобы катализатор обладал необходимой селективностью в превращении кислородсодержащих групп, и при этом не подвергалось гидрированию ароматическое кольцо.

Несмотря на десятки лет исследований, основной проблемой остается поиск эффективных и стабильных катализаторов гидрооблагораживания, а их отсутствие не позволяет выйти процессу получения моторных топлив из бионефти на крупнотоннажное производство с конкурентоспособной себестоимостью.

На сегодняшний день можно выделить два основных направления по разработке катализаторов гидрооблагораживания бионефти: использование известных катализаторов нефтепереработки и поиск новых несульфидированных каталитических систем на основе переходных металлов. В первом случае в основном используются различные промышленные катализаторы гидрообессеривания (например, Co-MoS<sub>2</sub> или Ni-MoS<sub>2</sub> на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [3-5] и нанесенные катализаторы с использованием благородных металлов (Pt, Pd, Ru, нанесенные на цеолиты,  $Al_2O_3$ , ZrO<sub>2</sub> и др. [6]). Недостатками данной серии катализаторов является загрязнение серой конечных продуктов гидрооблагораживания в случае сульфидированных катализаторов, а также высокая цена на катализаторы, содержащие благородные металлы. Решением данной проблемы является использование несульфидированных катализаторов на основе переходных металлов (Ni, Mo, Cu, Cr и др.). Благодаря низкой стоимости и высокой гидрирующей способности, а также высокой активности и селективности в образовании целевых продуктов в различных процессах, широкое распространение получили Ni катализаторы [7-9]. Также было показано, что биметаллические катализаторы имеют большую активность и стабильность по сравнению с монометаллическим Ni катализатором в зависимости от природы промотирующей добавки. Например, Ni-Cu системы обладают высокой активностью в гидродеоксигенации

бионефти и ее модельных соединений [10-12], при этом уже известно, что введение меди оказывает существенное влияние на такие процессы, как восстановление оксидных форм никеля [13] и отложение кокса на поверхности катализатора [14]. В то же время замечено, что введение молибдена и фосфора в NiCu-содержащие катализаторы повышает их коррозионную устойчивость в кислой среде, снижает выход газообразных продуктов, повышает механическую прочность [15]. В последнее время значительно возрос интерес исследователей к карбидам переходных металлов. Эти материалы имеют высокую температуру плавления, твердость, высокую термическую стабильность, устойчивы практически ко всем видам химической коррозии. В работе [16] были получены данные, доказывающие, что введение никеля увеличивает активность карбида молибдена в гидрообессеривании дибензотеофена. Кроме того, нанесенные карбидные Ni-Mo системы показали высокую активность и высокий выход целевых продуктов в процессе гидродеоксигенации соевого масла [17]. Полученные данные демонстрируют, что использование биметаллических или многокомпонентных Ni-содержащих катализаторов приводит к изменению активности и селективности, а также изменяет механические и химические свойства каталитических систем по сравнению с монометаллическими Ni катализаторами.

**Целью данной диссертационной работы являлось** исследование особенностей формирования биметаллических Ni-Cu, Ni-Mo сплавов и Ni-Mo карбидов и изучение их каталитических свойств в процессе гидродеоксигенации кислородсодержащих соединений – продуктов переработки растительного сырья.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Исследование влияния состава NiCu-содержащих катализаторов на их активность и селективность в реакции гидродеоксигенации анизола.

2. Изучение влияния температуры восстановления NiMoO<sub>x</sub> системы на формирование активной фазы NiMo-катализаторов и определение основных кинетических параметров реакции гидродеоксигенации анизола в их присутствии.

3. Определение закономерностей протекания реакции гидродеоксигенации модельных органических субстратов с различными кислородсодержащими функциональными группами на примере анизола и этилкапрата в присутствии катализаторов на основе Ni- и Mo-содержащих карбидов.

### Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка используемой литературы. Работа изложена на 156 страницах, содержит 64 рисунка и 25 таблиц. Список используемой литературы содержит 243 наименования.

В первой главе диссертации, состоящей из 5 разделов, представлен литературный обзор. В первом разделе рассматриваются способы получения транспортного топлива из растительной биомассы, и приведена классификация получаемого сырья по 4 поколениям. Особое внимание уделено биотопливу второго поколения, в частности бионефти, получаемой путем пиролиза биомассы. Представлены основные характеристики бионефти, полученной из лигнинного и триглицеридного сырья, а также рассмотрен способ улучшения характеристик биотоплива при проведении процесса гидрооблагораживания. В 2 приведен обзор изучению разделе работ по гидродеоксигенации с использованием традиционных сульфидированных Ni-Mo катализаторов и каталитических систем, содержащих благородные металлы. В разделе отмечены основные недостатки данных систем и рассмотрены несульфидированные катализаторы на основе переходных металлов в качестве перспективной замены традиционным катализаторам. Основные результаты по исследованию активности Ni-содержащих катализаторов представлены в разделе 3. Рассмотрены каталитические свойства трех каталитических систем на основе Ni-Cu, Ni-Mo сплавов и Ni-Mo карбидов. Показано, что существенное влияние на активность и селективность оказывает состав катализатора. Механизмы гидродеоксигенации модельных соединений бионефти на Ni-содержащих катализаторах приведены в разделе 4. Основные выводы из литературного обзора, обосновывающие цель данной диссертационной работы, представлены в разделе 5.

В главе 2 указаны материалы, используемые для синтеза катализаторов, подробно представлено описание методик синтеза катализаторов, экспериментальной установки и условий проведения каталитических экспериментов. Описаны используемые в работе физико-химические методы исследования катализаторов.

Третья глава диссертационной работы содержит результаты исследования состава Ni-Cu каталитические влияния систем на ИХ свойства В реакции гидродеоксигенации анизола. Согласно физико-химических данным методов исследования была проведена оценка состава поверхности активного компонента катализатора. Представлены экспериментальные и расчетные кинетические данные по конверсии анизола на Ni-Cu системах. Выявлено влияние добавки Cu на активность и селективность образования основных продуктов превращения анизола.

**Четвертая глава** посвящена исследованию влияния условий восстановления оксидного предшественника NiMoO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> катализатора на состав активного компонента и каталитическую активность в реакции гидродеоксигенации анизола. Предложена предполагаемая схема восстановления NiMoO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> в интервале температур 300 - 750 °C.

Приведены данные по каталитической активности в реакции гидродеоксигенации анизола NiMo-катализаторов, восстановленных при температурах 470, 570 и 750 °C.

**Пятая глава** содержит данные о влиянии состава Ni- и Mo- содержащих карбидных катализаторов на их активность в процессе гидродеоксигенации анизола и этилкапрата. В первом разделе представлены результаты исследования объемного и поверхностного состава катализаторов согласно данным, полученным при помощи методов РФА и РФЭС. Второй раздел содержит данные о каталитической активности и селективности по маршрутам декарбоксилирования и гидрирования в превращении этилкапрата. Данные об активности катализаторов и селективности по маршрутам гидрирования и гидродеоксигенации в анизола представлены в третьем разделе. Также в четвертом разделе изложены результаты исследования влияния состава образцов на содержание углерода на поверхности катализатора после реакции.

## Научная новизна

В ходе работы были получены следующие оригинальные результаты:

1. Впервые получены данные о влиянии состава активного компонента NiCu-SiO<sub>2</sub> катализаторов на их активность и селективность по различным маршрутам превращения анизола. Установлен состав активного компонента, представляющий собой никельмедные твердые растворы: один обогащен медью (Cu<sub>0.95</sub>Ni<sub>0.05</sub>), а состав второго, с высоким содержанием никеля (Ni<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub>), зависит от соотношения Ni/Cu в предшественнике. Обнаружено, что удельная активность повышается с увеличением содержания никеля в составе биметаллических катализаторов.

2. Впервые детально изучен процесс формирования активных фаз Ni-Mo катализаторов при восстановлении оксидного предшественника NiMoO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> водородом в интервале температур 300-750 °C и определена зависимость активности катализаторов, полученных путем восстановления NiMoO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> при температурах 470, 570, 750 °C, от их состава. Обнаружено, что коррозионная устойчивость Ni-Mo систем возрастает с увеличением температуры их восстановления за счет увеличения количества металлического молибдена на поверхности катализатора.

3. Установлено, что активность Ni<sub>n</sub>MoC-SiO<sub>2</sub> катализаторов в реакции гидродеоксигенации этилкапрата возрастает с увеличением содержания биметаллических карбидных фаз (Mo<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>C, Ni<sub>6</sub>Mo<sub>6</sub>C). В случае превращения анизола показано, что активность биметаллических карбидных катализаторов повышается с увеличением содержания никеля, входящего в состав Ni-Mo сплава и биметаллических карбидных фаз.

4. Выявлена зависимость селективности образования продуктов превращения анизола от состава Ni-содержащих катализаторов. В случае Ni-Cu и Ni-Mo систем в

основном протекает маршрут гидрирования бензольного кольца с последующим гидрогенолизом связи C<sub>алиф.</sub>-O на NiMoO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> катализаторов. Состав карбидных катализаторов также влияет на селективность распределения продуктов превращения анизола: на карбиде молибдена основным маршрутом является гидрогенолиз связи C<sub>аром.</sub>-O, а при введении никеля увеличивается вклад маршрута гидрирования бензольного кольца.

#### Практическая значимость работы

Данные, полученные при выполнении диссертационной работы, могут послужить основой для создания новых катализаторов на основе никеля с контролируемой селективностью в гидрировании ароматического кольца, гидрогенолизе С-О связей и декарбоксилировании для таких процессов, как гидрооблагораживание или селективное гидрирование продуктов деструкции компонентов биомассы (например, пиролизной бионефти или производных растительных масел) для получения ценных химических продуктов и компонентов моторных топлив.

#### На защиту выносятся:

1. Влияние состава Ni-Cu сплава в составе частиц активного компонента NiCu-SiO<sub>2</sub> катализатора на его активность и селективность образования продуктов гидрирования ароматического кольца и гидрогенолиза C<sub>ар.</sub>-О связи анизола при 280 °C и 6 МПа.

2. Схема восстановления водородом NiMoO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> в интервале температур 300-750 °C, включающая образование NiMoO<sub>x</sub> частиц со структурой NiO-типа, MoO<sub>2</sub> и сплавов  $Ni_xMo_{1-x}$  с последующим полным восстановлением до металлического Mo и Ni-Mo сплава и дальнейшим образованием трехфазной системы, состоящей из Mo, Ni<sub>3</sub>Mo и Ni<sub>0,70</sub>Mo<sub>0,30</sub>.

3. Кинетические параметры реакции гидродеоксигенации анизола при 300 °C и 6 МПа в зависимости от температуры восстановления оксидного предшественника NiMoO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> (470, 570 и 750 °C).

4. Данные о каталитической активности катализаторов на основе Ni- и Мосодержащих карбидов с разным соотношением Ni/Mo в гидродеоксигенации модельных органических субстратов с различными кислородсодержащими функциональными группами на примере анизола и этилкапрата.

## Личный вклад соискателя

Автор диссертации принимал непосредственное участие в постановке задач, решаемых в рамках диссертационной работы, все представленные экспериментальные данные были получены лично либо при непосредственном участии соискателя. Автор принимал участие в интерпретации кинетических исследований и данных, полученных

физико-химическими методами, участвовал в подготовке докладов для научных конференций и публикаций в рецензируемых журналах.

## Апробация работы

Результаты, изложенные в диссертационной работе, докладывались и обсуждались на всероссийских и международных конференциях:

Second International Conference Catalysis for Renewable Sources: Fuel, Energy, Chemicals (Lund, 2013), 50-я юбилейная Международная научная студенческая «Студент и научно-технический конференция прогресс» (Новосибирск, 2012), школа-конференция студентов, аспирантов Всероссийская И молодых ученых «Материалы и технологии XXI века» (Казань, 2014), Third International Conference "Catalysis for Renewable Sources: Fuel, Energy, Chemicals" (Catania, 2015), IX International Conference "Mechanisms of Catalytic Reactions" ( St. Petersburg, 2012), II Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Самара, 2014), International Symposium on Advances in Hydroprocessing of Oil Fractions (ISAHOF-2013) (Acapulco, 2013), XX International Conference on Chemical Reactors "CHEMREACTOR-20" (CR-20) (Luxemburg, 2012), Third International Conference "Catalysis for Renewable Sources: Fuel, Energy, Chemicals" (CRS-3) (Catania, 2015), Международная молодежная конференция "Функциональные материалы в катализе и энергетике" (Новосибирск, 2012), XX International Conference on Chemical Reactors "CHEMREACTOR-20" (CR-20) (Luxemburg, 2012), Всероссийская школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века» (Казань, 2014).

## Публикации

По результатам диссертационной работы опубликовано 4 статьи в рецензируемых научных журналах и 12 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

## ГЛАВА 1. Обзор литературы

## 1.1. Способы получения транспортного топлива из растительной биомассы

Согласно статистике, с каждым годом все больше увеличивается спрос на энергоресурсы, что обусловлено постоянным ростом численности населения, а также увеличением количества фабрик, заводов и транспортных средств, нуждающихся в больших количествах энергетических ресурсов. Данную проблему можно решить не только за счет увеличения доли потребления угля и газа, но и за счет повышения объемов производства возобновляемого сырья (Рис. 1.1) с полной или частичной заменой ископаемых ресурсов, например, на биомассу [18]. А поскольку выделяемый  $CO_2$  при ее использовании может быть полностью переработан растениями при фотосинтезе, чистый выброс  $CO_2$  практически равен нулю [19, 20].





Немаловажным фактором является то, что запасы неиспользуемой биомассы в России очень велики, в первую очередь, это такие материалы, как растительное сырье, отходы животноводства, бытовые и промышленные отходы [22], которые могут обеспечить существенную сырьевую базу для широкого получения биотоплива.

На сегодняшний день выделяют четыре поколения биотоплива в зависимости от используемого сырья и ряда технологических особенностей его получения [23]. Биоэтанол, который производится путем переработки сырья, богатого сахаром и крахмалом (сахарный тростник, картофель, зерновые культуры, кукуруза [24]), а также биодизель, получаемый из масличных культур, таких как пальма, подсолнечник [25], относятся к биотопливам первого поколения. Однако получение данного биотоплива

приводит к нехватке пищевых продуктов, что стимулирует рост цен на продовольственном рынке.

Решением данных проблем является использование биотоплива второго поколения, производимого из непищевого сырья, к которому относятся бионефть [26], получаемая из древесины, и биодизель, получаемый из непищевых масел рапса [27], ятрофы [28] и др. Преимущество такого топлива заключается в том, что его получение не конкурирует с пищевым сектором и способствует утилизации отходов сельскохозяйственной, лесоперерабатывающей и других областей промышленного сектора.

Получение биотоплива третьего и четвертого поколения базируется на выращивании микроводорослей. При их переработке получают третье поколение [29], а биотопливо четвертого поколения синтезируется непосредственно самими генномодифицированными живыми организмами [30]. Недостатком данных технологий являются высокие затраты на выращивание микроводорослей, для которых помимо обширных водных площадей и благоприятных климатических условий требуются большие запасы питательной среды и генных модификаторов.

Таким образом, в настоящее время наибольшее развитие получили биотоплива второго поколения, имеющие значительный ряд преимуществ по сравнению с другими видами топлив. С каждым годом растет число публикаций, посвященных переработке растительной биомассы для получения различных биотоплив второго поколения путем применения таких методов как экстракция, гидролиз, газификация, пиролиз и др. Большое внимание в последнее время уделяется бионефти, получаемой методом быстрого пиролиза биомассы.

## 1.1.1. Получение бионефти путем пиролиза растительной биомассы

Как было замечено ранее, в настоящее время существует несколько различных процессов, которые могут быть использованы для преобразования биомассы в различные формы энергии в зависимости от характеристик исходного сырья и типа получаемого энергоресурса. Большинство процессов могут быть использованы для производства жидких продуктов, известных как бионефть, которые расцениваются как перспективные кандидаты для замещения природной нефти в процессах выработке электроэнергии, получения тепла ценных химических веществ.

Пиролиз - технология, которая включает в себя термическое разложение биомассы при нагревании в отсутствие кислорода, а в некоторых случаях и в присутствии катализатора [31], что приводит к образованию древесного угля, бионефти и газообразных продуктов в разных пропорциях [22, 32, 33]. Выход и свойства образовавшегося продукта

в значительной степени зависят от параметров процесса, таких как конструкция реактора [34], параметры реакции (температура, скорость нагрева, время контакта, давление, тип катализатора) и природы биомассы [35].

При этом используемую биомассу условно можно разделить на две основные группы: лигноцеллюлозное и триглицеридное сырье [36]. Получаемую жидкую фракцию в обоих случаях называют бионефть, но получаемые продукты различаются с точки зрения их физических свойств и химического состава как относительно друг друга, так и относительно ископаемой нефти (Таблица 1.1).

|                        | Содержание       | Плотность<br>(кг·м <sup>-3</sup> ) | Вязкость<br>(мм <sup>2</sup> ·c <sup>-1</sup> ) | Элементный состав на сухой |       |       |      |       | Ссылка |
|------------------------|------------------|------------------------------------|---|----------------------------|-------|-------|------|-------|--------|
| Сырье                  |                  |                                    |   | остаток                    |       |       |      |       |        |
|                        | вооы (%)         |                                    |   | C                          | Н     | N     | S    | 0     | -      |
| Пиролизная нефть с ист | юльзованием лигн | юцеллюлозного                      | о сырья   |                            |       |       |      |       |        |
| Пиролизная нефть из    | 64.41            | 1071                               | 1.46  | 17.07                      | 10.76 | < 0.3 | -    | 71.87 | [37]   |
| рисовой шелухи         |                  | (при 25°С)                         | (при 40 °С)                                     |                            |       |       |      |       |        |
|                        | 10.77            | 1155                               | 134.2   | 60.95                      | 7.26  | 0.94  |      | 30.85 |        |
|                        |                  | (при 25 °C)                        | (при 40 °С)                                     |                            |       |       |      |       |        |
|                        | 75.09            | 1040                               | 1.04  | 10.67                      | 11.23 | < 0.3 |      | 77.80 |        |
|                        |                  | (при 25 °C)                        | (при 40 °С)                                     |                            |       |       |      |       |        |
|                        | 9.19             | 1177                               | 172.5   | 66.56                      | 7.50  | 1.30  |      | 24.65 |        |
|                        |                  | (при 25 °C)                        | (при 40 °C)                                     |                            |       |       |      |       |        |
| Пиролизная нефть из    | 24.4             | 1160 <sup>a</sup>                  | 125 <sup>a</sup>                                | 42.3                       | 7.9   | 0.3   | 0.2  | 49.4  | [38]   |
| стеблей хлопка         |                  |                                    |   |                            |       |       |      |       |        |
| Пиролизная нефть из    | 5.65             | 980 <sup>a</sup>                   | 701   | 61.5                       | 9.1   | 5.1   | 0.6  | 23.7  | [39]   |
| рапсового жмыха        |                  |                                    | (при 40 °С)                                     |                            |       |       |      |       |        |
|                        | 7.03             | 970 <sup>a</sup>                   | 156   | 69.9                       | 10.2  | 5.1   | 0.8  | 13.9  |        |
|                        |                  |                                    | (при 40 °C)                                     |                            |       |       |      |       |        |
|                        | 8.17             | 960 <sup>a</sup>                   | 116   | 73.1                       | 10.4  | 5.9   | 0.8  | 9.7   |        |
|                        |                  |                                    | (при 40 °С)                                     |                            |       |       |      |       |        |
|                        | 7.85             | 970 <sup>a</sup>                   | 85  | 72.8                       | 9.5   | 5.6   | 0.6  | 11.6  |        |
|                        |                  |                                    | (при 40 °C)                                     |                            |       |       |      |       |        |
|                        |                  |                                    |   |                            |       |       |      |       |        |
| Пиролизная нефть с ист | пользованием три | глицеридного с                     | сырья   |                            |       |       |      |       |        |
| Пиролизная нефть из    | 2.09             | 880 <sup>a</sup>                   | 4.02 <sup>a</sup>                               | 78.82                      | 11.70 | 1.50  | 0.09 | 7.88  | [40]   |
| сафлорового масла и    | 2.32             | 860 <sup>a</sup>                   | 2.91 <sup>a</sup>                               | 75.62                      | 11.83 | 1.70  | 0.20 | 10.63 |        |
| рапсового жмыха (2:1)  | 0.92             | 870 <sup>a</sup>                   | 3.87 <sup>a</sup>                               | 79.66                      | 11.94 | 1.90  | 0.10 | 6.38  |        |
|                        |                  |                                    |   |                            |       |       |      |       |        |
| Пиролизная нефть из    | 0.59             | 890                                | 3.98  |                            |       |       |      | 12.71 | [41]   |
| каучукового            |                  | (при 20 °C)                        | (при 40 °С)                                     |                            |       |       |      |       |        |
| растительного масла    | 0.38             | 880                                | 3.97  |                            |       |       |      | 8.58  |        |
|                        |                  | (при 20 °C)                        | (при 40 °C)                                     |                            |       |       |      |       |        |

#### Таблица 1.1. Характерные свойства пиролизной и ископаемой нефти.

| Продолжение таблици     | ы 1.1 |                  |             |    |    |     |     |      |     |
|-------------------------|-------|------------------|-------------|----|----|-----|-----|------|-----|
|                         | 0.39  | 870              | 4.12        |    |    |     |     | 9.62 |     |
|                         |       | (при 20 °С)      | (при 40 °С) |    |    |     |     |      |     |
|                         | 0.355 | 831              | 3.62        |    |    |     |     | 2.57 |     |
|                         |       | (при 20 °С)      | (при 40 °С) |    |    |     |     |      |     |
| Природное ископаемое сы | ірье  |                  |             |    |    |     |     |      |     |
| Тяжелая нефть           | 0.1   | 940 <sup>a</sup> | 180         | 85 | 11 | 0.3 | 2.7 | 1.0  | [1] |
|                         |       |                  | (при 50 °C) |    |    |     |     |      |     |

<sup>а</sup> в приведенной работе не указана температура, при которой проводился анализ

Бионефть, полученная из лигноцеллюлозной биомассы, например, из древесины, как правило, имеет высокое содержание кислорода и низкий коэффициент Н/С. В состав такого сырья в основном входят три основных вида соединений: (I) карбонильные соединения с небольшой молекулярной массой: уксусная кислота, ацетальдегид, ацетон, гидроксиальдегиды, гидроксикетоны и карбоновые кислоты; (II) соединения, полученные из сахаров: фурфурол, левоглюкозан, дегидратированные сахара, фуран/пирановые соединения; и (III) соединения, полученные из лигнина, которые в основном представляют собой фенолы и гваяколы [42].

Биомасса на основе сельскохозяйственных жиров и масел, а также отходов, образовавшихся при их получении, например, жмыха, может быть использована в качестве альтернативного сырья для производства топлив. При пиролизе данного типа сырья могут быть получены жидкие продукты, богатые углеводородными фракциями [43]. Singh и Shadangi [44] проводили медленный пиролиз касторовых семян в реакторе полунепрерывного действия. Авторы получили максимальный выход бионефти 64.4 вес.% при температуре 550 °C. Zheng Ji-lu [45] изучал быстрый пиролиз рисовой шелухи при температуре от 420 °C до 540 °C в псевдоожиженном слое. Результаты эксперимента показали, что наибольший выход бионефти (56 вес.%) был получен при 465 °С. Полученная жидкость представляла собой сложную фракцию, которая состояла в основном из воды, и органической фазы, содержащей кислоты и гетероциклические вещества. Получаемое сырье могло быть использовано в качестве топлива для сжигания в котле или печах. Волокнистую массу абрикоса и персика Ozbay соавт. [46] подвергали пиролизу в реакторе с неподвижным слоем. При различных условиях эксперимента бионефть, полученная при обработке, имела более низкое содержание кислорода и более высокий коэффициент Н/С, чем в исходном сырье, а пиролизная нефть имела сложный состав, состоящий из смеси органических соединений С<sub>5</sub>-С<sub>29</sub>, с высоким содержанием кислородсодержащих ароматических и алифатических углеводородов.

Согласно [47, 48], при быстром пиролизе сухой древесины при очень коротком времени контакта (0.5 - 2 с), температуре 400-600 °C и быстром охлаждении конечных продуктов по завершению процесса можно достичь выхода жидких продуктов до 82 вес.%.

Основным различием между бионефтью и углеводородным топливом является высокое содержание кислорода в первой. Например, содержание кислорода в пиролизной жидкости, полученный из лигноцеллюлозной биомассы, составляет около 35-50 вес.%, также в ней присутствует более чем 300 различных кислородсодержащих соединений, количество которых зависит от типа биомассы и условий процесса пиролиза: температура, время контакта и скорость нагрева [49, 50]. Высокое содержание кислорода в бионефти приводит к низкой теплотворной способности, которая на 50 % ниже, чем у традиционных видов топлива, а также обуславливает несмешиваемость бионефти с углеводородным топливом. Кроме того, высокие значения pH за счет высокого содержания органических кислот делают её крайне неустойчивой и склонной к полимеризации [19, 51], а также приводят к коррозии конструкционной стали реакторов [52]. Так, количество кислородсодержащих соединений в бионефти, полученной из сосновых опилок, составляет порядка 27 вес.% [53], а при пиролизе масла канолы варьируется от 2 до 33 вес.% [54], при этом содержание ароматических соединений составляет 27 и 37 вес.% соответственно.

Особый интерес представляет совместная переработка возобновляемого и природного сырья на стандартном нефтеперарабатывающем оборудовании. Pinho с соавт. проводили совместную переработку сырой бионефти, полученной из сосновой стружки, и стандартного газойля на лабораторной установке каталитического крекинга производительностью 150 кг/час [55]. Хотя авторы получили хорошие результаты по конверсии смеси в ценные продукты, такие как сжиженный нефтяной газ и бензин, ученые отметили, что в промышленной установке было бы сложно смешать бионефть с газойлем. К тому же особое внимание необходимо было бы уделять материалам, используемым для хранения бионефти и линиям ее подачи в установку, в связи с повышенной кислотностью пиролизной нефти.

Таким образом, с каким бы видом бионефти не пришлось иметь дело – с высоким содержанием продуктов переработки лигноцеллюлозного или триглицеридного сырья – непременно возникает проблема высокого содержания кислородсодержащих ароматических и алифатических веществ в её составе, приводящих к полимеризации и обуславливающих высокую кислотность. Особенно это касается пиролизного сырья, полученного из древесины. Поэтому для его дельнейшей переработки в моторное топливо

необходимо улучшать основные характеристики путем удаления кислорода посредством проведения процесса гидрооблагораживания, который будет рассмотрен в следующей главе.

### 1.1.2. Гидрооблагораживание бионефти

Как известно, на протяжении длительного времени ведутся исследования по процессам гидроочистки нефтепродуктов. Однако реакции гидродеоксигенации (HDO), которая, как ожидается, происходит одновременно с процессами гидродесульфуризации HDS и гидродеазотирования HDN, и приводит к удалению кислорода в виде воды, не уделялось достаточно внимания из-за низкого содержания кислорода в сырой нефти. В начале 1980-х годов интерес исследователей к гидродеоксигенации увеличился, поскольку появились новые, так называемые синтетические жидкости, на основе угля, горючих сланцев и битумов, содержащих большее количество кислорода, чем традиционные нефтепродукты. Кроме того, необходимость удаления кислорода из бионефти дала толчок к более подробному изучению процессов гидродеоксигенации. Поэтому уже более 30 лет ведутся различного рода исследования по гидрооблагораживанию жидких продуктов переработки биомассы [56]. Обычно под термином гидрооблагораживание подразумевают совокупность реакций, протекающих при обработке реального сырья (бионефти, масел) водородом, декрабоксилирование, таких как гидрокрекинг, гидрирование, декарбонилирование, гидродеоксигенация. В случае бионефти, полученной ИЗ лигноцеллюлозного сырья, удаление кислорода в основном происходит при протекании реакции гидродеоксигенации, в то время как при гидрооблагораживании бионефти, полученной из триглицеридного сырья, удаление кислорода происходит в основном за декарбоксилирования. При счет протекания ЭТОМ параллельно с реакциями гидродеоксигенации и декарбоксилирования протекают реакции гидрирования двойных связей и ароматической системы. Поэтому, зачастую, термин «гидродеоксигенация» подразумевает под собой как удаление кислорода, так и гидрирование.

Термическая неустойчивость пиролизной нефти не позволяет снижать содержание кислорода путем проведения прямой гидродеокигенации. Поэтому гидрооблагораживание зачастую проводят в несколько этапов. Первый этап включает стадию стабилизации при температуре 200-300 °C и давлении водорода от 4 до 10 МПа, на которой происходит мягкое гидрирование с уменьшением содержания наиболее реакционноспособных компонентов [57-61]. Реакции, которые происходят на стадиях стабилизации, как правило, приводят к восстановлению альдегидов и кетонов до спиртов и гидрированию ненасыщенных двойных С – С связей. Это обеспечивает термостабильность бионефти для

проведения второй высокотемпературной стадии с участием основных реакций гидродеоксигенации при температуре 300-500 °C и давлении водорода от 10 до 20 МПа. Хотя данный метод и оказался успешным, выход углеводородов в этих условиях все еще относительно невысок, а также до сих пор остается нерешенной проблема дезактивации используемых катализаторов. Поэтому с каждым годом растет число исследований, направленных на поиск высокоактивных катализаторов, позволяющих достигать высокого выхода продуктов с низким содержанием кислорода и высоким соотношением Н/С. При этом катализатор должен обладать высокой стабильностью в условиях среды с повышенной кислотностью – при работе с бионефтью, а также иметь низкую склонность к коксованию. Далее будут рассмотрены катализаторов основные типы гидрооблагораживания бионефти и ее модельных соединений.

# 1.2. Традиционные катализаторы гидрооблагораживания бионефти и ее модельных соединений

Поскольку основным показателем качества бионефти является низкое значение О/С (низкое содержание кислорода) и высокое Н/С (низкое содержание ненасыщенных связей, участвующих в полимеризации), то при исследовании катализаторов в процессе гидрооблагораживания главным образом рассматривают протекание реакций гидрирования (HYD) и гидродеоксигенации (HDO). Однако пиролизная нефть, полученная из различного сырья, обычно содержит сотни органических соединений, что значительно усложняет исследование каталитической активности и маршрутов реакций гидродеоксигенации. Поскольку главными функциональными группами в компонентах бионефти, полученной из лигноцеллюлозного сырья, являются фенольные группы, то зачастую используют модельные соединения, такие как гваякол (2-метоксифенол), крезолы или анизол [62-66]. При этом последний представляет собой модельное соединение пиролизной нефти, содержащее один атом кислорода в эфирной группе С<sub>аром.</sub> – О – СН<sub>3</sub>. В отличие от гваякола и крезолов, анизол является более простым соединением и может быть использован для построения кинетических моделей с небольшим числом продуктов его превращения.

Широкое применение в процессах гидродеоксигенации как модельных соединений бионефти, так и реального сырья нашли традиционные катализаторы гидроочистки нефти - сульфидированные NiMo и CoMo катализаторы, нанесенные на γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [67-69]. Zhang и др. [70] при изучении времени контакта, температуры и давления водорода на протекание одностадийного процесса гидродеоксигенации (HDO) бионефти в присутствии сульфидированного молибдата кобальта с добавлением донора водорода - тетралина

пришли к выводу, что увеличение температуры и времени реакции приводит не только к повышению гидродеоксигенации бионефти, но и к образованию кокса и дезактивации катализатора.

каталитическими системами, часто используемыми в процессах Другими гидрооблагораживания, можно считать катализаторы на основе благородных металлов. Так, Wildschut с соавт. [71] провели двухстадийный процесс на катализаторах Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru/C, Ru/TiO<sub>2</sub>, Pd/C, Pt/C, а также на сульфидированных CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в ходе которого на 1-ом этапе проходила гидроочистка бионефти с последующим гидрокрекингом на 2-ой стадии. Авторы обнаружили, что рутений или палладий на углеродных носителях имеют более высокий выход не содержащих кислород продуктов по сравнению с Pt/C и Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторами. Наибольший выход конечного продукта был получен на Ru/C и составлял 65 вес.% при снижении содержания кислорода с 40 до 6 вес.%. Хи и др. [61] также исследовали двухстадийную переработку пиролизной жидкости для получения углеводородных топлив. Исследователи использовали на первой стадии мягкую гидроочистку, чтобы избежать образования кокса с использованием Ru/C катализатора при температуре 300 °C и давлении водорода 10.3 МПа. Для стадии гидрокрекинга использовали более высокую температуру 400 °C и давление водорода 13.5 МПа с применением сульфидированного катализатора NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Тем самым было эффективно устранено образование кокса, а содержание кислорода с 48.0 вес.% в составе бионефти уменьшилось до 0.5 вес.% в углеводородном топливе. Теплотворная способность увеличилась с 17.0 до 46.0 МДж/кг.

Традиционные катализаторы на основе сульфидированных Ni(Co)Mo систем, а также катализаторы на основе благородных металлов уже давно нашли применение в гидроочистке нефтепродуктов, и представляют собой хорошо изученные высокоактивные системы, служащие эталоном сравнения катализаторов процессах для В гидрооблагораживания бионефти. Основной проблемой Ni(Co)MoS катализаторов является необходимость в восстановлении Со-, Ni- или Мо- содержащих активных центров до сульфидного состояния S-содержащими агентами, без которых катализатор быстро закоксовывается и дезактивируется. Однако использование такого рода восстановителей приводит к загрязнению серой получаемого биотоплива [72]. Кроме того, оксид алюминия (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), использующийся в качестве носителя, легко коксуется [73, 74] и нестабилен в присутствии большого количества воды [75]. При повышенных температурах и присутствии воды оксид алюминия превращается в бемит (AlO(OH)), что приводит к перестройке структуры и снижению поверхности катализатора [56]. Каталитические системы на основе благородных металлов лишены недостатков

катализаторов гидрообессеривания нефтепродуктов, однако, из-за высокой стоимости благородных металлов их использование в данном процессе становится неперспективным. Поэтому чрезвычайно важным направлением в области процессов гидродеоксигенации в настоящий момент является разработка новых несульфидированных и недорогих катализаторов на основе переходных металлов.

## 1.3. Несульфидированные катализаторы гидрооблагораживания бионефти и ее модельных соединений на основе переходных металлов

Как уже упоминалось ранее, сульфидированные катализаторы и системы на основе благородных металлов имеют ряд недостатков, препятствующих их эффективному использованию в процессах гидрооблагораживания бионефти. В качестве альтернативы уже известным катализаторам могут выступать несульфидные катализаторы на основе переходных металлов (Ni, Fe, Co, Mo, Cu и т.д.). Так, Zhao с соавт. [76] исследовали монометаллические Ni катализаторы и катализатор Ренея в гидрообработке фенолов, и показали, что последний имеет активность, сравнимую с палладиевыми катализаторами. В исследовании активности частично восстановленных Ni-W катализаторов в процессе HDO фенола Echeandia с соавт. [77] показали наличие синергетического эффекта между атомами Ni и W, в результате чего на данных катализаторах наблюдалась наибольшая конверсия фенола. С целью поиска эффективного катализатора гидродеоксигенации анизола и триглицеридов жирных кислот исследовался ряд катализаторов на основе никеля – NiCu/CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub>, NiCu/ZrO<sub>2</sub>, NiCu/CeO<sub>2</sub>, Ni/ZrO<sub>2</sub> [10]. Было показано, что из исследуемых систем наибольшей активностью в гидродеоксигенации эфиров жирных кислот обладают биметаллические никель-медные катализаторы. В работе [78] было показано, что нанесенные Ni-Cu системы обладают высокой активностью в гидродеоксигенации бионефти и ее модельных соединений. Вместе с тем, в ряде работ [79-81] катализаторы на основе Ni-Mo показали высокую активность в переработке различного возобновляемого сырья. Кроме того, известно, что никель-молибденовые сплавы при содержании молибдена свыше 15 вес.% обладают высокой стойкостью к действиям кислот [82], что делает данные системы весьма перспективными в случае использования в субстратах с повышенной кислотностью.

Рядом ученых были проведены исследования по разработке несульфидированых катализаторов на основе карбидов и нитридов, обладающих высокой активностью, селективностью в образовании целевых продуктов и стабильностью в процессах гидроочистки [83, 84], при этом нитриды и карбиды переходных металлов были идентифицированы как новый класс конкурентоспособных катализаторов гидроочистки.

#### 1.3.1. Катализаторы гидрооблагораживания на основе Ni

В последнее время большую популярность в процессе гидрооблагораживания приобрели катализаторы, содержащие в качестве гидрирующего активного компонента никель. Данные катализаторы уже давно нашли применение в процессах гидрирования бензола, этилена и др. [85-88]. В 2006 году Snåre и др. [89] исследовали гидродеоксигенацию модельных соединений возобновляемого сырья на нанесенных никелевых катализаторах с целью получения биодизеля. Однако, очень низкие показатели активности, которые были получены из-за нехватки водорода и низкого давления (0.6 МПа) при использовании данных систем, были, возможно, главной причиной, по которой к Ni катализаторам вернулись лишь спустя несколько лет.

В результате различных исследований было обнаружено, что существенную роль в активности катализаторов оказывает природа носителя. Так, Sankaranarayanan с соавт. [90] изучали взаимодействие металлических частиц Ni и Co с пористым носителем. Между кислотными центрами носителя и металлической активной фазой был обнаружен синергетический эффект, который способствует повышению HDO анизола. Показано, что дисперсность сильно зависит от природы носителя и присутствия в нем алюминия. В случае Ni катализаторов на носителях, обладающих кислотными свойствами (Ni/Al-SBA-15 и Ni/H-ZSM-5) наблюдалась большая конверсия анизола по сравнению с Со-содержащими катализаторами, поскольку при сильном взаимодействии Со с кислотным носителем приводит к неполному восстановлению оксидной формы, что, вероятно, и является основной причиной их низкой активности. Наиболее активной каталитической системой на основе Ni в гидродеоксигенации, гидродеароматизации и реакции изомеризации анизола при 220 °С и давлении водорода 5 МПа был признан образец Ni/H-ZSM-5. Zhao и др. [91] сравнивали скорости четырех последовательных реакций (Рис. 1.2), протекающих при гидродеоксигенации фенола, с использованием двух нанесенных Ni катализаторов. В реакциях гидрирования фенола, циклогексанона, циклогексена Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HZSM-5 признан более активным по сравнению с Ni/HZSM-5 ввиду более высокой дисперсности Ni в Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HZSM-5 катализаторе. Отмечено, что Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, представляющий собой кислоту Льюиса, приводит к стабилизации промежуточного кетона и препятствует его гидрированию. Обнаружено, что скорость реакции дегидратации циклогексанола на Ni/HZSM-5 была немного выше в связи с более высокой концентрацией Бренстедовских активных центров в данном кататлизаторе. При этом на обоих носителях наблюдалось спекание Ni, приводящее к дезактивации катализатора. В случае Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HZSM-5 наблюдалось незначительное выщелачивание Ni под действием воды при температуре 473 К с увеличением на Ni/HZSM-5. При выщелачивании образцов в водном растворе 15 вес.% уксусной кислоты выше 373 К на обоих катализаторах происходило растворение Ni и Al-Si оксида.



Рисунок 1.2. Схема конверсии фенола на нанесенных Ni катализаторах [91].

При изучении влияния различных связующих материалов (оксид алюминия, силиказоль, каолин) на каталитическую активность Ni/HZSM-5 в гидрировании циклогексанона в реакторе с неподвижным слоем авторы [92] получили результаты, показывающие, что объем пор и количество кислотных центров катализаторов сильно зависят от типа связующего вещества. Катализатор с оксидом алюминия имел наибольший объем мезопор и максимальное количество кислотных центров, которые могли бы ускорять массоперенос и способствовать дегидратации промежуточного циклогексанола.

Zhang с соавт. [7] показали, что Ni катализаторы можно использовать для гидрооблагораживания не только модельных соединений, но и самой бионефти. Гидрооблагораживание бионефти проводилось на катализаторе Ni/HZSM-5 (Si/Al=38) с содержанием никеля 10 вес.%, который показал более высокую активность в гидродеоксигенации фенола при 240 °С по сравнению с Ni/HZSM-5 (Si/Al=50) и Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторами. В результате значение pH повысилось с 2.27 до 4.07, содержание водорода с 6.28 до 7.01 вес.%, а теплотворная способность с 13.79 до 14.32 МДж/кг. Peng и др. [93] изучали процесс гидрооблагораживания стеариновой кислоты - модельного соединения бионефти, полученной при пиролизе триглицеридной биомассы, а также модельного соединения биодизеля. В данном процессе катализаторы Ni/HBeta зарекомендовали себя в качестве систем с высокими показателями конверсии и выходом желаемого продукта – н-октадекана. При этом по сравнению с Ni/HZSM-5 данные катализаторы обладали меньшей крекингирующей способностью. Кроме того, известен ряд работ по исследованию монометаллических Ni катализаторов в процессах переработки масел, полученных из микроводорослей [94, 95], а также в реакции гидродеоксигенации растительных масел [96-99].

При исследовании каталитических свойств и характеристик Ni/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> катализаторов, прокаленных при различных температурах [100], было установлено, что

катализатор, прокаленный при 500 °C, обладал высокой активностью в реакции гидродеоксигенации гваякола. Так, конверсия гваякола составляла 100 %, а селективность в образовании циклогексана – 96.8 %. Повышение температуры прокаливания значительно снижало площадь поверхности по БЭТ, число поверхностных атомов Ni и количество кислотных центров на поверхности. Анализ спектров комбинационного рассеяния показал, что ZrO<sub>2</sub>, содержащийся в составе сложного оксида SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> имел тенденцию к кристаллизации при увеличении температуры прокалки. Сравнение результатов NH<sub>3</sub>-TПД и каталитической активности показало, что кислотные участки на поверхности катализатора повышают активность гидродеоксигенации за счет синергетического эффекта между металлом и кислотными центрами катализатора.

Yang и др. [101] отметили, что селективность получения ароматических соединений при переработке биомассы может быть повышена с помошью соответствующего подбора характеристик катализаторов, в частности, при подборе необходимого носителя. В своей работе авторы испытывали ряд различных катализаторов на основе никеля (Ni/SBA-15, Ni/Al-SBA-15, Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/C, Ni/CeO<sub>2</sub> Ni/TiO<sub>2</sub>) в реакции гидродеоксигенации анизола. Все катализаторы продемонстрировали высокую активность и превосходную селективность по отношению к образованию бензола при относительно низком давлении водорода (0.3 МПа) и невысокой температуре (290-310 °C). При образовании ароматических соединений (бензол, толуол, фенол) лучшие результаты были получены при более высокой температуре и более низкой скорости подачи реагента. Значительные различия в распределении продуктов наблюдаются среди катализаторов, которые отличались не только составом активной фазы, но и видом носителя. Так, комбинация сильных кислотных центров, определяемых методом NH<sub>3</sub>-TПД, и высокой дисперсности металла приводит к очень хорошему выходу ароматических продуктов на Ni/C катализаторе и в меньшей степени на Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, особенно при высокой температуре. С другой стороны, Ni/SBA-15 и Ni/Al-SBA-15 катализаторы, которые имеют слабые кислотные центры и крупные частицы Ni, показывают повышенную гидрирующую способность, а при высокой температуре приводят к раскрытию цикла с получением нгексана. Ni/CeO<sub>2</sub> катализаторы занимают промежуточное положение с высокой селективностью в образовании ароматических соединений и н-гексана. Наконец, сильное взаимодействие металл-носитель в Ni/TiO<sub>2</sub> приводит к снижению конверсии анизола, но наблюдается высокая селективность по отношению к образованию бензола.

Активность катализаторов может также зависеть от состояния активной фазы. Например, Onyestyák и др. [102] обнаружили, что непирофорный скелетный никелевый катализатор Ренея является более активным, чем Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с тем же содержанием никеля, как в случае гидрирования, так и в случае побочных реакций. Данное отличие можно объяснить тем, что несмотря на одинаковые параметры восстановления, в катализаторе Ренея фаза никеля находится в основном в металлическом состоянии в отличие от Ni-катализаторов на носителях, где преобладает оксидная фаза.

Таким образом, Ni катализаторы являются перспективными системами для гидрооблагораживания бионефти и ее модельных соединений. В ряде работ было показано, что на показатели селективности и активность катализаторов существенное влияние оказывает природа носителя, поэтому в тех случаях, когда в процессе важна роль самого активного компонента, необходимо свести к минимуму влияние носителя за счет получения высокопроцентных катализаторов. Согласно приведенным исследованиям Ni катализаторы очень быстро коксуются и теряют свою активность, а также имеют низкую коррозионную стойкость [91]. Поэтому актуальной задачей является поиск различных добавок, способствующих повышению активности и селективности Ni-содержащих катализаторов в реакции HDO, а также повышающих их прочность и устойчивость к кислотным средам и образованию кокса.

## 1.3.2. Биметаллические NiCu-содержащие катализаторы гидрооблагораживания бионефти и ее модельных соединений

Бинарные металлические системы изучались в течение нескольких десятилетий. Предпосылками данных исследований стало предположение, высказанное в рамках зонной теории о том, что изменение состава сплавов приводит к изменению электронных свойств поверхности сплава, что влияет на каталитическую активность сплава. Так, система Cu-Ni является уникальной модельной системой. Медь имеет электронную конфигурацию 3d<sup>10</sup> 4s<sup>1</sup> и в большинстве реакций обладает очень низкой каталитической активностью. В то время как, электронная конфигурация металлического Ni, согласно зонной модели, соответствует  $3d^{9.4}4s^{0.6}$ , а его активность во многих реакциях на несколько порядков выше. Так, при образовании кристаллической решетки металла орбитали атомов находятся очень близко к друг другу, образуя непрерывную зону, в которой делокализованы все электроны. В случае никеля d-зона перекрывается с s-зоной, при этом, некоторые энергетические уровни d-зона остаются не заполненными. Такие пустые уровни называются дырками в d-зоне и характеризуют дефицит электронов в ней. Металлы Fe, Co, Ni имеют постоянный магнитный момент равный числу атомов в кристалле, умноженному на векторную сумму спинов электрона в атоме. Считается, что электроны в d-зоне обуславливают этот магнитный момент. Так, измеренный магнитный момент Ni составляет 0.6 на атом, что соответствует нехватке 0.6 электронов в 3d-зоне.

Так как никель, обладает свободными делокализованными d-орбиталями в зоне проводимости, в то время как медь, имеет свободные d-электроны, можно предположить, что сплавление Cu и Ni приведет к заполнению в d-зоне и существенным изменениям каталитической активности последнего [103].

Кроме того, при сплавлении Ni и Cu образуется непрерывный ряд твердых растворов замещения (Рис. 1.3). Такие растворы образуются, если выполняются следующие условия:

- компоненты раствора имеют одинаковый тип решетки (изоморфизм)
- различие атомных радиусов компонентов не превышает 15 %
- атомы компонентов сплава имеют одинаковую валентность, т. е. одинаковое число электронов, которое атом может потерять из валентной оболочки, образуя ион
- взаимодействие между атомами компонента раствора слабое, т. е. силы притяжения и отталкивания малы [104].



**Рисунок 1.3.** Двухмерная модель неограниченного твердого раствора замещения Ni-Cu [104].

Sachtler с соавт. [105] проводили исследования структуры пленок сплава Ni-Cu методом измерения работы выхода фотоэлектронов. При их синтезе имеется широкая двухфазная область, отвечающая сплавам Ni<sub>0.98</sub>Cu<sub>0.02</sub> (x<sub>1</sub>) и Ni<sub>0.20</sub>Cu<sub>0.80</sub> (x<sub>2</sub>). На рисунке 1.4 представлен вид образующихся частиц, предложенный авторами исследования.

Тем не менее, в случае нанесенных сплавов в том, будут ли фазы разделены и каким образом играют важную роль такие факторы, как размер кристаллитов металла, природа носителя, методика приготовления и условия восстановления. В связи со стремлением системы минимизировать общую свободную энергию для большинства сплавов имеет место обогащение поверхности одним из компонентов. От того, какие типы частиц участвуют в реакции (Рис. 1.4) или от того, какое распределение атомов на поверхности, может зависеть адсорбционная способность сплава и его каталитическая активность.



**Рисунок 1.4.** Схематическое изображение типов частиц в пленках сплава Ni-Cu [105]. х – атомное содержание меди в составе фазы. Синяя область – Ni<sub>0.20</sub>Cu<sub>0.80</sub>, зеленая – Ni<sub>0.98</sub>Cu<sub>0.02</sub>.

Можно предвидеть каталитическую активность, если изучить адсорбционные способности катализатора. Обычно, чем выше количество адсорбированных молекул, тем, вероятно, будет выше активность катализатора. В случае биметаллических Ni-Cu сплавов по мере роста количества вводимой меди наблюдается снижение теплоты адсорбции и количества адсорбированного СО [106]. Кроме того, Cadenhead и Wagner [107] показали, что доля поверхности, адсорбирующей водород, резко снижается с добавлением первой порции меди, что означает обогащение поверхности медью в области составов, характеризующейся единственной фазой. При концентрации меди, превышающей 15 %, Sachtler. происходит фаз согласно разделение И полное инкапсулирование (обволакивание) фазы, обогащенной Ni [105]. При этом состав внешней обогащенной медью фазы не меняться с ростом содержания меди, соответственно, не изменятся состав поверхности, что подтверждают хемосорбционные данные (Рис. 1.5).



Рисунок 1.5. Адсорбция водорода на Ni-Cu сплавах при -196 °C [107].

На графике сплошной линией показано поведение, которое можно ожидать при образовании постоянных фаз, описанных Sachtler, пунктирной линией показано поведение сплава, если бы поверхность представляла собой непрерывно меняющийся ряд твердых растворов. В обоих случаях сделано предположение, что вклад в адсорбцию каждого поверхностного атома на поверхности рассматривается, как адсорбция на чистом металле: то есть, каждый атом никеля адсорбирует один атом водорода, в то время как, каждый атом меди не адсорбирует водород.

Однако предположение о сохранении индивидуальности металлов, входящих в состав сплава, не является до конца верным, так как не учитывает постулаты зонной теории, также как и не учитывает влияние возможной сегрегации. Кроме того, результаты исследования поверхности физическими методами и адсорбцией H<sub>2</sub> могут различаться. Это может быть вызвано одной из следующих причин (или их комбинацией):

- 1) присутствие водорода может привести к сегрегации никеля на поверхности;
- может происходить спилловер (миграция) адсорбированного водорода с никеля на медь с образованием меди с прочно адсорбированным на ней водородом;
- одиночный атом никеля не может адсорбировать водород, однако каждый изолированный атом никеля создает в своем ближайшем окружении смешанные Ni-Cu центры, способные на это [108].

Таким образом, каталитическая активность катализатора напрямую зависит от таких параметров, как фазовый состав (геометрический фактор) и электронное строение (электронный фактор) [109, 110]. На рисунке 1.6 представлена зависимость активности Ni-Cu сплавов в реакциях гидрогенолиза этана и дегидрирования циклогексана от состава сплава [111]. При добавлении к никелю 20 % меди скорость гидрогенолиза этана снижается, что можно объяснить влиянием геометрического фактора, так как активным центром в гидрогенолизе этана является пара атомов никеля. Введение меди в состав сплава уменьшает число активных центров, а следовательно, и его активность [112]. В той же области составов сплава скорость дегидрирования циклогексана сначала несколько увеличивается, а затем не зависит от состава сплава до тех пор, пока не достигается предел – 100 % Cu. Предполагается, что небольшое увеличение активности происходит благодаря увеличению скорости десорбции бензола вследствие понижения прочности  $\pi$ -связи бензола с никелем.



**Рисунок 1.6.** Активность никель – медных сплавов в реакциях дегидрирования циклогексана в бензол и гидрогенолиза этана в метан [111].

Таким образом, были получены сведения о каталитической активности сплавных Ni-Cu систем на основании структуры и состава сплавов, адсорбционных характеристик, и электронного строения. Полученные данные привели к пониманию каталитических свойств, как индивидуальных металлов, так и различных биметаллических систем и сыграли роль в создании современных катализаторов. Так, в последние время Ni-Cu системы получили большую популярность в процессах получения моторного топлива из возобновляемых сырья.

Yakovlev V.A. с соавт. [10] осуществили скрининг различных катализаторов и продемонстрировали возможность использования нанесенных катализаторов на основе никеля в реакции гидродеоксигенации алифатических И ароматических кислородсодержащих органических соединений. Ni-Cu катализаторы оказались более привлекательными для гидродеоксигенации, чем монометаллический Ni катализатор. С одной стороны, медь способствует восстановлению оксида никеля при температуре ниже 400 °С. С другой стороны, введение меди предотвращает метанирование производных жирных кислот при более высоких температурах. Скрининг носителей катализатора показал, что CeO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub> наиболее эффективны в целевом процессе, что может быть объяснено дополнительной активацией кислородсодержащих соединений на поверхности носителя. Представленные катализаторы имеют несульфидную природу и могут быть использованы для облагораживания бионефти с низким содержанием серы.

Биметаллические Ni-Cu катализаторы с различным содержанием металлов на δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> были исследованы в процессе гидрооблагораживания как анизола, так и бионефти, полученной путем быстрого пиролиза биомассы [78]. В обоих случаях биметаллический 16Ni2Cu катализатор оказался наиболее активным и имел более высокие показатели устойчивости к выщелачиванию и отложению кокса на поверхности по сравнению с другими образцами. Авторы объяснили это тем, что активность катализатора, вероятно, связана с размером и количеством активных  $Ni_xCu_{1-x}$  кластеров в исследуемом катализаторе, которые также снижают степень коксуемости и выщелачивания металлов во время реакции гидродеоксигенации бионефти. Суммарная селективность образования продуктов гидрогенолиза связей  $C_{аром.}$ —О и  $C_{алиф.}$ —О в молекуле анизола подает с уменьшением количества меди в составе твердого раствора. Было также показано, что соотношение Ni/Cu оказывает влияние на выход продуктов. Так, с увеличением содержания меди наблюдалось увеличение отношения алифатических продуктов к ароматическим. Стоит отметить, что в случае нанесенных катализаторов, превращение модельного соединения может также протекать и на центрах носителя. Так, конверсия анизола составляла 11.8 мол.%, однако удаление кислорода на  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не наблюдалось.

Активность катализаторов на основе Ni, полученных с помощью методов соосаждения и пропитки, была исследована в гидродеоксигенации гваякола [113]. Катализаторы, полученные совместным осаждением, имели высокое содержание активного компонента (37-58 вес.% Ni) и были стабилизированы SiO<sub>2</sub> и/или ZrO<sub>2</sub>. Тестирование катализатора в автоклаве при 320 °C и начальном давлении водорода 17 МПа показало, что основные продукты конверсии гваякола (циклогексан, циклогексанон и 1-метилциклогексан-1,2-диол) были получены в результате протекания двух маршрутов: частичная или полная гидродеоксигенация и гидрирование ароматического кольца. Принимая во внимание такие параметры реакции, как высокая конверсия гваякола, высокая степень HDO, небольшой выход нежелательных газообразных продуктов, и низкие значения образовавшегося кокса, образец Ni36.5Cu2.3/ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> был признан наиболее перспективной каталитической системой. Авторы отметили, что степень HDO возрастает с повышением температуры, в то время как конверсия гваякола, наоборот, уменьшается при коксовании катализатора.

Подобные эксперименты по гидродеоксигенации гваякола проводили Zhang и др. [12] с нанесенными Ni-Cu системами на однокомпонентный или двухкомпонентный носитель SiO<sub>2</sub> - ZrO<sub>2</sub>. Сложные оксиды SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (SZ) имели более высокую кислотность, чем у ZrO<sub>2</sub>. Кроме того, добавка Cu значительно улучшает кислотные свойства NiCu/SZ. При низких количествах Cu (5 вес.%), CuO может находиться в высокодисперсном состоянии на поверхности SZ. Результаты NH<sub>3</sub>-TПД и каталитические исследования показали, что сильные кислотные центры на поверхности катализатора могут способствовать образованию метилзамещенных соединений в процессе HDO гваякола.

Reddy Kannapu с соавт. [114] показали эффективность использования биметаллических Ni-Cu катализаторов, нанесенных на  $Al_2O_3$  и углеродные носители, по сравнению с монометаллическими системами, в гидродеоксигенации модельных соединений пиролизной нефти - п-крезола и фурфурола при реакции гидрирования с переносом протона из изопропанола. Был достигнут выход более 95 % смеси гидрированных и деоксигенированных циклических продуктов с высокой селективностью в образовании 4-метилциклогексанола при проведении реакции при 300 °C в чистом изопропаноле. Фурфурол восстанавливался до фурфурилового спирта с высоким выходом, что требовало использования более низких температур. Облагораживание бионефти на Ni-Cu/C катализаторе показало, что переработанная бионефть имеет более высокие показатели H/C и более низкие значения O/C.

Подводя итог, можно заключить, что Ni-Cu системы имеют высокую активность в процессе гидродеоксигенации, что подтверждается результатами работ, представленных в данной главе. Введение меди не только снижает температуру восстановления оксида никеля, но и снижает образование кокса на поверхности катализатора, а также влияет на селективность образования целевых продуктов. Было показано, что высокопроцентные катализаторы имеют высокий выход продуктов, не содержащих кислород. Вместе с тем, использование высококонцентрированных Ni-Cu систем позволяет снизить влияние активность селективность носителя на И катализатора В образовании гидродеоксигенированных продуктов. Однако. ДО сих пор нет исследований, посвященных изучению гидрогенолиза связи Саром.-О в молекуле анизола на высокопроцентных катализаторах на основе Ni-Cu сплавах. Также остается открытой проблема с выщелачиванием активного компонента в условиях повышенной кислотности. Решение данной проблемы будет рассмотрено в следующем разделе.

# 1.3.3. Биметаллические NiMo-содержащие катализаторы гидрооблагораживания бионефти и ее модельных соединений

В настоящее время для гидрооблагораживания бионефти и ее модельных соединений используют традиционные катализаторы нефтепереработки - сульфидированные CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторы. Однако загрязнение конечных продуктов серой при использовании сульфидированных Ni-Mo катализаторов делает их применение неэффективным. Решением данной проблемы может стать использование несульфидированных Ni-Mo систем. Одним из достоинств данных катализаторов является наличие в их составе Мо, который повышает коррозионную устойчивость катализатора. Так, согласно [82] при содержании молибдена в Ni-Mo сплаве

больше 15 % он имеет высокую устойчивость к кислотам, что является важным фактором в условиях работы с бионефтью, которая имеет низкое значение рН [1]. К тому же, в отличии от Ni-Cu катализаторов, Ni-Mo системы могут иметь в своем составе дополнительные координационно-ненасыщенные центры, оказывающие существенное влияние на каталитическую активность. Так, Bunch с соавт. [115] предложили три вида адсорбции бензофурана (БФ) на различных активных центрах: восстановленном носителе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Мо и Ni-Mo, входящих в состав катализатора (Рис. 1.7). Адсорбция бензофурана на ОН-группу поверхности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> слаба и не может активировать молекулу БФ. Таким образом, восстановление Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не приводит к появлению заметной активности в гидрировании или гидродеоксигенации бензофурана. Бренстедовские кислотные центры могут эффективно активировать молекулу бензофурана с введением Н<sup>+</sup> в двойную связь C=C, в результате чего C(sp2)-О становится C(sp3)-О и C-О связь ослабевает. При этом типе адсорбции реакция протекает преимущественно по маршруту гидрогенолиза связи C-O. Координационно-ненасыщенные центры (КНЦ), образовавшиеся при восстановлении Мо и Ni-Mo катализаторов, могут также активировать молекулу БФ путем сильной адсорбции молекулы через атом кислорода на анионной вакансии катализатора. Основным маршрутом при наличии КНЦ является гидрирование. При увеличении каталитической активности в гидрировании (за счет увеличения числа КНЦ) и/или при уменьшении активности в гидродеоксигенации (снижение числа кислотных центров), насыщение бензольного кольца является более предпочтительным маршрутом, чем гидрогенолиз, после чего происходит удаление кислорода. При использовании монометаллического Мо катализатора параллельно протекает как гидрирование, так и гидрогенолиз, из которых преобладает первый. В случае биметаллических Ni-Mo катализаторов основным маршрутом является гидрирование.



**Рисунок 1.7.** Виды адсорбционных центров при адсорбции бензофурана на Ni-Mo катализаторе, восстановленном при 475 °C.

Pstrowska и др. [81] получили результаты, согласно которым проведение процесса гидрооблагораживания с использованием катализатора NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> позволяет снизить содержание кислорода, азота и серы в пиролизной нефти, полученной из рапса, на 70.8, 21.1 и 33.3 вес.% соответственно, а в случае пиролизной нефти, полученной из рапсового жмыха, на 78.8, 29.0 и 71.4 вес.% соответственно.

Высокая активность и повышенная селективность в образовании углеводородов топливной фракции для реактивных двигателей (С8-С16) были достигнуты при гидрооблагораживании кокосового масла несульфидированном катализаторе на Мо-Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученном путем совместной пропитки носителя предшественниками Ni и Мо с последующим восстановлением при низких температурах [116]. Реакция протекала при давлении водорода 0.8 МПа, что значительно ниже, чем давление, применяемое в обычных процессах гидрооблагораживания (4-20 МПа). Было установлено распределение продуктов в зависимости от времени контакта. Кислородсодержащие соединения, такие как жирные кислоты и кетоны, образовывались при малых временах контакта, в то время как увеличение времени контакта приводило к повышению выхода углеводородов. В результате обработки кокосового масла, состоящего из триглицеридов, содержащих жирные кислоты с четным числом атомов углерода, в основном наблюдалось образование углеводородов с нечетным числом атомов, хотя тип углеводородов мог меняться при изменении времени контакта. Увеличение времени контакта привело к повышению доли четных углеводородов вследствие эффективного восстановления жирных кислот и, следовательно, к увеличению количества гидродеоксигенированных продуктов. Вместе с тем, большее время контакта (1.0 ч), приводило к разрыву связи между карбонильной группой эфира и α атомом углерода, или разрывом между β и γ атомами углерода в структуре жирных кислот с образованием углеводородов с нечетным числом атомов углерода.

Так, Tsurov с соавт. [117] исследовал состав катализатора и его каталитические свойства в зависимости от температуры восстановления α-NiMoO<sub>4</sub>. При этом авторы отметили, что в зависимости от условий восстановления получаются различные по своему составу Ni-Mo структуры, имеющие в своем составе различное распределение активных центров трех типов. Активные центры определялись методом температурно-программируемой десорбции. Активные центры первого типа представляют собой ансамбли Ni, второго типа – ансамбли Ni-Mo сплава с высоким содержанием никеля, третьего – ансамбли Мо и Ni-Mo сплавы с высоким содержанием молибдена. С увеличением температуры восстановления число АЦ третьего типа возрастает. Отмечено, что формирование Ni-Mo сплава приводит к подавлению гидрирования толуола.

В целом, Ni-Mo системы обладают высокой коррозионной стойкостью за счет образования Ni-Mo сплавов, а также имеют высокую активность и селективность в образовании продуктов, не содержащих кислород, за счет наличия КНЦ. Это делает их пригодными для использования в процессах переработки бионефти, обладающей высокими значениями pH, что обусловлено наличием альдегидных и кислотных функциональных групп в ее составе.

# 1.3.4. Катализаторы гидрооблагораживания на основе карбидов переходных металлов

В последние 5-10 лет значительно возрос интерес исследователей к карбидам переходных металлов. Эти материалы имеют высокую температуру плавления, твердость, высокую термическую стабильность, устойчивы практически ко всем видам химической коррозии [118]. В области катализа в силу своей уникальной электронной структуры карбиды переходных металлов имеют высокую каталитическую активность в реакциях гидрогенолиза [119], гидродеоксигенации [120], изомеризации [121] и гидрирования [122, 123].

Карбиды переходных металлов представляют собой «интерстициальный сплав» твердый раствор внедрения, который иногда образуется в сплавах систем, имеющих два элемента с сильно различающимися атомными размерами. При образовании карбидов атомы углерода (имеющие меньший атомный радиус по сравнению с металлом) внедряются в кристаллическую решетку металла, где они занимают октаэдрические пустоты в плотноупакованной решетке. В результате такого внедрения химические свойства этого материала значительно отличаются от свойств исходного металла. Изменяется электронная плотность, параметры кристаллической решетки становятся больше, расстояние кристаллической решетки увеличивается, что приводит к сокращению d-валентной зоны и увеличению плотности d-электронов уровня Ферми, что приводит к появлению свойств, схожих со свойствами благородных металлов [124]. Изменения электронных свойств при переходе от исходного металла к его карбиду обусловлено следующими факторами: перенос заряда от метала к неметаллу (углероду), гибридизация d-орбиталей металла с sp-орбиталями неметалла, увеличение расстояния металл-металл в кристаллической решетке [125]. Химические свойства карбида обусловлены: электронной («эффект определенными изменениями структуры лигандов») И уменьшением числа металлических атомов, доступных на поверхности («эффект ансамбля») [126]. Так, по сравнению с Мо(110), d-зона карбида молибдена Мо<sub>2</sub>С уширена, и ее центр расположен ниже уровня Ферми металла. В результате этого сдвига Мо<sub>2</sub>С

проявляет меньшую химическую активность по сравнению с металлическим Мо, т.е. слабее связывает такие адсорбаты как кислород или водород, а его каталитические свойства аналогичны свойствам металлов платиновой группы. Кроме этого, активность и селективность в значительной степени зависит от условий проведения реакции и природы адсорбируемых веществ. Например, в реакциях, включающих стадию адсорбции углеводородных интермедиатов (реакции гидрирования алкенов, метанирования, синтез Фишера-Тропша), карбид молибдена проявляет активность и селективность, сопоставимую с соответствующими характеристиками Ru и Ir. Так, например, Sinfelt с соавт. [119] показали, что начальная активность гидрогенолиза этана в присутствии карбида молибдена выше в 60 раз по сравнению с чистым молибденом.

В случае реакций с участием кислорода было показано, что карбид молибдена сильнее связывает кислород, по сравнению с металлическим молибденом, и его свойства близки к свойствам вольфрама [127]. В результате присутствия неметалла на поверхности катализатора происходит уменьшение числа доступных металлических активных центров и образование других типов адсорбционных и реакционных центров.

Карбид молибдена может использоваться в качестве каталитического материала с хорошим соотношением цены и качества, не уступающим по активности традиционным сульфидированным и платиновым катализаторам. Так, реакция изомеризации н-октана с использованием карбида молибдена и нанесенных платиновых катализаторов была исследована York с соавт. [121]. Результаты показали, что карбид молибдена имеет высокую селективность в образовании изомеров (более 90 %) и конверсию, близкую к термодинамическому равновесию (75 %), в то время как при тех же условиях Pt-катализаторы обладают относительно низкой конверсией и селективностью образования изомеров. Xiang с соавт. [128] изучали активность карбида молибдена в реакции гидродеазотирования хинолина. Было показано, что в отсутствие сульфидов карбид молибдена обладает схожей активностью с NiMo<sub>2</sub>S/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При этом значительно потребление снижается водорода, то есть основными продуктами являются ненасыщенные алкилбензольные соединения.

Кроме того, карбиды переходных металлов обладают рядом положительных свойств. Так, высокомарганцевая сталь, содержащая карбид титана, имеет срок службы в 5-10 раз выше, чем аналогичный продукт с большим содержанием марганца [118]. Карбид ниобия имеет важное применение в модификации и упрочнении поверхности композиционных материалов. Использование карбида ниобия в составе твердых сплавов на основе металлокерамики позволяет снизить содержание дефицитного и дорогого тантала с сохранением прочности [129].
Активность карбидов переходных металлов наиболее интенсивно изучалась в таких реакциях как гидрообессеривание (HDS) и гидродеазотирование (HDN) [130], однако процессам гидродеоксигенации продуктов пиролиза биомассы или же другим продуктам переработки растительного сырья и их модельным соединениям посвящено не так много работ.

Исследование гидрирующей активности нанесенных на у-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> карбидов молибдена, приготовленных методом температурно-программируемой реакции с СН<sub>4</sub>-Н<sub>2</sub>. было проведено Dolce с соавт. [131]. Катализаторы тестировали в реакциях гидродеоксигенации бензофурана, гидродеазотировании хинолина и гидрообессеривании бензотиофена при температуре 663 К и давлении водорода 13.8 МПа. Каталитическая активность карбидов была сопоставима с активностью промышленных сульфидных катализаторов, а некоторые образцы обладали более высокой активностью в процессе гидрирования. После проведения реакции на поверхности катализаторов были зафиксированы углеродные отложения, образование которых авторы связывают с влиянием носителя. Ramanathan с соавт. [132] также изучали активность карбидных катализаторов В реакциях гидродеоксигенации, гидродеазотирования И гидрообессеривания модельных соединений при давлении 3.1 МПа и температуре 370 °С в сравнении с промышленным сульфидным NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатором (Shell 324). Образцы представляли собой карбиды Mo, W, V и Nb с удельной поверхностью 20-80 м<sup>2</sup>/г и были приготовлены методом температурно-программируемой реакции с CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>. В реакции гидродеазотирования хинолина наиболее высокую активность показал карбид молибдена, в то время как в гидродеоксигенации бензофурана активность NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора была значительно выше, по сравнению с Мо<sub>2</sub>С.

Zhang с соавт. проводили исследование активности Ni-Mo карбидного катализатора, нанесенного на SiO<sub>2</sub>, в процессе гидродеоксигенации модельных соединений с различными кислородсодержащими функциональными группами: этилбензоат (карбоксильная группа), ацетон (кето-группа) и ацетальдегид (альдегидная группа) [133]. Конверсия этилбензоата снизилась с 99 % после 12 часов проведения реакции до 57 % после 72 часов проведения реакции, при этом селективность образования алифатических продуктов (циклогексан и метилциклогексан) снизилась, а ароматических (бензол и толуол) – увеличилась. С увеличением времени проведения процесса наблюдалось образование некоторых кислородсодержащих продуктов (бензойная кислота бензиловый спирт), a продуктов алкилирования (этилбензол, И также 1-этил-2-метилбензол, этилциклогексан). Исследование отработанного катализатора показало, что имеет место закоксовывание катализатора, в результате которого

происходит блокировка пор и снижение площади поверхности катализатора, а также аккумуляция кислорода на его поверхности, что приводит к образованию NiMo карбида, модифицированного кислородом – оксикарбида.

На основании результатов проведенного исследования с этилбензоатом авторы сделали следующие выводы:

- В процессе протекания реакции происходит отравление ответственных за гидрирование металлических активных центров NiMo карбида в результате накопления адсорбированных атомов кислорода на поверхности из-за чего гидрирующая способность катализатора со временем снижается.

 Накопление атомов кислорода на поверхности по-видимому приводит к модифицированию карбидных центров кислородом, в результате чего они приобретают кислотные свойства.

- Эти кислотные центры обуславливают бифункциональную активность катализатора и принимают участие в реакциях декарбоксилирования и алкилирования.

Авторы показали, что бифункциональная природа модифицированной кислородом поверхности Ni-Mo карбида также проявляется в процессе гидродеоксигенации ацетона и ацетальдегида. Основными реакциями были прямое гидрирование на металлических активных центрах, в результате которого ацетон превращался в изопропанол, а ацетальдегид в этанол, альдольная конденсация и дегидратация на кислотных центрах. Было исследовано влияние условий процесса на скорость протекания реакции по указанным маршрутам и показано, что во всех случаях повышение температуры реакции и давления приводит к увеличению конверсии. Особенно заметно с повышением температуры менялась скорость процессов альдольной конденсации и дегидратации, протекающих на кислотных центрах.

Нап с соавт. синтезировали образцы наноструктурированного карбида молибдена на многослойных углеродных нанотрубках ( $Mo_2C/CNT$ ) с различным содержанием карбида – 10-40 % [120]. Активность полученных систем в гидродеоксигенации метилпальмитата при температуре 240 °C и давлении 1.5 МПа сравнивали с активностью благородных металлов, нанесенных на углеродные нанотрубки (5 %Pt/CNT и 5 %Pd/CNT). Результаты исследования показали, что катализаторы на основе карбида молибдена обладают более высокой активностью (конверсия метилпальмитата составила 72-90 % на  $Mo_2C/CNT$ ), по сравнению с Pt/CNT и Pd/CNT (конверсия 32 и 41 %, соответственно) и более высокой стабильностью по отношению к выщелачиванию активного компонента. Наблюдалась более высокая селективность карбидов в одностадийном процессе превращения различных растительных масел в разветвленные углеводороды дизельного

ряда (селективность образования изо-продуктов достигала 55 %), что способствует уменьшению температуры замерзания полученного дизельного топлива. Также было показано, что в присутствии Mo<sub>2</sub>C катализаторов выше выход продуктов гидродеоксигенации метилпальмитата (гексадекана и гексадецена), на катализаторах платиновой группы выше выход продукта декарбоксилирования – пентадекана. Таким образом, катализаторы на основе карбида молибдена более эффективны с точки зрения сохранения числа атомов углерода в длинных цепочках углеводородов.

Различные карбидные катализаторы были протестированы в процессе получения биотоплива [134], при использовании катализатора  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> происходило полное гидрирование жирных кислот, образующихся при 100 % конверсии подсолнечного масла, с образованием алканов C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>, при этом выход C<sub>18</sub> составлял 30 %, тогда как на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 98 % конверсии масла образование алканов C<sub>18</sub> не наблюдалось, а выход жирных кислот достигал 30 %. Wang и др. [17] установили, что NiMoC катализаторы, нанесенные на мезопористые носители  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al-SBA-15, приводят к высоким выходам линейных углеводородов C<sub>15</sub>-C<sub>18</sub> в результате протекания реакций декарбоксилирования, декарбонилирования и гидродеоксигенации в процессе гидропереработки соевого масла.

Согласно литературным данным, введение никеля оказывает влияние на активность и селективность карбида молибдена, а также на процесс формирования карбидной фазы. Так, Jin с соавт. [16] использовали температурно-программируемый способ карбюризации для получения карбида молибдена, допированного никелем из оксидов никеля и молибдена путем обработки газовой смесью CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> в качестве источника углерода. Результаты показали, что добавление никеля уменьшает температуру образования карбида молибдена и увеличивает удельную площадь поверхности, а также значительно повышает каталитическую активность В гидродесульфуризации дибензотиофена. Установлено, что при атомном отношении Ni/Mo = 0.3 синергическое взаимодействие между никелем и молибденом достигает максимума. В соответствии с условиями реакции 330 °C, 3.0 МПа, объемная скорость 8 ч<sup>-1</sup>, степень превращения гидродесульфуризации дибензотиофена на Ni-Mo<sub>2</sub>C достигла 96.25 %, что в 1.57 раз выше, чем конверсия на Mo<sub>2</sub>C катализаторе. Da Costa с соавт. [135] изучили каталитическую активность PNiMo<sub>2</sub>C/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов в гидродесульфуризации 4,6-диметилдибензотиофена и показали, что, введение фосфора и никеля увеличивает активность PNiMo<sub>2</sub>C/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора.

Влияние никеля на активность и стабильность карбида молибдена было изучено в реакции паровой конверсии метана на образцах Ni–Mo<sub>2</sub>C с различным соотношением Ni/Mo равным 1/3, 1/2 и 1/1. Было показано, что в случае отношения 1/1 дезактивация

происходит в основном из-за зауглероживания, а для соотношения 1/3 основной причиной дезактивации было окисление карбида в оксид молибдена [136]. Также в реакции паровой конверсии метана активность Ni–Mo<sub>2</sub>C катализатора была исследована авторами [137]. Кроме увеличения каталитической активности при введении никеля в карбид молибдена, авторы отмечают и положительное влияние никеля на in-situ формирование фазы карбида молибдена.

Серия Ni–Mo биметаллических карбидов, содержащих фазы Mo<sub>2</sub>C, Ni и Ni<sub>6</sub>Mo<sub>6</sub>C, была протестирована в гидрировании CO [138], и было показано, что биметаллические образцы обладают более высокой активностью, чем карбид молибдена, при этом активность и состав продуктов реакции зависят от содержания никеля в катализаторе. Выход спирта повышался с увеличением содержания никеля и достигал максимума при мольном соотношении Ni/Mo = 0.5, при дальнейшем увеличении содержания никеля выход спирта падал. Авторы предполагают, что активной фазой для синтеза спирта является карбид состава Ni<sub>6</sub>Mo<sub>6</sub>C.

Для получения ценных химических продуктов из кислородсодержащих соединений - продуктов переработки растительного сырья необходимо контролировать разрыв различных связей в функциональных группах этих веществ. Для синтеза углеводородов, альдегидов и синтез-газа нужно селективно разрывать соответственно связи С-О, С-Н и С-С. Для того чтобы управлять селективностью продуктов, образующихся при разрыве той или иной связи, может быть использовано модифицирование карбида молибдена различными металлами. В работе [139] было исследовано влияние природы различных модифицирующих добавок (Ni, Cu) на селективность превращения этанола на катализаторах Mo<sub>2</sub>C. Было показано, что на поверхности немодифицированного Mo<sub>2</sub>C происходит преимущественно разрыв связей С-О с протеканием реакции дегидратации и образованием этилена. Введение никеля приводит к преобладанию маршрута разрыва С–С связей в молекуле этанола с образованием синтез-газа. Для предсказания реакционной активности и селективности превращения этиленгликоля на чистой и модифицированной различными металлами (Ni, Au, Cu и Pt) поверхности Mo<sub>2</sub>C была разработана микрокинетическая модель [140]. С использованием теории полуэмпирическая функционала плотности установлено, что барьер для разрыва связи С–О на ~7 ккал/моль ниже, чем разрыв связи С-Н, что может привести к высокой селективности разрыва С-О связи, в результате чего этиленгликоль подвергается гидродеоксигенации и полному разложению. При введении Ni, Au, Cu или Pt более слабое связывание кислорода (Таблица 1.2) приводит к риформингу этиленгликоля, в котором наибольшей активностью из всех исследуемых добавок обладает никель.

| Катализатор —        | Энерг           | ии связи атомов (ккал/ | моль)           |
|----------------------|-----------------|------------------------|-----------------|
|                      | С <sub>св</sub> | <b>O</b> <sub>C6</sub> | H <sub>c6</sub> |
| Pt–Mo <sub>2</sub> C | 143             | 80                     | 54              |
| Au–Mo <sub>2</sub> C | 90              | 64                     | 42              |
| Cu–Mo <sub>2</sub> C | 137             | 108                    | 55              |
| Ni–Mo <sub>2</sub> C | 165             | 114                    | 62              |
| Mo <sub>2</sub> C    | 176             | 161                    | 76              |

**Таблица 1.2.** Значения энергии связи атомов С, О, Н при разложении этиленгликоля на различных катализаторах [140].

Из анализа литературных данных по активности карбидных катализаторов в гидродеоксигенации кислородсодержащих соединений можно сделать следующие выводы:

- Карбиды переходных металлов обладают более высокой активностью в процессе гидродеоксигенации по сравнению с катализаторами на основе благородных металлов, которые более активны в реакции декарбоксилирования. Такое свойство карбидов делает их более перспективными материалами с точки зрения сохранения числа углеродных атомов в углеводородах C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>.

- Карбиды проявляют бифункциональные каталитические свойства, поскольку на их поверхности присутствуют как металлоподобные активные центры, отвечающие за гидрирование, так и кислотные центры, на которых происходят процессы метилирования, дегидратации и изомеризации.

- Состав и структура поверхности карбидов переходных металлов претерпевают изменения в ходе реакции. Для использования карбидов в качестве промышленных катализаторов необходимо установить корреляции между условиями проведения реакции, составом, структурой поверхности карбидов и их каталитической активностью.

- Введение никеля оказывает влияние на активность и селективность карбида молибдена, а также на процесс формирования карбидной фазы.

 Основные причины дезактивации карбидных катализаторов – окисление поверхности с образованием оксида металла или окси-углеродных фаз, а также зауглероживание поверхности.

# 1.4. Механизмы гидродеоксигенации модельных соединений бионефти на Ni-содержащих катализаторах

Поскольку изучение кинетики и механизмов реакции гидродеоксигенации соединений бионефти является сложным процессом, что связано с многокомпонентностью ее состава, большинство работ посвящено изучению не реального сырья, а исследованию кинетики гидродеоксигенации модельных соединений [141-143]

или их смесей [144-147]. Такой подход позволяет работать в условиях реакции, аналогичных условиям реальной гидрообработки, а также делает возможным изучение кинетики и механизма реакций и позволяет наблюдать взаимное влияние между компонентами модельной смеси. Основные результаты по механизму гидродеоксигенации на сульфидированных катализаторов были получены на примере молекул гваякола [4, 72, 148, 149], анизола [150, 151]. В основном, механизм конверсии кислородсодержащих соединений на сульфидированных катализаторах включает в себя гетеролитическую диссоциацию молекулярного водорода с образованием гидрид металлов (Мо-H, Ni-H) и сульфгидрильных групп (-SH) на первом этапе, стадию адсорбции реагента на вакансии серы (координационно-ненасыщенные атомы). Стоит учесть, что в зависимости от типа кислородсодержащего соединения и вида адсорбции может происходить дельнейшее его превращение по одному из маршрутов, таких как гидрирование, гидродеоксигенация, декарбоксилирование и др. [152, 153]. На рисунке 1.8. представлен механизм гидродеоксигенации 2-этилфенола на катализаторе Co-MoS<sub>2</sub>, предложенный Romero с соавт.. [154].



**Рисунок 1.8.** Механизм гидродеоксигенации 2-этилфенола на Co-MoS<sub>2</sub> катализаторе [154].

В случае несульфидированных катализаторов реакция гидродеоксигенации протекает на металлических центрах (Ni, Mo, и др.) или кислотных центрах носителя. Механизм реакции для этих систем, как правило, определяется бифункциональной

природой каталитических систем. Бифункциональность катализатора подразумевает два аспекта. С одной стороны, необходима активация кислородсодержащего соединения, что может быть достигнуто путем образования валентной связи на оксиде переходного металла или на катионе носителя либо АК. С другой стороны должна быть возможность присоединения водорода, адсорбированного на переходном металле, способном активировать молекулярный водород. Также при изучении механизмов реакции важно учесть такие факторы, как природа носителя, размер АК, взаимодействие между металлами в составе АК или взаимодействие металла с носителем и т.д. Ниже будут рассмотрены основные маршруты гидрооблагоражевания различных модельных соединений.

Могtensen с соавт. [9] изучали влияние размера частиц никеля в диапазоне от 5 нм до 22 нм на активность катализатора Ni/SiO<sub>2</sub> в реакции гидродеоксигенации фенола. Согласно полученным данным, при 5 часовой конверсии фенола при 275 °C и давлении 10 МПа наблюдается гидрирование реагента в основном до циклогексанола (Рис. 1.9). При этом при использовании частиц размером от 14 до 22 нм достигалась 100 % конверсия, тогда как при уменьшении размера частиц превращение фенола снижалось, а выход циклогексана возрастал с максимальным выходом (38 %) при использовании катализатора с размером частиц никеля 10 нм.



**Рисунок 1.9.** Схема реакции гидродеоксигенации фенола на Ni/SiO<sub>2</sub> катализаторе. Прямые стрелки указывают все маршруты реакции, которые являются основными при более мягких условиях; пунктирные стрелки показывают упрощённую схему для построения кинетической модели, используемую в работе [9].

Простая кинетическая модель, включающая образование циклогексанола и циклогексана показала, что скорость гидрирования фенола увеличивается с увеличением размера частиц, в то время как в случае гидродеоксигенации циклогексанола до циклогексана наблюдалась противоположная тенденция. Авторы пришли к выводу, что скорость гидродеоксигенации циклогексанола связана с долей ступенчатых центров на никелевых частицах (Рис. 1.10). Возможно, адсорбция кислородсодержащих соединений и разрыв связи С–О более легко происходит на низко-координационных атомах никеля.



**Рисунок 1.10.** Зависимость значений  $\text{TOF}_{\text{HYD}}$  и  $\text{TOF}_{\text{HDO}}$  и доли граневых, угловых и торцевых центров от дисперсности катализатора  $\text{Ni/SiO}_2$  [9]. Условия эксперимента: 1 г катализатора, 50 г фенола, T = 275 °C, P = 100 бар, время реакции = 5 ч. Расчет доли активных центров проводился согласно Benfield [155].

Поскольку гидродеоксигенация протекает после реакции гидрирования, можно сделать вывод, что необходим промежуточный размер частиц никеля для оптимальной гидродеоксигенации фенола на Ni/SiO<sub>2</sub> катализаторе. Так, необходимы относительно небольшие частицы для протекания гидродеоксигенации, однако слишком мелкие частицы будут иметь более низкую активность в гидрировании, что будет препятствовать росту общей степени удаления кислорода.

Zhang и др. [156] при исследовании гидрирования фенола на монометаллическом катализаторе Ni/ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> при 300 °C и давлении водорода 5.0 МПа наблюдали два независимых маршрута: (1) прямое удаление гидроксильной группы путем гидрогенолиза связи С–О фенола; и (2) непрямое удаление гидроксильной группы путем дегидратации насыщенного циклического спирта, образованного при гидрировании ароматического кольца фенола (Puc. 1.11).



**Рисунок 1.11.** Возможные маршруты реакции гидродеоксигенации фенола на Ni/ZrO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> катализаторах [156].

Экспериментальные результаты показали, что активность катализаторов, нанесенных на смешанные оксиды ZrO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> выше, чем у катализаторов, нанесенных на ZrO<sub>2</sub> при тех же условиях реакции. Существует две возможные причины, объясняющих этот результат. Во-первых, площадь поверхности по БЭТ катализаторов, нанесенных на ZrO<sub>2</sub>, меньше, чем у смешанных оксидов. Во-вторых, эксперименты NH<sub>3</sub>-TПД с использованием индивидуальных и смешанных носителей, показали, что сила кислотных центров и их общее количество в ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> выше, чем у ZrO<sub>2</sub>. Согласно [157], кислотные центры способствуют протеканию реакции гидрирования, изомеризации и крекинга. Кроме того, кислотные центры носителей могут катализировать реакцию дегидратации, которая может протекать совместно с гидрированием, катализируемым металлическими центрами, что способствует гидродеоксигенации соединений, содержащих кислород [158]. Кроме того, авторы отметили, что каталитическая активность и кислотные свойства катализатора, нанесенного на носитель с молярным соотношением Si/Zr, равным 3, выше, чем у катализаторов, нанесенных на носители с соотношением, равным 1 и 5. Это подтверждает, что повышенные кислотные свойства могут способствовать гидродеоксигенации фенола.

Наряду с фенолом в исследовании гидродеоксигенации часто используется гваякол - продукт деполимеризации лигнина, который эффективно и селективно гидрируется с образованием циклогексанола в присутствии Ni/MgO катализатора [159]. При давлении водорода 3.0 МПа, температуре 160 °C и времени реакции 4 ч может быть достигнута 96.86 % конверсия гваякола при 100 % селективности образования циклогексанола на данном катализаторе даже после 4-го цикла проведения реакции. Анализ процесса показал, что основным маршрутом являлось деметоксилирование гваякола. Авторы пришли к выводу, что второй возможный маршрут формирования циклогексанола не реализуется в данных условиях, поскольку при помощи ГХ-МС анализа в составе реакционной среды не был обнаружен 2-метоксициклогексанол (Рис. 1.12).



**Рисунок 1.12.** Предлагаемый маршруты гидрирования гваякола на Ni/MgO катализаторе [159].

Кроме того, исследование каталитического механизма реакции показало, что высокие показатели конверсии и селективности связаны с кислотно-щелочным взаимодействием между фенольной -OH группой и носителем MgO. Как правило, фенольные гидроксильные группы является кислотами Бренстеда [160], следовательно, они могут быть легко прикреплены к основанию Льюиса - MgO. В результате чего на MgO, обладающим отрицательным индуктивным эффектом, образуется промежуточное соединение (2) с избытком электронов, что ослабляет связь  $C_{\rm аром}$ -OCH<sub>3</sub> (Рис. 1.13). Благодаря синергическому эффекту восстановленного Ni и MgO (3) ослабленная  $C_{\rm аром}$ -OCH<sub>3</sub> связь рвется, образуя CH<sub>3</sub>OH и промежуточный продукт (4). Затем  $\pi$  связи промежуточного продукта (4) подвергаются гидрированию, что приводит к насыщению бензольного кольца и снижению кислотности OH группы и ее взаимодействия с MgO, с последующей диссоциацией конечного продукта.



**Рисунок 1.13.** Предлагаемый механизм каталитического гидрирования гваякола на катализаторе Ni/MgO [159].

Стоит отметить, что расчет кинетических данных в случае использования гваякола весьма затруднен, так как кинетическая модель конверсии гваякола, обычно включает в себя очень много маршрутов. Так, на основании литературных данных [69, 149, 161] и полученных результатов по распределению продуктов реакции, Escalona с соавт. [162] предположили схему каталитического превращения гваякола на восстановленных Ni-содержащих катализаторах, полученных из предшественников перовскита La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub> (Puc. 1.14). Гваякол может быть преобразован в фенол или анизол по маршрутам деметоксилирования (DMO) и путем прямого деоксигенирования (HDO), соответственно.

Кроме того, гидрирование (HYD) ароматического кольца гваякола приводит к образованию метоксициклогексанона и метоксициклогексанола. Изменение выхода циклогексанола от времени показывает, что его образование проходит через последовательное гидрирование фенола до циклогексанона, с последующим образованием циклогексанола. Кроме того, циклогексанол может быть получен путем DMO метоксициклогексанола. По результатам этого исследования, маршруты HYD и DMO были признаны основными маршрутами конверсии гваякола.



**Рисунок 1.14.** Схема реакции конверсии гваякола на восстановленных Ni-содержащих катализаторах, полученных из предшественников перовскита La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub> [162]. HYD – гидрирование, HDO – гидродеоксигенация, DMO – деметоксилирование, ME – метилирование, CR – гидрокрекинг.

Таким образом, по литературным данным можно сделать вывод, что превращение модельных соединений – продуктов деполимеризации лигнина в условиях процесса гидродеоксигенации в основном протекает по двум маршрутам. По первому реакционному маршруту может протекать гидрогенолиз кислородсодержащего соединения по связи Саром – О. По второму реакционному пути наблюдается гидрирование ароматического кольца. Кроме того, во время реакции могут протекать различные побочные процессы, такие как метилирование кольца, гидрокрекинг и др. Стоит отметить, что при выборе катализатора для использования в процессах гидрооблагораживания необходимо учитывать наличие бифункциональности каталитической системы. Так, никель является не только активатором водорода, но и может выступать активатором кислородсодержащих соединений, что дает никелевым катализаторам преимущество по сравнению с катализаторами на основе других переходных металлов.

#### 1.5. Выводы по обзору литературы и постановка задачи

На основании литературных данных можно заключить, что в условиях постоянного роста спроса на ископаемые природные ресурсы, биомасса может выступать в качестве недорого и неисчерпаемого сырья для производства моторных топлив и ценного химического сырья. На сегодня существует множество способов преобразования биомассы в различные формы энергии и органические материалы в зависимости от типа исходного сырья и конечных продуктов. Среди различных технологий преобразования, термохимический метод - пиролиз обеспечивает наиболее эффективный и удобный способ переработки биомассы в газообразные, жидкие и твердые виды топлив. Так, жидкий продукт, известный как бионефть, может стать частичной заменой ископаемой нефти.

Бионефть может быть получена при пиролизе различных типов сырья: древесины, сельскохозяйственных отходов, в том числе рисовой шелухи, соломы пшеницы, жмыха масличных культур. Пиролизная нефть представляет собой многокомпонентную смесь продуктов деполимеризации целлюлозы, гемицеллюлозы, лигнина, а также продуктов переработки триглицеридов и других компонентов растительного сырья. Кроме того по сравнению с ископаемым топливом, бионефть не считается источником CO<sub>2</sub>, поскольку диоксид углерода, поступающего в атмосферу, расходуется в процессе роста биомассы. Несмотря на существенные плюсы, промышленная переработка бионефти в топливо и химические вещества ограничена в связи с её отрицательными характеристиками, такими, как высокая вязкость, меняющаяся при хранении, высокое содержание воды и кислорода, низкие показатели теплотворной способности и высокие значения кислотности.

Однако стабильность бионефти может быть улучшена за счет уменьшения содержания кислорода путем проведения процесса гидрооблагораживания, включающего себя комплекс реакций, таких как гидрирование, гидродеоксигенация, В декарбоксилирование, гидрокрекинг и др. Данный процесс обычно проходит в два этапа. На первом этапе при низких температурах происходит гидрирование ненасыщенных связей и неполное гидрирование кислородсодержащих функциональных групп. Для данного процесса необходимы катализаторы, имеющие высокую активность в реакциях гидрирования. На втором этапе происходит гидродеоксигенация и другие реакции, приводящие к удалению кислорода. На данном этапе необходимы катализаторы, повышенной селективностью обладающие В процессе гидродеоксигенации И стабильностью к образованию кокса и действию высоких температур.

В поисках катализаторов в начале исследований, большинство работ было посвящено промышленным катализаторам гидроочистки нефтяных фракций

Ni(Co)MoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, однако при использовании данных каталитических систем необходимо использовать S-содержащие агенты, что приводит к увеличению содержания серы в конечных продуктах гидрооблагораживания. Катализаторы на основе благородных металлов также не нашли должного применения в данном процессе, в первую очередь из-за их высокой стоимости. Поэтому в последние годы появляется все больше работ с использованием нанесенных и высокопроцентных катализаторов на основе переходных металлов, большинство из которых содержат Ni. В качестве модельных соединений для изучения реакции гидродеоксигенации и тестирования катализаторов используют ароматические соединения, содержащие эфирную группу, такие как гваякол и анизол, а также различные метиловые и этиловые эфиры алифатических кислот  $C_8-C_{18}$ .

Существует рад работ, подтверждающих высокую активность Ni-Cu, Ni-Mo, и Ni-Mo-C систем в процессах гидрооблагораживания бионефти и ее модельных соединений. Было показано, что введение Си в Ni-содержащий катализатор не только понижает температуру восстановления оксида никеля, но и снижает образование кокса на поверхности катализатора. Кроме того, соотношение Ni/Cu очень сильно влияет на каталитическую активность и селективность в превращении анизола на нанесенных Ni-Cu катализаторах. Важным требованием к катализатору процесса гидрооблагораживания является его коррозионная стабильность, которая может быть достигнута при использовании катализаторов с высоким содержанием молибдена, который значительно повышает устойчивость катализатора к кислой среде. К тому же, наличие в координационно-ненасыщенных восстановленных Ni-Mo системах центров Mo обеспечивает высокие показатели гидродеоксигенации кислород-содержащих соединений. Наиболее простым способом получения Ni-Mo каталитических систем является восстановление оксидных предшественников, при этом содержание металлических фаз можно контролировать путем варьирования температуры восстановления исходного образца. Другим способом повышения коррозионной и термической стойкости и прочности Ni-содержащих катализаторов является использование карбидных Ni-Mo систем. Введение никеля в карбид молибдена, в свою очередь, оказывает влияние на активность и селективность в образовании конечных продуктов гидродеоксигенации жирных кислот, а также на процесс формирования карбидной фазы и протекание процессов дезактивации катализатора. Таким образом, все рассмотренные системы имеют свои преимущества. Вместе с тем, использование высокопроцентных Ni-Cu, Ni-Mo, и Ni-Mo-C систем позволяет не только повысить активность Ni-содержащих катализаторов в реакции HDO за счет увеличения содержания активного компонента, но и снизить

влияние носителя, который может приводить к закоксовыванию катализатора и его дальнейшей дезактивации.

Несмотря на то, что в литературе описано достаточно большое количество результатов о влиянии носителя, условий синтеза и других параметров на активность каталитических систем с низким содержанием активного компонента, до сих пор представлено мало данных о влиянии количества вводимого никеля на формирование активной фазы высокопроцентных катализаторов на основе Ni-Cu, Ni-Mo сплавов и Ni-Mo-C карбидов, и данных по исследованию активности, стабильности и селективности катализаторов реакции гидродеоксигенации соединений с различными В кислородсодержащими функциональными группами, что и послужило основной целью данной работы. В качестве модельных соединений в настоящей работе был выбран анизол, который имеет в своем составе кислородсодержащую эфирную группу и представляет собой класс ароматических соединений, содержание которых в бионефти достигает очень высоких весовых процентов. Поскольку большинство работ по изучению карбидных Ni-Mo катализаторов посвящено исследованию алифатических сложных эфиров кислот С<sub>8</sub>-С<sub>18</sub>, особый интерес представляет сравнение активности карбидных катализаторов в гидродеоксигенации анизола и этилового эфира декановой кислоты – этилкапрата.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Исследование влияния состава NiCu-содержащих катализаторов на их активность и селективность в реакции гидродеоксигенации анизола – модельного соединения продуктов переработки растительного сырья.

2. Изучение влияния температуры восстановления NiMoO<sub>x</sub> системы на формирование активной фазы NiMo-катализаторов и определение основных кинетических параметров реакции гидродеоксигенации анизола в их присутствии.

3. Определение закономерностей протекания реакции гидродеоксигенации модельных органических субстратов с различными кислородсодержащими функциональными группами на примере анизола и этилкапрата в присутствии катализаторов на основе Ni- и Мо-содержащих карбидов.

### ГЛАВА 2. Материалы и методы

### 2.1. Реактивы

В работе были использованы следующие реактивы: Анизол (химическая чистота 99 %, Acros); Этилкапрат (химическая чистота 99 %, Acros); Гексадекан (химическая чистота 99 %, Acros); Никель (II) азотнокислый 6-водный Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Ч, «Реахим»); Молибдат аммония (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O (ЧДА, «Реахим»); Медь (II) азотнокислая 3-водная Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O (ЧДА, «Реахим»); Никель углекислый основной водный NiCO<sub>3</sub>·3Ni(OH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, ГОСТ 4466-78 (Ч); Аммиак водный NH<sub>4</sub>OH, ГОСТ 24147-80 (ОСЧ); Тетраэтоксисилан C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>Si (ЧДА, «Реахим»); Лимонная кислота C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O (ЧДА, «Реахим»); Этилсиликат-32 (ЧДА, «Реахим»); Уксусная кислота ледяная, ГОСТ 61-75 (ХЧ) Водород технический ГОСТ 3022-80 марка А. Все реактивы использовались без дополнительной очистки.

### 2.2. Методики приготовления катализаторов

#### 2.2.1. Приготовление высокопроцентных NiCu-SiO<sub>2</sub> катализаторов

Для приготовления высокопроцентных катализаторов с содержанием активного компонента 90 вес.% и заданными концентрациями Ni и Cu в кварцевой чашке на плитке сплавлялись определенные навески Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O (Таблица 2.1) до образования вязкой субстанции, после чего чашку помещали в муфельную печь и прокаливали образцы при температуре от 150 до 400 °C (скорость нагрева составляла 10 °C/мин) в течение 2 часов, затем охлаждали и растирали в порошок. После чего для стабилизации катализаторов 10 вес.% SiO<sub>2</sub> необходимый объем тетраэтоксисилана растворяли в этиловом спирте и пропитывали полученным раствором оксиды с учетом их влагоемкости. Затем сушили их при 100 °C в течение 2 часов и прокаливали при 400 °C в течение 2 часов.

| Катализатор               | $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O, r.$ | Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, г. | т оксидов, г. | $C_8H_{20}O_4Si$ , $r$ . |
|---------------------------|------------------------------|--|---------------|--------------------------|
| Ni5Cu85-SiO <sub>2</sub>  | 64.691                       | 4.952  | 18.883        | 7.388                    |
| Ni15Cu75-SiO <sub>2</sub> | 57.075                       | 14.856   | 19.482        | 7.504                    |
| Ni30Cu60-SiO <sub>2</sub> | 45.697                       | 29.694   | 20.090        | 7.743                    |
| Ni45Cu45-SiO <sub>2</sub> | 34.223                       | 44.591   | 20.780        | 8.004                    |
| Ni60Cu30-SiO <sub>2</sub> | 22.837                       | 59.495   | 21.430        | 8.256                    |
| Ni75Cu15-SiO <sub>2</sub> | 11.453                       | 74.328   | 21.160        | 8.031                    |
| Ni85Cu15-SiO <sub>2</sub> | 3.805                        | 84.243   | 20.850        | 8.034                    |
| Ni-SiO <sub>2</sub>       | 0                            | 89.174   | 22.606        | 8.721                    |

**Таблица 2.1.** Рассчитанные навески нитратов никеля и меди, используемые для приготовления оксидов и катализаторов.

#### 2.2.2. Приготовление высокопроцентных NiMoO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> катализаторов

NiMoO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> катализатор был синтезирован золь-гель методом. Для того чтобы получить гомогенную систему было выбрано соотношение Ni/Mo=1, что позволит получить молибдат никеля в качестве прекурсора для получения каталитических систем. Для этого в стеклянную емкость помещались 35 г основного карбоната никеля NiCO<sub>3</sub>·3Ni(OH)<sub>2</sub>·2.7H<sub>2</sub>O и 65 г молибдата аммония (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O, масса которых была рассчитана из предполагаемого конечного соотношения Ni/Mo, как 1:1, затем к смеси приливалось 100 мл раствора аммиака. В процессе перемешивания в течение 1 ч полученной суспензии на магнитной мешалке добавлялся промышленный этилсиликат-32 в объеме 2 мл. NiMoO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> система была получена в результате последующей фильтрации, сушки и прокалки образовавшегося золь-геля при 500 °C в течение 1 ч. Элементный состав полученного катализатора приведен в таблице 2.2.

Таблица 2.2. Элементный состав полученной системы при прокаливании золь-геля при 500 °С.

| Образец                              | Ni, вес.% | Мо, вес.% | <i>SiO</i> <sub>2</sub> , <i>вес</i> .% | Ni/Mo |  |
|--------------------------------------|-----------|-----------|---|-------|--|
| NiMoO <sub>x</sub> -SiO <sub>2</sub> | 28        | 43        | 2                                       | 1     |  |

Из данных по элементному анализу можно установить, что полученная система отвечает формуле NiMoO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>.

Катализаторы для исследования реакции гидродеоксигенации анизола были приготовлены активацией NiMoO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> в восстановительной среде (100 % H<sub>2</sub>) при 470, 570 и 750 °C. Для более детального исследования образцов физико-химическими методами катализаторы были восстановлены также при температурах 300 и 700 °C.

#### 2.2.3. Приготовление высокопроцентных NiMoC-SiO<sub>2</sub> катализаторов

Биметаллические Ni-Mo карбидные катализаторы с молярным соотношением Ni/Mo 0, 0.5, 1, 2 и 6, а также монометаллические Ni и Mo карбидные системы были синтезированы способом, основанном на методе Пекини [138, 163] с использованием лимонной кислоты в качестве полимеризующего/комплексообразующего агента. Для приготовления катализатора в кварцевой чашке на плитке сплавляли определенные навески солей Ni(NO<sub>3</sub>)<sup>2</sup>·6H<sub>2</sub>O и (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O (Таблица 2.3), которые растворялись в воде при перемешивании и нагреве до 40 °C. Затем добавлялась лимонная кислота в расчете один к одному мольного соотношения лимонной кислоты и металлов. После образования однородного раствора к нему приливался этилсиликат-32, а температура повышалась до 150 °C. Раствор нагревался до образования вязкого раствора темно-синего цвета в случае молибдена и зеленого в случае никель-молибдена. Затем образцы выдерживались в сушильном шкафу при 110 °C в течение 10 часов, полученный сухой остаток растирался в порошок. Далее порошок прокаливали в кварцевом реакторе при 400 °С в инертной среде в течение 5 часов с последующей пассивацией и дельнейшим восстановлением образцов при 600 °С в течение 2 часов. После восстановления образцы пассивировались для предотвращение их окисления на воздухе.

| Катализатор<br>(6 вес.% SiO <sub>2</sub> ) | Масса<br>(NH4)6M07O24·4H2O, г | Масса<br>Ni(NO₃)2•6H2O, г | Macca<br>C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> ∙H₂O, г | Объем<br>этилсиликата-<br>32, мл |
|--|-------------------------------|---------------------------|---|----------------------------------|
| MoC-SiO <sub>2</sub>                       | 20                            | 0                         | 23.8  | 1                                |
| Ni <sub>0.5</sub> MoC-SiO <sub>2</sub>     | 20                            | 16.47                     | 35.58   | 1.4                              |
| NiMoC-SiO <sub>2</sub>                     | 20                            | 32.94                     | 47.6  | 1.75                             |
| Ni <sub>2</sub> MoC-SiO <sub>2</sub>       | 20                            | 65.89                     | 70.99   | 1.66                             |
| Ni <sub>6</sub> MoC-SiO <sub>2</sub>       | 10                            | 99.46                     | 83.84   | 2.56                             |
| Ni(C)-SiO <sub>2</sub>                     | 0                             | 20                        | 14.4  | 0.4                              |

**Таблица 2.3.** Рассчитанные навески нитратов никеля, молибдатов аммония, и лимонной кислоты, используемые для приготовления катализаторов.

### 2.3. Тестирование катализаторов в реакциях гидродеоксигенации и гидрирования этилкапрата и анизола

Исследование активности катализаторов проводилось на установке высокого давления в закрытом реакторе из нержавеющей стали объемом 300 мл (Рис. 2.1). Реактор был снабжен механической мешалкой с магнитным приводом, термопарой и датчиком давления, а также системой контроля скорости перемешивания, температуры и давления внутри реактора. Перед реакцией серия Ni-Cu катализаторов в виде измельченного

порошка (<0.071 мм) массой 1 г активировались in situ внутри реактора в восстановительной атмосфере (100 % H<sub>2</sub>) в проточном режиме (скорость потока H<sub>2</sub> – 100 см<sup>3</sup>/мин) при давлении 0.1 МПа и температуре T=350 °C в течение 1 часа в отсутствие реагента. NiMoO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> и карбидные катализаторы предварительно восстанавливались в кварцевом реакторе в водороде (скорость потока H<sub>2</sub> – 100 см<sup>3</sup>/мин) при температуре 300-750 °C согласно данным ТПВ, затем реактор охлаждался и катализаторы пассивировались. Перед началом реакции все катализаторы в виде порошка (<0.071 мм,  $m_{kat}$ =1 г) активировались in situ внутри реактора в восстановительной атмосфере (100 % H<sub>2</sub>) в проточном режиме (скорость потока H<sub>2</sub> – 100 см<sup>3</sup>/мин) при давлении 0.1 МПа и T=350 °C в течение 1 часа в отсутствие реагента.



Рисунок 2.1. Принципиальная схема автоклавной установки. В1–В8 – запорные вентили; РПС - регулятор давления после себя; РРГ – регулятор расхода газа; ЭД – электродвигатель; Р – автоклавный реактор; ПКл – предохранительный клапан с разрывной мембраной; ЭП – электропечь; М – манометр; РДС – регулятор давления до себя; РВ<sub>1</sub>, РВ<sub>2</sub> – регулировочные вентили.

После восстановления/активации катализатора при T=350 °C и охлаждения реактора раствор этилкапрата или анизола в гексадекане помещался в реактор при 0.1 МПа и 25 °C (станд. усл.) без доступа кислорода воздуха, чтобы избежать окисления катализатора. Затем при комнатной температуре в реактор подавали H<sub>2</sub>, после чего реактор герметизировался. Количество водорода определялось из условия достижения приблизительно десятикратного мольного избытка H<sub>2</sub> по отношению к реагенту. Далее реактор нагревался с помощью печи до требуемой температуры, по мере роста которой также увеличивалось давление. После достижения нужной температуры в реактор подавали H<sub>2</sub> до 6 МПа. Время начала и окончания реакции соответствовало моменту включения и выключения перемешивания. Скорость перемешивания - 2000 об./мин. В процессе реакции отбирались пробы через определенные интервалы времени, и проводился их анализ. По окончании реакции реактор охлаждался вновь до комнатной

температуры. В таблице 2.4 представлены данные об условиях проведения процесса для исследуемых катализаторов.

| Катализатор    | Ni-SiO <sub>2</sub> , NiCu-SiO <sub>2</sub> | NiMoO <sub>x</sub> -SiO <sub>2</sub> | Ni(C)-SiO <sub>2</sub> , Ni <sub>n</sub> MoC-SiO <sub>2</sub> | MoC-SiO <sub>2</sub> |
|----------------|---|--------------------------------------|---|----------------------|
| Реагент        | анизол                                      | анизол                               | анизол либо   | анизол либо          |
|                | willigeth                                   | uningon                              | этилкапрат  | этилкапрат           |
| Растворитель   | ундекан                                     | гексадекан                           | гексадекан  | гексадекан           |
| Объем раствора | 50  | 100                                  | 50  | 50                   |
| Концентрация   |   |                                      |   |                      |
| реагента в     | 6   | 15                                   | 6   | 6                    |
| растворе, об.% |   |                                      |   |                      |
| Taunanamuna    |   |                                      |   | 280                  |
| remnepumypu    | 280   | 300                                  | 320   | 300                  |
| реактора, С    |   |                                      |   | 320                  |
| Давление, МПа  | 60  | 60                                   | 60  | 60                   |
| Скорость       |   |                                      |   |                      |
| перемешивания, | 2000  | 2000                                 | 2000  | 2000                 |
| об./мин        |   |                                      |   |                      |

**Таблица 2.4.** Условия проведения процесса гидрообработки модельных соединений продуктов переработки растительного сырья.

#### 2.4. Анализ продуктов реакции

Качественный анализ жидких продуктов осуществлялся на хромато-массспектрометре Agilent 7000B с анализатором на основе тройного квадруполя и кварцевой капиллярной колонкой HP-5ms (J&W Agilent, стационарная фаза: 5 % фенил–95 % диметилполисилоксан, 30 м × 0.25 мм × 0.25 µм), для идентификации компонентов анализируемой пробы использовалась база данных NIST.11.

Анализ жидких продуктов реакции в случае Ni-Cu катализаторов проводился при помощи газового хроматографа «Хромос ГХ-1000» (г. Дзержинск), оснащенного ДИП (детектор пламенно-ионизационный) и капиллярной колонкой Zebron ZB-1 (стационарная фаза 100 % диметилполисилоксан, длина 30 м, внутренний диаметр 0.32 мм, толщина фазы 0.25 мм). В качестве газа-носителя использовался аргон с расходом 60 мл/мин. Температурная программа колонки Zebron ZB-1: 10 мин. – постоянная температура 70 °С, 4 мин. – нагрев со скоростью 15 °С/мин., 6 мин. – постоянная температура 280 °С, температура испарителя – 280 °С, температура детектора – 260 °С. Проба вводилась в количестве 0.3 мкл жидкостным шприцем. Количественный анализ жидких продуктов реакции для карбидных и Мо-содержащих образцов проводился при помощи газового хроматографа «Agilent Technologies GC-7820A», оснащенного ДИП (детектор пламенно-ионизационный) и капиллярной колонкой Zebron ZB-5HT в случае с этилкапратом (стационарная фаза 100 % диметилполисилоксан, длина 30 м, внутренний диаметр 0.32 мм, толщина фазы 0.25  $\mu$ ). В качестве газа-носителя использовался аргон с расходом 60 мл/мин.

2 мин., затем нагрев со скоростью 8 °С/мин до 280 °С с поддержанием постоянной конечной температуры в течение 2 минут. Для анализа жидких продуктов конверсии анизола использовалась капиллярной колонкой Zebron ZB-FFAP (стационарная фаза 100 % диметилполисилоксан, длина 30 м, внутренний диаметр 0.32 мм, толщина фазы 0.5  $\mu$ M). В качестве газа-носителя использовался аргон, расход 60 мл/мин. Температурная программа колонки: 50 °С в течение 7 минут с последующим нагревом со скоростью 3 °С/мин до 180 °С и выдерживанием конечной температуры в течение 3 мин. Проба вводилась в количестве 0.5 мкл жидкостным шприцем. Точность хроматографического анализа составляла 5 %. Идентификация компонентов реакционной смеси проводилась по временам удерживания на хроматограмме, которые определялись отдельно для каждого компонента в процессе калибровки, а мольные доли реагента и продуктов реакции рассчитывались с использованием площадей пиков компонентов реакционной смеси.

Степень превращения исходного вещества  $X_{ahu3on}$  (%) =  $\left(1 - \frac{\eta_{ahu3on}^{t}}{\eta_{ahu3on}^{0}}\right) \cdot 100\%$ , где

 $\eta^0_{_{ahu3on}}$  – начальная мольная доля анизола,  $\eta^t_{_{ahu3on}}$  – мольная доля анизола в жидкой фазе через время реакции t.

Селективность образования продуктов, не содержащих кислород, определялась по степени гидродеоксигенации (ГДО), которая рассчитывалась по следующей формуле:

Степень ГДО (%) = 
$$\frac{\sum \eta_{\text{O-free}}^{\text{t}}}{\eta_{\text{анизол}}^{0} - \eta_{\text{анизол}}^{\text{t}}} \cdot 100\%$$

где  $\eta^0_{aнизол}$  - начальная мольная доля анизола/этилкапрата (100 мол.%);  $\eta^t_{O-free}$  - количество *i*-го компонента, не содержащего кислород (мол.%) через время реакции t;  $\eta^t_{aнизол}$  – мольная доля анизола/этилкапрата в жидкой фазе через время реакции t.

#### 2.5. Исследование коррозионной стойкости катализаторов

Исследование коррозионной стойкости катализаторов проводилось путем обработки фракции образца концентрированной уксусной кислотой при нагревании. Предварительно восстановленный и запассивированный катализатор (порошок <0.071 мм) массой 1 г и ледяную уксусную кислоту (100 мл) помещали в коническую колбу на 250 мл, снабженную обратным холодильником, и нагревали до температуры кипения ледяной уксусной кислоты (118 °C). Обработку проводили в течение 2 часов. Затем катализатор отделяли от уксусной кислоты путем фильтрации и промывали его дистиллированной водой с последующей сушкой при 110 °C в течение 12 часов. При

помощи элементного анализа (АЭС) определялось количество металлов, перешедших в раствор уксусной кислоты.

### 2.6. Физические методы исследования катализаторов

#### 2.6.1. Температурно-программируемое восстановление (ТПВ)

Исследование образцов методом ТПВ проводили в токе смеси газов – H<sub>2</sub> (10 %) и Ar (90 %), скорость потока газов – 20 мл/мин, масса навески катализатора 0.1 г на приборе «Хемосорб» (ООО «Современное лабораторное оборудование», Россия). Образцы помещали в U - образный кварцевый реактор и нагревали в восстановительной атмосфере с постоянной скоростью нагрева 8 °C /мин до достижения температуры 1000 °C. Изменения концентрации водорода в смеси на выходе из реактора регистрировали при помощи детектора по теплопроводности (ДТП). Для определения выделяющихся газов при восстановлении использовался анализатор остаточных газов QMR 200 фирмы Stanford Research Systems (США), оснащенный квадрупольным масс-спектрометром.

Количественная оценка потребляемого водорода (ммоль/г) во время восстановления NiMoO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> катализатора производилась путем сравнения площади пика восстановления эталонного образца (NiO) и площадей пиков, полученных для катализатора. Оксид никеля был получен путем прокаливания NiCO<sub>3</sub>·3Ni(OH)<sub>2</sub>·2.7H<sub>2</sub>O в течение 2 часов при 600 °C на воздухе.

### 2.6.2. Определение фазового состава и размеров ОКР частиц активного компонента (АК) катализаторов методом рентгенофазового анализа (РФА)

Дифракционные исследования выполняли на дифрактометре D8 (Bruker Германия). Дифрактометр оборудован зеркалом Гёбеля (Bruker, Германия), формирующим параллельный рентгеновский пучок. Используемое излучение CuK<sub>α</sub> с длиной волны  $\lambda$ =1.5418 Å. Средний размер кристаллитов определяли из уравнения Шеррера по интегральной ширине дифракционных линий:

$$D_{hkl} = \frac{\lambda}{\beta \cos\theta},$$

где  $\lambda$  - длина волны,  $D_{hkl}$  – эффективный размер кристаллита, который зависит от его формы и направления [*hkl*],  $\beta$  - интегральная ширина линии.

Был проведен количественный фазовый анализ с помощью Метода Ритвельда.

# 2.6.3. Определение элементного состава и электронного состояния АК на поверхности катализаторов методом РФЭС

РФЭС исследование химического состава никелевых катализаторов проводилось на фотоэлектронном спектрометре SPECS Surface Nano Analysis GmbH (Германия). Спектрометр оснащен полусферическим анализатором PHOIBOS-150, рентгеновским монохроматором FOCUS-500, и источником рентгеновского характеристического излучения XR-50M с двойным Al/Ag анодом. Отличительной особенностью данного спектрометра является наличие ячейки высокого давления, позволяющей проводить термическую обработку катализаторов в атмосфере различных газов при давлении 0.1-0.5 МПа и температуре 20-450 °C.

Для записи спектров использовали монохроматизированное излучение Al  $K\alpha$  ( $h\nu$  = 1486.74 эВ). Калибровка шкалы энергий связи ( $E_{cB}$ ) производилась методом внутреннего стандарта по линии Ni2p никеля в металлическом состоянии, входящего в состав катализаторов ( $E_{cB}$  = 852.7 эВ). Относительные концентрации элементов в зоне анализа определялись на основании интегральных интенсивностей РФЭС линий с учетом сечения фотоионизации соответствующих термов [164]. Для детального анализа использовалось разложение спектров на индивидуальные составляющие. Соответственно, после вычитания фона по методу Ширли [165], экспериментальная кривая раскладывалась на ряд линий, соответствующих фотоэмиссии электронов из атомов в различном химическом окружении. Обработка данных производилась с помощью пакета программ CasaXPS [166]. Форма пиков аппроксимировалась симметричной функцией, полученной сверткой функций Гаусса и Лоренца.

Перед исследованием восстановленные катализаторы спрессовывались в таблетки диаметром ~9 мм толщиной ~1 мм. Перед записью спектров все катализаторы были обработаны непосредственно в ячейке высокого давления РФЭС спектрометра в атмосфере водорода (0.12 МПа.) при температуре ~ 350 °C в течение 30 минут. После откачки водорода катализаторы переносились в камеру анализатора спектрометра без контакта с атмосферой воздуха, где проходил их анализ. Восстановление в ячейке высокого давления РФЭС спектрометра проходило следующим образом:

Загрузка образца, откачка до сверхвысокого вакуума (10<sup>-7</sup> мбар), напуск водорода (~1000 торр, объем ячейки ~1л).

Нагрев до ~ 350 °C в течение 10 минут, обработка при ~ 300-310 °C в течение 30 минут, откачка ячейки и охлаждение образца до комнатной температуры в вакууме.

# 2.6.4. In situ исследование восстановления NiMoO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> катализатора методом рентгенофазового анализа с использованием синхротронного излучения (РФА СИ)

Исследование восстановления NiMoO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> катализатора проводилось методом РФА с использованием синхротронного излучения в Сибирском Центре Синхротронного и Терагерцового Излучения. Исследование осуществляли на прецизионном рентгеновском дифрактометре, смонтированном на канале вывода накопителя электронов ВЭПП-3. Прецизионный рентгеновский дифрактометр включал в себя монохроматор, систему коллимации и позиционно-чувствительный детектор. Кристалл-монохроматор Ge(111) однократного отражения позволял отклонять монохроматический пучок в вертикальной плоскости вверх на ~30°. обеспечивая степень монохроматизации излучения  $\lambda \Delta / \lambda \sim (2 \div 3) \cdot 10^{-4}$ . Рабочая длина волны излучения составляла  $\lambda = 1.7308$  Å. Дифрактометр высокотемпературной камерой-реактором XRK-900 оснащен производства Anton Paar, Австрия. Образец загружали В открытый держатель, позволяющий реакционной смеси проходить через объем образца, и помещали в камерудифрактометре реактор. Камеру располагали на таким образом, чтобы монохроматический пучок синхротронного излучения падал на поверхность образца под углом ~15°. Рентгенограммы катализатора были зарегистрированы в диапазоне углов 28-60°, время накопления кадра 1 мин. Скорость подъема температуры в процессах в процессе восстановления в водороде – 5 °С/мин. Скорости потока газов поддерживали 70 мл/мин.

#### 2.6.5. CHNS-O элементный анализ катализаторов

При помощи универсального элементного CHNS-O анализатора Vario EL Cube (Elementar, Германия), оснащенного детектором по теплопроводности (ДТП), было определено содержание углерода в составе катализатора. Данный прибор позволяет определить содержание углерода, водорода, азота, серы и кислорода в диапазоне концентраций от 0.01 до 100 % в процессе сжигания образца в токе кислорода при 1170 °C. Время проведения анализа -10 мин.

#### 2.6.6. Элементный анализ катализатора (АЭС)

Элементный состав катализаторов определяли при помощи атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) с индуктивно связанной плазмой. Анализ проводили на спектрометре оптического излучения " Optima 4300DV" производства Perkin Elmer (США).

# 2.6.7. Исследование морфологии частиц АК катализаторов методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ)

Исследование образцов катализаторов после проведения реакции методом просвечивающей электронной микроскопии проводилось с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEM-2010 (JEOL, Japan) с ускоряющим напряжением 200 кВ и разрешением 0.14 нм.

# 2.6.8. Определение элементного состава частиц АК методом энергодисперсионного рентгеновского анализа (EDX)

Исследование образцов катализаторов после проведения реакции методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа проводилось при помощи EDAX спектрометра «Phoenix» с Si (Li) детектором и разрешением по энергии не более 130 эВ. Качественный анализ основан на положении пиков на энергетической шкале, а количественный, соответственно, на их интенсивности.

#### 2.6.9. Определение текстурных характеристик катализаторов методом БЭТ

Измерения текстурных характеристик восстановленных катализаторов проводились по физической адсорбции N<sub>2</sub> при температуре жидкого азота с использованием автоматизированной волюметрической адсорбционной установки ASAP-2400 (Micromeritics Instrument. Corp., Norcross, GA, USA). Перед анализом образцы дегазировались при температуре 150 °C в течение 4 ч при давлении 1  $\cdot$  10<sup>-3</sup> мм. рт. ст. Время анализа варьировалось в зависимости от конкретного образца. Полученные изотермы адсорбции использовались для расчета удельной поверхности  $A_{\rm EЭT}$ , суммарного объема пор  $V_{\Sigma}$  (по предельному насыщению при относительном давлении P/P<sub>0</sub> = 1) и объема микропор  $V_{\mu}$ .

#### 2.6.10. Определение активной удельной поверхности по хемосорбции СО

Определение величины удельной поверхности АК восстановленных катализаторов методом импульсного титрования СО при комнатной температуре проводилось на приборе «Хемосорб» (ООО «Современное лабораторное оборудование», Россия). Восстановление или активация катализаторов проводились непосредственно в приборе «Хемосорб» при 350 °C (скорость нагрева 25 °C/мин.), анализ проводился при температуре 25 °C. Стехиометрия М:СО = 1:1 где М – активный центр катализатора. Полученный объем хемосорбированного газа служит для расчета количества поверхностных атомов металла по формуле:

$$N_{Me} = \frac{V \times n \times N_{AB}}{22414}$$

где V — объем адсорбата, необходимого для образования монослойного покрытия (см<sup>3</sup> н.у); п — стехиометрический коэффициент адсорбции для СО равный 1;  $N_{AB}$  — число Авогадро (6.022×10<sup>23</sup>).

Полученное значение служило для расчета дисперсности *D* по формуле:

$$D = \frac{N_{Me}}{N}$$

где N<sub>Me</sub> — количество поверхностных атомов металла; N — общее количество атомов металла, которое рассчитывается по формуле:

$$N = \frac{m \times w \times N_{AB}}{100 \times M}$$

где m — навеска образца (г); w — массовая доля металла (%); М — атомная масса металла (г/моль).

По приближенной формуле можно рассчитать размер частиц, принимая, что частицы имеют сферическую форму. Связь между дисперсностью металла (D) и средним размером частиц (d<sub>cp</sub>) выражается следующим образом:

$$d_{\rm cp} = 6\left(\frac{V_m \times N}{a_m \times N_{Me}}\right)$$

где  $V_m$  — объем, занимаемый атомом в металле (Å<sup>3</sup>);  $a_m$  — площадь, занятая поверхностным атомом (Å<sup>2</sup>).

Удельная поверхность металла рассчитывается по формуле:

$$S_{\rm AK} = \frac{V}{22414} N_{\rm AB} \times n \frac{a_m \times 100}{m \times w}$$
,  $({\rm M}^2/\Gamma)$ 

где а<sub>т</sub> — площадь, занимаемая атомом металла (м<sup>2</sup>).

### ГЛАВА 3. Влияние состава NiCu-SiO<sub>2</sub> системы на её каталитические свойства в реакции гидродеоксигенации анизола

Как уже упоминалось ранее, для использования жидких продуктов пиролиза в качестве компонентов моторных топлив необходимо предварительное гидрооблагораживание бионефти с целью снижения содержания кислорода и повышения содержания водорода путем проведения каталитической гидродеоксигенации. Так, ранее было показано [10, 78, 113], что нанесенные биметаллические Ni-Cu катализаторы активны в гидродеоксигенации анизола, а высокопроцентные системы также активны в реакции гидродеоксигенации гваякола и эфиров жирных кислот. Однако до сих пор не было проведено исследований, посвященных изучению гидрогенолиза связи Саром-О-СН3 на медно-никелевых сплавах. Особенностью данных систем является то, что изменения их каталитических свойств могут быть вызваны изменением электронных свойств частиц сплава, образованием активных поверхностных структур, сегрегацией металла на поверхности или же сочетанием всех этих эффектов [167]. Поэтому в данной главе будет рассмотрено влияние состава каталитической системы на активность Ni-Cu сплавов в гидрировании модельного соединения бионефти - анизола.

В работе были синтезированы NiCu–SiO<sub>2</sub> катализаторы с различным соотношением Ni/Cu, которые представляют собой системы с высоким содержанием активного компонента и низким содержанием стабилизирующего компонента – SiO<sub>2</sub>. Химический состав образцов по данным АЭС, общая удельная поверхность, определенная методом БЭТ, удельная поверхность активного компонента, определенная методом хемосорбции CO, представлены в таблице 3.1. В таблице представлены обозначения катализаторов, которые будут использоваться в дальнейшем.

**Таблица 3.1.** Элементный состав исследуемых катализаторов (данные для восстановленной формы катализаторов), общая удельная поверхность, удельная поверхность активного компонента.

| Катализатор                      | Содержание Ni,<br>вес.% | Содержание Си,<br>вес.% | Содержание SiO <sub>2</sub> ,<br>вес.% | S <sub>вет</sub> ,<br>м <sup>2</sup> /г | S <sub>АК.</sub> ,<br>м <sup>2</sup> /г |
|----------------------------------|-------------------------|-------------------------|--|---|---|
| Ni5Cu85-SiO <sub>2</sub>         | 3.6                     | 85.8                    | 10.6                                   | 20                                      | 0.27                                    |
| Ni15Cu75-SiO <sub>2</sub>        | 13.2                    | 75.9                    | 10.9                                   | 23                                      | 0.38                                    |
| Ni30Cu60-SiO <sub>2</sub>        | 29.1                    | 58.2                    | 12.7                                   | 51                                      | 0.56                                    |
| Ni45Cu45-SiO <sub>2</sub>        | 43.0                    | 45.9                    | 11.1                                   | 48                                      | 0.99                                    |
| <i>Ni60Cu30-SiO</i> <sub>2</sub> | 57.9                    | 32.4                    | 9.7                                    | 42                                      | 1.28                                    |
| Ni75Cu15-SiO <sub>2</sub>        | 72.3                    | 15.5                    | 12.2                                   | 40                                      | 1.78                                    |
| Ni85Cu5-SiO <sub>2</sub>         | 83.6                    | 3.7                     | 12.7                                   | 44                                      | 2.65                                    |
| Ni-SiO <sub>2</sub>              | 88.2                    | 0                       | 11.8                                   | 73                                      | 4.26                                    |

### 3.1. Физико-химические свойства NiCu-SiO<sub>2</sub> катализаторов

#### 3.1.1. Температурно-программируемое восстановление NiCu-SiO<sub>2</sub> катализаторов

С целью выбора температуры восстановления исходных оксидных форм Ni-Cu катализаторов и установления влияния оксидов металлов друг на друга во время температурной обработки водородом, NiCu-SiO<sub>2</sub> катализаторы были исследованы методом температурно-программируемого восстановления (ТПВ). На Рисунке 3.1 представлены ТПВ - профили исходных NiCu-SiO<sub>2</sub> катализаторов.



#### Рисунок 3.1. Н<sub>2</sub>-ТПВ профили NiCu-SiO<sub>2</sub> катализаторов.

Как видно из Рисунка 3.1, для большинства образцов восстановление полностью завершается до 400 °C, тогда как из литературных данных известно, что для массивного оксида никеля максимум пика поглощения водорода при восстановлении приходится на 400 - 450 °C [13, 168]. Robertson с соавт. [169] полагают, что снижение температуры восстановления NiO совместно с CuO связано с тем, что свободная энергия восстановления оксида меди меньше (-24.04 ккал/моль при 25 °C), чем у оксида никеля (-2.94 ккал/моль при 25 °C). По мнению авторов, уменьшение температуры восстановления свидетельствует об образовании твердого раствора в результате смешения оксидов Ni и Cu. Эти результаты свидетельствуют о термодинамической устойчивости ГЦК твердого раствора металлов по сравнению с его предшественниками. Yamín и др., [170] поддерживающие эту гипотезу, провели теоретические расчеты разницы энтальпии между твердым раствором (Ni<sub>0.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>) и чистыми металлами по реакции:

 $14Ni + 14Cu \rightarrow 2Cu_7Ni_7$ .

Значения электронных энергий составляли: E<sub>1</sub>=-2370.0405 а.е. для меди, E<sub>2</sub>=2746.5553 а.е. для никеля и E<sub>3</sub>=2558.3475 а.е. для Cu<sub>7</sub>Ni<sub>7</sub>. Разница энергий, равная

 $E = 2E_3 - (E_1 + E_2)$ , составила -0.09914 а.е., что соответствует -62.2 ккал/моль и указывает на бо́льшую термодинамическую стабильность твердого раствора замещения, по отношению к чистой меди и никелю. Также пики при 400-410 °C могут указывать на сильное взаимодействие компонентов катализатора с образованием трудновосстанавливаемых силикатных структур [171]. Из данных ТПВ была определена температура, используемая для восстановления всех образцов перед реакцией – 350 °C. Предполагается, что в условиях более длительного восстановления (1 час) при данной температуре и высоком давлении водорода во время реакции (6 МПа) весь активный компонент будет находиться в восстановленном состоянии.

#### 3.1.2. Определение фазового состава NiCu-SiO<sub>2</sub> катализаторов методом РФА

Для определения фазового состава активного компонента катализаторы после восстановления были исследованы методом РФА. На рисунке 3.2 приведены экспериментальные дифракционные картины восстановленных катализаторов, штрихдиаграммой обозначены рефлексы Ni и Cu.



Рисунок 3.2. Экспериментальные дифракционные картины катализаторов после восстановления.

По данным РФА все катализаторы содержат в своем составе твердые растворы на основе Ni и Cu. Отсутствие пиков, соответствующих оксидной форме меди, подтверждает тот факт, что CuO полностью восстанавливается в условиях восстановления. Кроме того, на диаграмме нет уширенного рефлекса в пределах  $22^{\circ}$ , принадлежащего SiO<sub>2</sub>, так как он, возможно, находится в аморфном состоянии [172, 173]. Также во всех образцах присутствуют незначительные следы оксида никеля. Cangiano и соавт. [174] предложили следующую схему образования Cu-Ni сплава, который объясняет образование NiO:

Стадия 1

$$CuO + H_2 \rightarrow Cu^\circ + H_2O$$

Стадия 2

 $2Cu^{\circ} + NiO \rightarrow CuO + Cu - Ni$ 

Образующийся на стадии 2 CuO снова гидрируется  $H_2$  согласно стадии 1; образующийся Cu<sup>0</sup> диффундирует к невосстановленному NiO и включается в решетку Ni с образованием термодинамически устойчивого сплава. Однако осажденная на поверхности медь в металлическом состоянии может препятствовать переносу восстановителя (водорода) к оксидам металлов, кроме того неоднородность образцов может затруднять диффузию Cu<sup>0</sup> к NiO и ингибировать процесс восстановления путем образования Ni-Cu сплава, что может привести к не полному восстановлению NiO.

Отмечено, что положение пиков металлов отличается от табличных значений, что свидетельствует об образовании твердых растворов  $Ni_xCu_{1-x}$ . Из графика, представленного на рисунке 3.3 видно, что состав твердых растворов, полученных из данных РФА хорошо коррелируют с составом твердых фаз, рассчитанных по закону Вегарда:

$$a_{Ni_x Cu_{(1-x)}} = xa_{Ni} + (1-x)a_{Cu}$$

где a - параметр решетки сплава или индивидуального металла, Å; x – содержание Ni в сплаве Ni<sub>x</sub>Cu<sub>(1-x)</sub>.



**Рисунок 3.3.** График зависимости содержания никеля в составе АК катализатора NiCu-SiO<sub>2</sub> от параметра решетки: квадраты – данные полученные РФА; линия – закон Вегарда.

Более детальный анализ фазового состава образцов, содержание которых представлено в таблице 3.2. показывает, что во всех катализаторах с содержанием Ni в пределах от 15 % до 85 % в объеме существуют два твердых раствора, один из которых имеет постоянный состав  $Cu_{0.95}Ni_{0.05}$  на основе меди и второй твердый раствор  $Ni_xCu_{1-x_2}$ .

обогащенный Ni, состав которого меняется с изменением содержания никеля в катализаторе. Чем больше Ni в составе образца, тем больше его в твердом растворе второго типа, о чем свидетельствует увеличение параметра решетки твердого раствора Ni<sub>x</sub>Cu<sub>1-x.</sub>

| Катализатор                 | Фазовый<br>состав | Параметр<br>решетки, Å | Состав твердого<br>раствора.          | OKP,<br>Å | Содержание<br>фаз, вес.% |
|-----------------------------|-------------------|------------------------|---------------------------------------|-----------|--------------------------|
| Ni5Cu85-SiO <sub>2</sub>    | Cu                | 3.615(1)               | Cu <sub>0.95</sub> Ni <sub>0.05</sub> | 680       | 100                      |
| Ni15Cu75-SiO                | Cu                | 3.615(1)               | Cu <sub>0.95</sub> Ni <sub>0.05</sub> | 630       | 67                       |
| 1113Cu/3-5t0 <sub>2</sub>   | Ni                | 3.556(1)               | Ni <sub>0.64</sub> Cu <sub>0.36</sub> | 140       | 33                       |
| Ni30Cu60-SiO                | Cu                | 3.615(1)               | Cu <sub>0.95</sub> Ni <sub>0.05</sub> | 560       | 35                       |
| 11150Cu00-SiO <sub>2</sub>  | Ni                | 3.554(1)               | $Ni_{0.67}Cu_{0.33}$                  | 220       | 65                       |
| Ni45Cu45-SiO                | Cu                | 3.614(1)               | Cu <sub>0.95</sub> Ni <sub>0.05</sub> | 480       | 20                       |
| 111+3Cu+3-5i0 <sub>2</sub>  | Ni                | 3.552(1)               | $Ni_{0.68}Cu_{0.32}$                  | 200       | 80                       |
| Ni60Cu30-SiO                | Cu                | 3.616(1)               | Cu <sub>0.95</sub> Ni <sub>0.05</sub> | 630       | 10                       |
|                             | Ni                | 3.543(1)               | Ni <sub>0.78</sub> Cu <sub>0.22</sub> | 210       | 90                       |
| Ni75Cu15-SiO                | Cu                | 3.616(1)               | Cu <sub>0.95</sub> Ni <sub>0.05</sub> | 380       | 5                        |
| 1475Cu15-SiO <sub>2</sub> - | Ni                | 3.534(1)               | $Ni_{0.85}Cu_{0.15}$                  | 340       | 95                       |
| Ni85Cu5-SiO <sub>2</sub>    | Ni                | 3.536(1)               | Ni <sub>0.86</sub> Cu <sub>0.14</sub> | 410       | 100                      |

Таблица 3.2. Фазовый состав катализаторов.

Зависимость количества фаз  $Ni_{0.05}Cu_{0.95}$  и  $Ni_xCu_{1-x}$  от содержания Ni в катализаторе (Рис. 3.4) изменяется в широком диапазоне от 0 до 100 %, при этом с увеличением содержания никеля в составе катализатора уменьшается количество обогащенной Cu фазы и увеличивается количество фазы, обогащенной Ni.



**Рисунок 3.4.** График зависимости количества фаз  $Ni_{0.05}Cu_{0.95}$  и  $Ni_xCu_{1-x}$  от содержания никеля в составе АК катализатора NiCu-SiO<sub>2</sub>.

Из данных, полученных методом РФА, видно, что с увеличением содержания никеля размер кристаллитов фазы, обогащенной медью, уменьшается, а никелем – увеличивается (Рис. 3.5). Повышение значений области когерентного рассеяния для фазы Ni<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub> свидетельствует, что уменьшение количества меди в составе сплава приводит к его агломерации при восстановлении.



**Рисунок 3.5.** Зависимость ОКР от содержания никеля в составе АК катализатора NiCu-SiO<sub>2</sub>.

Таким образом, активный компонент присутствует в виде двух твердых растворов: обогащенный медью раствор постоянного состава  $Cu_{0.95}Ni_{0.05}$  и твердый раствор состава  $Ni_xCu_{1-x}$ , обогащенный Ni, содержание которого растет с увеличением массовой доли металла в образце. Исключением являются катализаторы с содержанием никеля 5 и 85 %, имеющие в своем составе одну фазу металлического компонента.

# 3.1.3. Морфология частиц АК катализаторов по данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ)

Согласно данным, полученным методом электронной микроскопии и EDX, в восстановленном при 350 °C образце Ni45Cu45-SiO<sub>2</sub> металлические частицы на поверхности носителя имеют состав, примерно соответствующий составу, полученному по данным РФА. Размеры металлических частиц меняются в пределах от 5 до 500 нм, что говорит о неоднородности образцов по размеру (Рис. 3.6). Кроме того, на поверхности были обнаружены частицы, состоящие из сплава обогащённого медью, что также подтверждает данные РФА, на дифрактограммах которого присутствуют пики металлической меди с очень низким содержанием никеля.



Рисунок 3.6. Снимки ПЭМ катализатора Ni45Cu45-SiO<sub>2</sub> после восстановления.

# 3.1.4. Элементный состав поверхности катализатора и электронное состояние компонентов АК на поверхности NiCu-SiO<sub>2</sub> катализаторов по данным РФЭС

Для определения состава поверхности образцов рассматриваемая серия Ni-Cu катализаторов была также исследована методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Перед анализом восстановленная форма образца дополнительно подвергалась обработке в ячейке РФЭ спектрометра при 350 °C и давлении водорода 0.1 МПа (без контакта с воздухом). В спектрах РФЭС всех исследованных катализаторов обнаружены линии, соответствующие Ni, Cu, Si, и О. Поверхностные относительные концентрации элементов в катализаторах приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3. Относительные атомные концентрации элементов в приповерхностном слое исследованных катализаторов, объемный и поверхностный состав катализаторов.

| Катализатор               | [Ni]/[Cu] | [Ni]/[Si] | [Cu]/[Si] | Состав<br>поверхности<br>(РФЭС)       | Объемный<br>состав (РФА)  |
|---------------------------|-----------|-----------|-----------|---------------------------------------|---|
| Ni5Cu85-SiO <sub>2</sub>  | 0.12      | 0.08      | 0.67      | Ni <sub>0.11</sub> Cu <sub>0.89</sub> | Cu <sub>0.95</sub> Ni <sub>0.05</sub>                                       |
| Ni15Cu75-SiO <sub>2</sub> | 0.22      | 0.16      | 0.74      | Ni <sub>0.18</sub> Cu <sub>0.82</sub> | $\frac{\text{Cu}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}}{\text{Ni}_{0.64}\text{Cu}_{0.36}}$ |
| Ni30Cu60-SiO <sub>2</sub> | 0.16      | 0.12      | 0.80      | Ni <sub>0.14</sub> Cu <sub>0.86</sub> | $\frac{\text{Cu}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}}{\text{Ni}_{0.67}\text{Cu}_{0.33}}$ |
| Ni45Cu45-SiO <sub>2</sub> | 0.45      | 0.11      | 0.24      | Ni <sub>0.31</sub> Cu <sub>0.69</sub> | $\frac{\text{Cu}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}}{\text{Ni}_{0.68}\text{Cu}_{0.32}}$ |
| Ni60Cu30-SiO <sub>2</sub> | 1.14      | 0.17      | 0.15      | Ni <sub>0.53</sub> Cu <sub>0.47</sub> | $\frac{\text{Cu}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}}{\text{Ni}_{0.78}\text{Cu}_{0.22}}$ |
| Ni75Cu15-SiO <sub>2</sub> | 1.55      | 0.095     | 0.06      | Ni <sub>0.61</sub> Cu <sub>0.39</sub> | $\frac{\text{Cu}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}}{\text{Ni}_{0.85}\text{Cu}_{0.15}}$ |
| Ni85Cu5-SiO <sub>2</sub>  | 5.27      | 0.16      | 0.03      | Ni <sub>0.84</sub> Cu <sub>0.16</sub> | Ni <sub>0.86</sub> Cu <sub>0.14</sub>                                       |

Как видно из таблицы, атомное соотношение [Ni]/[Si] для всех катализаторов находится примерно на одном уровне и лежит в диапазоне 0.095-0.17. При этом атомные соотношения [Cu]/[Si] и [Ni]/[Cu] существенно изменяются. Из данных по атомному соотношению был рассчитан состав твердого раствора на поверхности. Полученные данные показывают, что в образце Ni15Cu75-SiO<sub>2</sub> значение содержания поверхностного Ni больше, чем для Ni30Cu60-SiO<sub>2</sub> катализатора.

Значения энергий связи Ni $2p_{3/2}$ , Si2p, O1s для катализаторов приведены в таблице 3.4. Для калибровки шкалы энергий связи использована линия Cu2p ( $E_{cb} = 932.67$  эВ).

| Катализатор               | Si2p   | <b>0</b> 1s | <i>Ni2p</i> <sub>3/2</sub> | <i>Cu2p<sub>3/2</sub></i> | Оже-параметр а |
|---------------------------|--------|-------------|----------------------------|---------------------------|----------------|
| Ni5Cu85-SiO <sub>2</sub>  | 104.13 | 533.65      | 852.43                     | 932.67                    | 1851.2         |
| Ni15Cu75-SiO              | 104 21 | 533 64      | 851.20                     | 931.27                    | 1851.2         |
| 2                         | 101.21 | 555.01      | 852.67                     | 932.67                    | 1851.3         |
| Ni30Cu60-SiO <sub>2</sub> | 104.61 | 531.19      | 852 62                     | 932.67                    | 1851.3         |
|                           |        | 534.04      | 052.02                     |                           |                |
| Ni45Cu45-SiO              | 104.62 | 532.17      | 852 77                     | 932 67                    | 1851.3         |
| 2                         | 104.02 | 534.20      | 052.77                     | )52.07                    | 1051.5         |
| Ni60Cu30-SiO <sub>2</sub> | 104.36 | 533.75      | 852.79                     | 932.67                    | 1851.2         |
| Ni75Cu15-SiO <sub>2</sub> | 105.56 | 535.06      | 852.99                     | 932.67                    | 1851.2         |
| Ni85Cu5-SiO <sub>2</sub>  | 104.78 | 534.21      | 853.03                     | 932.67                    | 1851.2         |

**Таблица 3.4.** Значения энергий связи Si2p, O1s, Ni2p, Cu2p, Оже-параметр  $\alpha$  (все величины в эВ).

На рисунке 3.7 представлены спектры Cu2p катализаторов. Значения энергии связи Cu2 $p_{3/2}$  для меди в металлическом состоянии и для Cu<sub>2</sub>O лежат в диапазоне 932.4-932.9 эВ, в то время как для CuO энергии связи Cu2 $p_{3/2}$  составляют 933.6-934.6 эВ [175-182]. Т.к. значения энергии связи Cu2 $p_{3/2}$  для Cu<sup>0</sup> и Cu<sup>1+</sup> практически совпадают, то для определения состояния меди целесообразно использовать Оже-параметр **a**, равный сумме энергии связи Cu2 $p_{3/2}$  и положения максимума Оже-спектра CuLMM на шкале кинетических энергий электронов [183]. В соответствии с литературными данными Оже-параметр для массивных образцов металлической меди, Cu<sub>2</sub>O и CuO равен 1851.0-1851.4, 1848.7-1849.3 и 1851.4-1851.7 эВ [178-182]. Таким образом, было установлено, что во всех образцах медь находится в металлическом состоянии. Наличие в спектре Cu2 $p_{3/2}$  образца Ni15Cu75-SiO<sub>2</sub> двух пиков, которые также относятся к меди в металлическом состоянии, может объясняться эффектом дифференциальной зарядки катализатора в процессе записи РФЭС спектров.



**Рисунок 3.7.** Спектры Cu2p исследованных катализаторов (слева). Спектры нормированы на интегральную интенсивность соответствующих спектров Si2p (справа).

Спектры Si2p исследованных катализаторов, представленные на рисунке 3.7, описываются симметричным пиком в районе 104.1-104.8 эВ, который относится к кремнию в состоянии Si<sup>4+</sup> [184-187]. Однозначно говорить о присутствии SiO<sub>2</sub> или силикатов в данных катализаторах только на основании РФЭС спектров невозможно. Вместе с тем следует подчеркнуть, что данные ТПВ свидетельствуют об образовании силикатов.

Было установлено, что никель во всех образцах находится преимущественно в металлическом состоянии. На это указывает наличие в спектре Ni2p пиков (Рис. 3.8 слева), соответствующих структуре спектров Ni<sup>0</sup> (Рис. 3.8 справа), а значения энергии связи (Таблица 3.4) совпадают с литературными данными [188, 189]. Разброс энергий связи связан, вероятно, с образованием твердых растворов Ni-Cu, при образовании которых энергия связи может сдвигаться на  $\pm 0.2$  эВ. В спектре катализатора Ni15Cu75-SiO<sub>2</sub> наблюдается два пика, что связано с эффектом дифференциальной зарядки.



**Рисунок 3.8.** Спектры Ni2p катализаторов. Спектры нормированы на интегральную интенсивность соответствующих спектров Si2p. Справа приведены спектры очищенной никелевой фольги и толстой пленки оксида NiO/Ni.

Таким образом, после восстановления катализаторов в водороде при 350 °С медь и никель полностью восстанавливаются из окисленного состояния в металлическое.

#### 3.2. Оценка состава активного компонента

Поскольку метод РФЭС дает информацию об общем составе поверхности, а мы имеем в составе большинства образцов два вида биметаллических частиц, один из которых имеет постоянный объемный состав  $Ni_{0.05}Cu_{0.95}$ , состав второго ( $Ni_xCu_{1-x}$ ) зависит от содержания никеля в образце, то необходим пересчет состава поверхности для фазы  $Ni_xCu_{1-x}$  в составе катализатора (Рис. 3.9).





Для расчета состава поверхности компонента Ni<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub> использовалась формула:

$$y = \frac{n - \text{Содержание фазы } Ni_{0.05}Cu_{0.95} \cdot 0.05}{\text{Содержание фазы } Ni_xCu_{1-X}}$$

где n – содержание никеля по данным РФЭС, у – содержание никеля в составе поверхности фазы Ni<sub>x</sub>Cu<sub>1-x.</sub>

На рисунке 3.10 представлен поверхностный и объемный состав фазы Ni<sub>x</sub>Cu<sub>1-x.</sub>



**Рисунок 3.10.** Зависимость содержания металлов фазы Ni<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub> на поверхности (а) и в объеме (б) от состава катализатора.

Увеличение количества Си в поверхностном составе катализатора (Рис. 3.10а) по сравнению с ее количеством в объеме  $Ni_xCu_{1-x}$  (Рис. 3.10б) показывает, что поверхность частиц обогащается медью. Это объясняется тем, что для большинства сплавов имеет место обогащение поверхности определенным металлом, в связи со стремлением системы минимизировать общую свободную энергию. Если рассматривать внешний слой атомов на поверхности идеального твердого раствора, то при равновесии имеет место соотношение [190]:
$$\frac{X_B^s}{X_A^s} = \frac{X_B^b}{X_A^b} e^{\frac{(\sigma_A - \sigma_B) * a}{RT}}$$

где Х-доля атомов А и В в сплаве А-В на поверхности (s) и в объеме (b);

σ – удельная работа, необходимая для образования новой поверхности;

а – удельная атомная поверхность.

Как видно из соотношения, поверхность обогащается тем компонентом, который имеет более низкую поверхностную свободную энергию. Поэтому поверхность обогащается медью, которая имеет более низкую поверхностную свободную энергию по сравнению с никелем ( $\sigma_{Cura}=1.670 \text{ Дж/m}^2$ ,  $\sigma_{Nira}=1.850 \text{ Дж/m}^2$  [191]). В нашем случае содержание Ni в образцах на поверхности и в объеме растет с увеличением его содержания в катализаторах. Однако для образца Ni5Cu85-SiO<sub>2</sub> содержание Ni на поверхности выше, чем в объеме. Sakurai с соавт. [192] проводили эксперименты с использованием атомного зонда, которые показали, что в образцах с массовой долью меди выше 84 % происходит сегрегация на поверхность никеля, а не меди, как предсказывает термодинамика. При изучении пропиточных NiCu/SiO<sub>2</sub> катализаторов, Choi с сооавт. [193] обнаружили, что содержание никеля на поверхности выше, чем в объеме. Авторы объясняют это тем, что в интервале температур 573-673 К скорость диффузии никеля никеля.

Таким образом, было установлено, что при восстановлении во всех катализаторах, содержащих от 15 до 85 % никеля, происходит образование двух типов твердых растворов. Один из них – твердый раствор на основе меди постоянного состава  $Cu_{0.95}Ni_{0.05}$ . Во втором растворе, переменного состава  $Ni_xCu_{1-x}$ , соотношение металлов зависит от содержания никеля в катализаторе: чем больше никеля в образце, тем больше его в твердом растворе. Согласно данным РФЭС поверхность образцов полностью восстанавливается, однако поверхностный состав отличается от объемного, поэтому была сделана оценка соотношения Ni/Cu на поверхности частиц фазы  $Ni_xCu_{1-x}$ , которая показала, что поверхность фазы обогащена медью.

## 3.3. Активность NiCu-SiO<sub>2</sub> катализаторов в реакции гидродеоксигенации анизола

В качестве модельного соединения бионефти был выбран анизол, который имеет в своем составе кислородсодержащую эфирную группу, и представляет собой класс ароматических соединений, содержание которых в бионефти достигает очень высоких весовых процентов [62]. Для исследования активности и селективности катализаторов в

процессе гидрооблагораживания все катализаторы были исследованы в реакции гидрирования и гидродеоксигенации анизола. Основными продуктами, получаемыми в ходе гидродеоксигенации анизола на NiCu-SiO<sub>2</sub> катализаторах, являются метоксициклогексан и циклогексан (Рис. 3.11).



**Рисунок 3.11.** Графики зависимости мольных долей анизола и продуктов его превращения от времени реакции. Условия реакции: 280 °C, 6 МПа, m<sub>катализатора</sub> = 1 г.

С увеличением времени контакта и конверсии анизола снижается селективность образования метоксициклогексана и бензола, а циклогексана и циклогексанола – увеличивается. Промежуточные продукты – бензол и циклогексанол – образуются из анизола по двум параллельным маршрутам реакции. На основании данных анализа продуктов реакции конверсии анизола при помощи газовой хроматографии была предложена схема реакции (Рис. 3.12), которая включает в себя два маршрута превращения реагента, один из которых приводит к образованию ароматического промежуточного продукта, другой – алифатического. По первому реакционному пути

(маршрут гидродеоксигенации) происходит разрыв C<sub>аром</sub> – О связи с образованием бензола, который затем превращается в циклогексан, второй маршрут ведет к гидрированию ароматического кольца анизола с образованием метоксициклогексана и циклогексанола. При этом последний также образуется из метокициклогексана с последующим гидрированием до конечного продукта – циклогексана.



**Рисунок 3.12.** Предполагаемая схема превращения анизола в процессе гидрирования на NiCu-SiO<sub>2</sub> катализаторах.

Данная схема реакции также подтверждается различными литературными данными. Так, при гидрировании фенола на сульфидированном CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе, по первому реакционному пути наблюдалось расщепление Саром-О связи, а по второму маршруту гидрирование ароматического кольца фенола с образованием промежуточного соединения - циклогексанола, который затем быстро превращался в циклогексен или [194]. [195] циклогексан Gevert И др. изучали кинетику гидрирования И гидродеоксигенации 2,6-диметилфенола и 3,5-диметилфенол в присутствии сульфидного СоМо/Аl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора при давлении водорода 5 МПа и температурах 240-330 °C. Их результаты также показали наличие двух параллельных маршрутов реакции, одним из которых является прямая гидродеоксигенация, в то время как второй приводит к гидрированию бензольного кольца без удаления кислорода. Авторы объясняют этот эффект участием в процессе двух различных активных центров [196]. Гидрирование ароматического кольца происходит на центрах, обладающих электронно-акцепторными свойствами, на которых реагент адсорбируется параллельно  $\pi$ -системы кольца. Центры второго типа имеют электроно-донорный характер, и реагент адсорбируется через гетероатом, что приводит к разрыву связи Саром - О.

Расчет степени гидродеоксигенации (ГДО) проводился с использованием данных распределения продуктов реакции от времени по формуле:

75

Степень ГДО (%) = 
$$\frac{\sum \eta_{\text{O-free}}^{\text{t}}}{\eta_{\text{анизол}}^{0} - \eta_{\text{анизол}}^{\text{t}}} \cdot 100\%$$

где  $\eta_{aнизол}^{0}$  – начальная мольная доля анизола (100 мол.%);  $\eta_{O-free}^{t}$  - количество *i*-го компонента, не содержащего кислород (мол.%) через время реакции t;  $\eta_{aнизол}^{t}$  – мольная доля анизола в жидкой фазе через время реакции t.

Расчет степени гидродеоксигенации (ГДО) при 50 % конверсии анизола показал, что ее наибольшее значение достигается в случае Ni- и Cu-обогащенных образцов (~35 %). При использовании биметаллических Ni-Cu катализаторов наблюдается небольшое повышение степени ГДО с увеличением содержания меди (Рис. 3.13).





Экспериментальная зависимость мольной доли анизола в реакционной смеси от времени реакции хорошо описывается кинетикой первого порядка по отношению к реагенту. Принимая во внимание изменения значений констант скорости реакции со временем работы катализаторов, были рассчитаны начальные значения констант скоростей конверсии анизола  $k_0$  (Таблица 3.5).

| Катализатор               | $k_0$ , мин <sup>-1</sup> ·10 <sup>2</sup> | $k_{\theta hopm}$ , мин $^{-1} \cdot \mathrm{AL}^{-1} \cdot 10^{21}$ |
|---------------------------|--|--|
| Ni-SiO <sub>2</sub>       | 22.4                                       | 4.4  |
| Ni85Cu5-SiO <sub>2</sub>  | 37.5                                       | 11.9   |
| Ni75Cu15-SiO <sub>2</sub> | 18.6                                       | 8.8  |
| Ni60Cu30-SiO <sub>2</sub> | 7.2  | 4.8  |
| Ni45Cu45-SiO <sub>2</sub> | 4.0  | 3.4  |
| Ni30Cu60-SiO <sub>2</sub> | 1.9  | 3.7  |
| Ni15Cu75-SiO <sub>2</sub> | 0.8  | 1.8  |
| Ni5Cu85-SiO <sub>2</sub>  | 0.3  | 0.9  |

Таблица 3.5. Константы скорости реакций конверсии анизола.

На рисунке 3.14 представлены графики зависимости удельной площади поверхности Ni и значений начальной скорости конверсии анизола от содержания никеля в составе активного компонента. Видно, что при увеличении содержания никеля в составе катализатора увеличивается число активных центров. (Рис. 3.14а). При этом для катализаторов с высоким содержанием никеля число активных центров резко возрастает. Вместе с тем, наибольшей активностью обладает катализатор с небольшой добавкой меди.



**Рисунок 3.14.** (а) площадь металлической поверхности активного компонента, определенная по импульсной хемосорбции СО от содержания Ni в активном компоненте (Ni-Cu) катализатора NiCu-SiO<sub>2</sub>; (б) начальные значения констант скорости превращения анизола  $k_0$ , нормированные на массу катализатора (активность) при T = 280 °C и P = 6 МПа H<sub>2</sub> от содержания Ni в составе Ni-Cu катализатора.

Более высокое значение активности для катализатора Ni85Cu5-SiO<sub>2</sub> по сравнению с монометаллическим никелевым катализатором может объясняться влиянием меди на скорость протекания не только основных, но и побочных реакций. Например, сплав Ni-Cu в гидрировании бензола имеет более низкую активность на единицу поверхности, чем чистый никель в температурном интервале  $200-220^{\circ}$ C [167]. Однако при температурах выше  $220^{\circ}$ C сплав оказывается более активным, чем никель, поскольку практически отсутствуют побочные реакции образования CH<sub>4</sub> и других нециклических углеводородов, протекающие на никеле; кроме того, снижается количество кокса, дезактивирующего катализатор. Из данных по содержанию углерода в составе катализаторов после реакции (Рис. 3.15), полученных при помощи универсального элементного CHNS-O анализатора Vario EL Cube, следует, что с повышением концентрации никеля в катализаторе увеличивается содержание углерода на поверхности после проведения реакции, причем наибольшее количество углерода образуется на монометаллическом образце Ni–SiO<sub>2</sub>. Подобное влияние меди на количество углеродных отложений в Ni-Cu катализаторах было отмечено ранее рядом исследователей [14, 197].



**Рисунок 3.15.** Зависимость содержания углерода от содержания никеля в составе АК катализатора NiCu-SiO<sub>2</sub>.

Зависимость констант скорости реакции от удельной площади активного компонента, определенная по хемосорбции СО, для биметаллических катализаторов является линейной (Рис. 3.16а), в то время как значение для катализатора Ni-SiO<sub>2</sub> отклоняется в сторону меньших величин начальной константы скорости реакции, что наглядно демонстрирует отличие биметаллических систем от монометаллического катализатора. Кроме того, данная зависимость показывает прямую связь каталитических свойств Ni-Cu систем с числом активных центров.



**Рисунок 3.16.** (а) – начальные значения констант скоростей превращения анизола от площади поверхности АК, (б) - зависимость удельной активности NiCu-SiO<sub>2</sub> катализаторов от содержания никеля на поверхности Ni<sub>v</sub>Cu<sub>1-v</sub>.

На рисунке 3.16 (б) приведена зависимость значения начальной константы скорости  $k_0$ , нормированная на удельную поверхность АК, которая принимается как удельная активность катализатора, от состава Ni<sub>y</sub>Cu<sub>1-y</sub> сплава на поверхности активного компонента Ni<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub> переменного состава. Из графика видно, что введение меди повышает удельную активность катализатора, при этом с увеличением содержания никеля до 40 % и

после 60 % в составе биметаллического образца Ni-Cu также увеличивается удельная активность, однако при значении состава каталитической системы близкой к 50 вес.% наблюдается её резкое падение. Данный вид зависимости не подходит ни под структурнонечувствительную реакцию, представляющую собой прямую вида y=const, ни под структурно-чувствительную вида y=f(x), представленные Sinfelt [111] на примере реакций дегидрирования циклогексана и гидрогенилеза этана. Это связано с тем, что в нашем случае мы имеем дело с суммарной удельной активностью, которая может включать в себя такие реакции как гидрирование бензольного кольца, гидрогенолиз связи O - CH<sub>3</sub>, разрыв связи C<sub>аром.</sub> - O, образование кокса и др.

Данные о каталитической активности Ni-Cu сплавов различного состава в процессе гидрооблагораживания анизола при T =  $280 \,^{\circ}$ C и P = 6 МПа H<sub>2</sub>, полученные в настоящей работе, согласуются с литературными данными, представленными на рисунке 3.17. Так, Beelen с соавт. [198] изучали Ni-Cu сплавы в реакции гидрирования циклопропана, Campbell и Emmett [199], Gharpurey с соавт. [87] в реакции гидрирования этилена (Рис. 3.17).



**Рисунок 3.17.** Графики зависимости активности Ni-Cu сплавов от содержания Ni в образцах в реакциях гидрирования:

(a) – относительная активность сплава в реакции гидрирования циклопропана при 90 °C; [198]

(б) – начальная скорость в реакции гидрирования этилена на Ni-Cu сплавах: закрашенные символы для образцов, восстановленных в токе водорода при 500 °C, незакрашенные для образцов, восстановленных при 300 °C; треугольники для пленок, полученных путем осаждения меди на никель, круги для образцов, полученных напылением никеля на поверхность меди; [199]

(в) – гидрирование этилена на пленках Ni-Cu сплава при -73 °C. [87]

Представленные работы внесли серьезный вклад в исследование Ni-Cu сплавов и влияние содержания меди на их активность в реакциях гидрирования. Beelen с сооавт. [198] считают, что промотирующий эффект при введении меди может объясняться изменением адсорбции-десорбции различных интермедиатов или же подавлением

побочных маршрутов реакции, например, образования углеродных отложений. В то же время, такая «холмообразная» зависимость в каталитических свойствах может быть вызвана изменениями в электронных свойствах Ni-Cu частиц при заполнении свободных делокализованных d-орбиталей никеля в зоне проводимости свободными электронами меди в процессе формирования сплава [103]. Именно этим Wang с соавт. [200] объясняют увеличение взаимодействия Ni и Cu в катализаторе NiCu/ZnO при увеличении молярного отношения Cu/Ni. Но такое предположение подтверждается не всегда. Расчетные данные короткодействующего гамильтониана Хаббарда, Канамори и Гутцвилла показали, что электроны меди остаются в основном локализованными на атомах Cu, а d-дырки Ni – на атомах никеля. В сплавах, содержащих более 60 ат.% Cu, число d-дырок, приходящееся на атом никеля, остается постоянным и равным  $0.5\pm0.1$  [201].

Sinfelt с соавт. [111] изучали гидрогенолиз С-С связи молекулы этана на Ni-Cu катализаторах различного состава, полученных методом соосаждения. Авторы наблюдали значительное снижение каталитической активности в гидрогенолизе при добавлении меди к никелю во всем интервале содержания Ni-Cu сплава. Satterfield объясняет это снижение активности влиянием геометрического фактора, который проявляется в тех случаях, когда в качестве активного центра для адсорбции и протекания реакции выступает группа атомов металла на поверхности катализатора (эффект ансамбля) [167]. Gandarias и др. [202] изучали разрыв связи С-С в глицерине. Чтобы проверить, является ли эта реакция чувствительной к размеру никелевого кластера, авторы анализировали количество С1-С2 продуктов конверсии глицерина и обнаружили, что концентрация продуктов C<3 экспоненциально снизилась с сокращением количества поверхностного Ni, что свидетельствует о том, что для расщепления связи С-С в глицерине требуется ансамбль смежных атомов Ni. Размер никелевого ансамбля в сплаве Ni-Cu меньше, чем в случае чистого никеля, что приводит к снижению активности катализатора в гидрогенолизе связи С-С. Так, гидрирование ароматического кольца бензола считается структурнонечувствительной реакцией [167], это может быть объяснено, тем что активность никельмедных сплавов в этой реакции постоянна во всем диапазоне концентраций никеля в сплаве. Например, Van der Plank и Sachtler [105] отметили, что при гидрировании бензола при 190 °С на пленках Ni-Cu сплава каталитическая активность не зависит от их состава. В то же время, совершенно противоположные результаты были получены Cadenhead с соавт. [203]. Авторы изучали гидрирование бензола при температуре 98-182 °C на серии медно-никелевых сплавов с использованием микрокаталитического метода и обнаружили, что удельная активность уменьшается от 50 до 5 (мол.%/м<sup>2</sup>) конверсии бензола, нормированная на площадь поверхности, с увеличением содержания меди от 35 ат.% до

80

80 ат.%, а затем резко падает при содержании меди более 80 % до нуля. Аналогичные результаты были получены Hall и Emmett [204] при исследовании активности Ni-Cu сплавов в гидрировании бензола при температуре 161.8 и 135 °C.

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что максимальной активностью в превращении анизола из ряда Ni85Cu5-SiO<sub>2</sub> ... Ni5Cu85-SiO<sub>2</sub> обладает никелевый катализатор, имеющий в своем составе 5 % меди. Также было показано, что введение меди снижает количество углеродных отложений на поверхности биметаллических катализаторов после проведения реакции в ~3-4 раза по сравнению с монометаллическим катализатором.

## 3.4. Влияние состава NiCu-SiO<sub>2</sub> катализаторов на селективность образования продуктов гидродеоксигенации анизола.

Для расчета констант скоростей реакции по маршрутам гидрирования (HYD) и гидродеоксигенации (HDO) была предложена методика, описанная ниже. Данный способ позволил рассчитать селективность по маршрутам гидрирования и гидродеоксигенации. С учетом того, что процесс проводился в реакторе, работающем в режиме идеального смешения, систему линейных дифференциальных уравнений можно описать в следующем виде:

$$\begin{cases} \frac{dC_{1}}{dt} = -k_{\Sigma}C_{1} \\ \frac{dC_{2}}{dt} = k_{3}C_{1} - k_{5}C_{2} \\ \frac{dC_{3}}{dt} = k_{1}C_{1} - k_{4}C_{3} \\ \frac{dC_{4}}{dt} = k_{4}C_{3} + k_{6}C_{5} \\ \frac{dC_{5}}{dt} = k_{2}C_{1} + k_{5}C_{2} - k_{6}C_{5} \end{cases}$$
(1)

*Начальные условия:*  $t=0, C_1=1, C_i=0, i=2,...,5;$ 

Здесь  $k_i$  – константы отдельных реакций (Рис. 3.18),  $k_{\Sigma} = k_1 + k_2 + k_3$  - константа активности катализатора,  $C_i$  – мольные доли веществ:  $C_1$  – анизол;  $C_2$  – метоксициклогексан;  $C_3$  – бензол;  $C_4$  – циклогексан;  $C_5$  – циклогексанол.



**Рисунок 3.18.** Предполагаемая схема превращения анизола в процессе гидрирования на NiCu-SiO<sub>2</sub> катализаторах, с обозначениями констант маршрутов реакции.

Модель содержит шесть искомых констант. Таким образом, подбор констант кинетической модели заключается в решении обратной задачи, т.е. по известным экспериментальным данным посредством многократного интегрирования системы уравнений при разных  $k_i$  добиваются наилучшего приближения экспериментальных и расчетных данных.

Решение данной задачи можно разбить на два этапа:

1. Учитывая, что конверсия анизола в данном случае есть  $x = 1 - C_1$ , перепишем первое уравнение в (1) в следующем виде:

$$\frac{dx}{dt} = k_{\Sigma}(1-x) \tag{2}$$

Начальные условия: t = 0: x = 0.

На основе полученных экспериментальных данных по зависимости мольных долей реагента и продуктов от времени реакции, посредством минимизации суммы квадратов разности между экспериментальными значениями мольных долей веществ и расчетными в каждой точке добиваются наилучшего описания системы уравнений (1).

Для определения оставшихся четырех констант преобразуем систему уравнений
поделив все уравнения этой системы на первое.

В результате получим:

$$\begin{cases} \frac{dC_2}{dx} = k_3' - k_5' \frac{C_2}{1-x} \\ \frac{dC_3}{dx} = k_1' - k_4' \frac{C_3}{1-x} \\ \frac{dC_4}{dx} = k_4' \frac{C_3}{1-x} + k_6' \frac{C_5}{1-x} \\ \frac{dC_5}{dx} = k_2' + k_5' \frac{C_2}{1-x} - k_6' \frac{C_5}{1-x} \\ x = 0: C_i = 0, i = 2, 3, 4, 5, \end{cases}$$
(3)

Где  $k'_i = \frac{r_i}{k_{\Sigma}}$  - относительные константы, характеризующие селективность превращения анизола. Система уравнений решалась методом Рунге-Кутты-Мерсона,

численная его реализация была составлена на алгоритмическом языке Фортран.

Меняя константы  $k'_1 - k'_2$ , и учитывая, что  $k'_1 + k'_2 + k'_3 = 1$ , добиваемся наилучшего описания экспериментальных данных в координатах «селективность (S) – конверсия (x)» Для того, чтобы оценить активность катализатора в реакции гидрирования и гидродеоксигенации, был проведен расчет констант скорости реакции по двум параллельным маршрутам (Табл. 3.6) из экспериментальных данных способом, описанным выше.

**Таблица 3.6.** Значение отношения констант скоростей различных стадий к суммарной константе скорости расходования анизола для Ni-Cu катализаторов.  $k_{HDO} = k_{1,}$   $k_{HYD} = k_2 + k_3$ .

| Vara Hupperon                    | Отношение констант к $k_{\Sigma}$ |                      |                  |                  |                  |                  |  |  |  |
|----------------------------------|-----------------------------------|----------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|--|--|--|
| Катализатор                      | $k_{HYD}/k_{\Sigma}$              | $k_{HDO}/k_{\Sigma}$ | $k_2/k_{\Sigma}$ | $k_4/k_{\Sigma}$ | $k_5/k_{\Sigma}$ | $k_6/k_{\Sigma}$ |  |  |  |
| Ni-SiO <sub>2</sub>              | 0.73                              | 0.27                 | 0.07             | ~10              | 0.15             | 0.5              |  |  |  |
| Ni85Cu5-SiO <sub>2</sub>         | 0.83                              | 0.17                 | 0.06             | ~10              | 0.017            | -                |  |  |  |
| <i>Ni75Cu15-SiO</i> <sub>2</sub> | 0.88                              | 0.12                 | 0.04             | ~10              | 0.01             | -                |  |  |  |
| <i>Ni60Cu30-SiO</i> <sub>2</sub> | 0.90                              | 0.10                 | 0.04             | ~10              | 0.003            | -                |  |  |  |
| Ni45Cu45-SiO <sub>2</sub>        | 0.90                              | 0.10                 | 0.04             | ~10              | 0.07-0.1         | -                |  |  |  |
| Ni30Cu60-SiO <sub>2</sub>        | 0.90                              | 0.10                 | 0.04             | ~10              | 0.07-0.1         | -                |  |  |  |
| <i>Ni15Cu75-SiO</i> <sub>2</sub> | 0.89                              | 0.11                 | 0.04             | ~10              | 0.07-0.1         | -                |  |  |  |
| Ni5Cu85-SiO <sub>2</sub>         | 0.87                              | 0.13                 | 0.04             | ~10              | 0.07-0.1         | 0.85             |  |  |  |

Как видно из таблицы 3.6, маршрут 5 (гидрирование циклогексанола до циклогексана) присутствует только в реакциях с использованием катализаторов Ni-SiO<sub>2</sub> и Ni5Cu85-SiO<sub>2</sub>, во всех остальных случаях он отсутствует. Вместе с тем селективность по маршруту образования циклогексанола также низка. Таким образом, в случае Ni-Cu

катализаторов, практически не наблюдается разрыв связи С-О, приводящий у удалению кислорода.

На основании полученных значений отношения констант скоростей реакции к суммарной константе скорости реакции конверсии анизола была построена корреляция между селективностью по двум маршрутам и составом катализатора (Рис. 3.19), из которой видно, что селективность по двум маршрутам остается практически постоянной во всем интервале состава биметаллических катализаторов. Селективность реакции по маршруту гидрирования и гидродеоксигенации определялась как:

$$Sel_{HDO/HYD} = \frac{k_{HDO/HYD}}{k_{HDO} + k_{HYD}} \cdot 100\%,$$

где Sel – селективность реакции по маршруту гидрирования (HYD) или гидродеоксигенации (HDO).



**Рисунок 3.19.** Селективность образования продуктов гидрогенолиза связи С<sub>аром</sub>-О и гидрирования ароматического кольца анизола на NiCu-SiO<sub>2</sub> катализаторах как функция состава катализатора (а) и состава поверхности сплава Ni<sub>y</sub>Cu<sub>1-y</sub> (б).

Для монометаллического Ni образца и катализатора Ni85Cu5-SiO<sub>2</sub> наблюдается повышение селективности по маршруту гидродеоксигенации (HDO) с 10 % до 25 % и снижение селективности в реакции гидрирования (HYD). То же самое, но в меньшей степени, наблюдается для образца Ni5Cu85-SiO<sub>2</sub>. Схожую картину наблюдали Cadenhead с соавт. [203] в реакции гидрирования бензола на Ni-Cu сплавах.

#### 3.5. Заключение

На основании результатов, полученных при исследовании высокопроцентных NiCu–SiO<sub>2</sub> катализаторов, содержащих ~90 вес.% металлов с различным соотношением Ni/Cu, физико-химическими методами, установлено, что во всех образцах после восстановления частицы катализатора представляют собой никель-медный твердый раствор и имеют размеры от 5 до 500 нм. В катализаторах, содержащих от 15 до 85 вес.%

Ni, присутствуют твердые растворы двух типов: один из них имеет постоянный состав Сио.95Nio.05, который не зависит от соотношения Ni/Cu, а во втором твердом растворе Ni<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub> содержание никеля растет с увеличением концентрации никеля в составе активного компонента. С повышением содержания никеля в составе катализатора уменьшается количество фазы, обогащенной медью, и увеличивается доля фазы, обогащенной никелем. В восстановленном состоянии поверхность частиц активного компонента обогащается медью. При изучении каталитической активности образцов в реакции гидродеоксигенации анизола при 280 °С и давлении водорода 6 МПа было показано, что основными продуктами реакции являются метоксициклогексан и циклогексан, при этом выход метоксициклогексана преобладает. Показано, что удельная активность NiCu-SiO<sub>2</sub> катализаторов увеличивается с повышением содержания Ni на поверхности частиц активной фазы Ni<sub>v</sub>Cu<sub>1-v</sub>, при этом наблюдается падение активности при у = 0.4 – 0.6. Установлено, что наибольшей удельной активностью обладает катализатор с небольшой добавкой меди состава Ni85Cu5-SiO<sub>2</sub>, при этом селективность по двум параллельным маршрутам (гидрирование ароматического кольца - HYD и гидрогенолиз C<sub>аром</sub> – О связи - HDO) практически не зависит от содержания Ni в составе активного компонента, а значения степени гидродеоксигенации максимальны для Ni- и Си-обогащенных катализаторов. При использовании NiCu-SiO<sub>2</sub> катализаторов, наблюдается очень низкая селективность по гидрогенолизу связи С-О. Таким образом, Ni-Си катализаторы являются непригодными для гидродеоксигенации бионефти, но могут быть использованы для проведения реакций по снижению содержания ароматических соединений.

# ГЛАВА 4. Влияние условий восстановления NiMoO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> катализатора на состав активного компонента и каталитическую активность в реакции гидродеоксигенации анизола

В последнее время активно ведутся работы по изучению каталитических свойств восстановленных несульфидированных NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов В процессе гидрооблагораживания. Так, в реакции с модельным соединением - ледяной уксусной кислотой высокую активность показал восстановленный Mo-10Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор, конверсия на котором достигала 33.2 %. После гидродеоксигенации бионефти в присутствии этого же катализатора значение ее рН увеличилось с 2.16 до 2.84, а содержание водорода повысилось с 6.61 вес.% до 6.93 вес.%. Таким образом, было показано, что использование несульфидированных катализаторов на основе переходных металлов способствует улучшению свойств бионефти в процессе гидродеоксигенации и этерификации карбоксильных групп соединений, входящих в ее состав [205]. Высокое содержание органических кислот в бионефти не только является причиной ее агрессивных свойств, таких как коррозионная активность и высокая кислотность, но и вносит ряд ограничений в области ее применения. Поэтому катализаторы гидродеоксигенации бионефти должны обладать достаточной стабильностью по отношению к кислой среде. В результате образования сплавов никеля с молибденом не только повышается коррозионная и термическая стабильность материала, но и увеличивается его гидрирующая активность. Такие сплавы находят применение в качестве термо- и кислотостойких конструкционных материалов [206]. Так, отмечено увеличение активности никеля Ренея в два раза в гидрировании глюкозы при допировании его молибденом [207]. Активность допированного молибденом Ni-ZrO<sub>2</sub> катализатора была изучена в реакции гидродеоксигенации октановой кислоты. Было показано, что введение Мо приводит к улучшению адсорбционной емкости по водороду и кислотных свойств катализатора. В случае биметаллического катализатора 10Mo/Ni–ZrO<sub>2</sub> основным продуктом превращения октановой кислоты был алкан С<sub>8</sub> с выходом 77 %, тогда как в присутствии Ni-ZrO<sub>2</sub> кислота превращалась преимущественно в C<sub>7</sub> с выходом 70 %. Таким образом, введение молибдена позволяет проводить процесс гидродеоксигенации по более выгодному маршруту с точки зрения сохранения числа атомов углерода [208].

Наиболее простым способом получения подобных каталитических систем является восстановление молибдата никеля. При этом в зависимости от условий восстановления, получаются различные по своему составу стабильные Ni-Mo структуры. Так, Tsurov с

86

соавт. [117] исследовал состав катализатора и его каталитические свойства в зависимости от температуры восстановления α-NiMoO<sub>4</sub>. Авторы отметили, что формирование Ni-Mo сплава приводит к подавлению гидрирования, но не гидрогенолиза.

В настоящей работе была исследована активность Ni-, Мо-содержащих катализаторов в реакции гидродеоксигенации модельного соединения бионефти – анизола. Катализаторы представляют собой многокомпонентную систему, полученную при восстановлении в интервале температур 300-750 °C образца NiMoO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub>, приготовленного золь-гель методом, основным компонентом которого является NiMoO<sub>4</sub>. Температуры восстановления определялись согласно данным температурно-программируемого восстановления (ТПВ). Для определения состава активной фазы после восстановления, данные системы были исследованы методами рентгенфазового анализа (РФА) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

#### 4.1. Физико-химические свойства NiMoO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> катализаторов

#### 4.1.1. Температурно-программируемое восстановление $NiMoO_x$ -SiO<sub>2</sub> катализатора

Для определения температур восстановления катализатора NiMoO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub>, соответствующих образованию различных соединений, исходный образец, прокаленный при температуре 500 °C и синтезированный золь-гель методом, был исследован методом температурно-программируемого восстановления. Профиль ТПВ представлен на рисунке 4.1.



**Рисунок 4.1.** Н<sub>2</sub>-ТПВ профиль восстановления катализатора NiMoO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub>.

Восстановление α-NiMoO<sub>4</sub> достаточно детально описано в ряде работ, но до сих пор нет единого мнения о последовательности образования конечных фаз и составе переходных состояний. Согласно различным исследователям, на первом этапе в интервале

температур 300-650 °C NiMoO<sub>4</sub> восстанавливается до Ni и MoO<sub>2</sub> [209]; Ni, MoO<sub>2</sub>, Ni<sub>4</sub>Mo [210]; Ni и Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni-Mo сплава и MoO<sub>2</sub> [117, 211] или до смешанного оксида - NiMoO<sub>x</sub> [212]. Вторая стадия восстановления происходит в районе температур 650-800 °C и приводит к образования различного рода металлических соединений, таких как Mo, Ni-Mo сплавы, интерметаллиды Ni<sub>3</sub>Mo, Ni<sub>4</sub>Mo [210, 212]. ТПВ-профиль также может иметь различное расположение пиков в различных экспериментах и может зависеть от скорости нагрева, размера частиц и др. [213]. Madeira с соавт. [210] и Brito с соавт. [213] получили схожие ТПВ-профиль, которые имели два максимума при температура 575 и 730 °C.

На профиле ТПВ прокаленных образцов, представленном на рисунке 4.1, присутствует узкий пик при 450 °C и два широких пика при 570 и 750 °C. Поглощение водорода начинается при температуре 400 °C и достигает максимума при 450 °C, что может соответствовать восстановлению Ni<sup>2+</sup> [214]. В работах [213, 215] данный пик отсутствует, но наблюдается небольшое плечо в районе 320-400 °C, плавно переходящее в широкий пик при 520-550 °C. Четкая форма данного пика в нашем случае может свидетельствовать также о частичном восстановлении Мо<sup>6+</sup> до металлического состояния или переход от состояния  $Mo^{6+}$  до  $Mo^{4+}$ . Вероятно, основная часть данного процесса продолжается при температуре 570 °C. Стоит учесть, что восстановленный металлический никель способен активировать молекулу водорода, что способствует восстановлению Мо<sup>6+</sup> [213]. Согласно [215], пик при 575 °С соответствует процессу восстановления Мо<sup>6+</sup> для α-NiMoO<sub>4</sub> в то время как в случае β-NiMoO<sub>4</sub> процесс протекает при более высоких значениях температуры (635 °C). Когда темепратура восстановления поднимается до 680 °С, появляется третий пик. Восстановление остаточных окисленных форм молибдена продолжается до 850 °C. Поскольку образец не гомогенный, он может содержать отдельные частички оксида молибдена, поэтому имеющийся ТПВ-профиль может являться наложением процессов восстановления NiMoO<sub>4</sub> и MoO<sub>3</sub>/MoO<sub>2</sub> частиц, что приводит к появлению небольшого плеча при 800 °C на конечном профиле.

По данным, полученным методом ТПВ были выбраны температуры восстановления исходного образца NiMoO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub>, которые соответствуют 300, 470, 570 и 750 °C. Полученные катализаторы обозначаются, как T-Ni-Mo-SiO<sub>2</sub>, где T – температура восстановления. Выбранные температуры позволят получить в качестве активного компонента промежуточные фазы, отвечающие переходному состоянию восстановления NiMoO<sub>4</sub>, а также получить активные фазы, представляющие собой различные Ni-Mo сплавы.

88

### 4.1.2. Фазовый состав NiMoO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> катализатора в зависимости от температуры восстановления методами РФА и РФА СИ

Для идентификации продуктов восстановления прокаленной формы при температурах, соответствующих значениям максимумов пиков на ТПВ-профиле и при 300 °C, катализаторы были исследованы методом РФА. На Рисунке 4.2 приведены рентгенограммы невосстановленного катализатора NiMoO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> (a, б) и активированного в токе водорода при 300 (в), 470 (г), 570 (д) и 750 (е) °C.

Рентгенограммы катализатора NiMoO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> в окисленном состоянии записывались при неподвижном образце (Рис. 4.2 а) и при его вращении со скоростью 15 об/мин (Рис. 4.2 б). В данных экспериментах различия присутствуют только в относительной интенсивности трех рефлексов (межплоскостные расстояния d=6.92, 3.47, 2.31 Å), принадлежащих фазе MoO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O (PDF № 01-07-01513). Различная их интенсивность с вращением и без свидетельствует о развитии текстуры образца в направлении [0k0], данный эффект наблюдается, когда происходит образование частиц отличных от сферической, например, частица может иметь форму «иглы», которая обычно характеризуется развитием текстуры в данном направлении. Таким образом, можно предположить, что образец содержит некоторое количество больших частиц текстурированного  $MoO_3 \cdot 2H_2O$  и нетекстурированного оксида  $MoO_3 \cdot 2H_2O$ . При определенной ориентации образца, большие текстурированные частицы MoO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O дают больший вклад в дифракционную картину (Рис. 4.2а). В то время как, вращение образца усреднению вклад небольшого количества приводит К И крупных зерен текстурированного MoO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O уменьшается, что приводит к уменьшению интенсивности соответствующих рефлексов кристаллогидрата. Основным на дифракционной картине являлся пик, соответствующий фазе NiMoO<sub>4</sub> (PDF № 330948).

При этом анализ образца, восстановленного при 300 °C показал, что в его состав входит лишь фаза молибдата никеля, в то время как фаза MoO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O отсутствует (Рис. 4.2 в). Это, вероятно, связано с тем, что при нагревании происходит испарение воды и разрушение кристаллогидрата с образованием аморфного MoO<sub>3</sub>.

На рентгенограмме катализатора 470-NiMo-SiO<sub>2</sub> (Рис. 4.2 г) видно присутствие  $MoO_2$ , положение же остальных пиков сильно отличается от стандартных значений для Ni и Mo. Что свидетельствует о том, что в восстановленном катализаторе присутствует металлический  $Ni_xMo_{1-x}$  твердый раствор, модифицированный ионами молибдена, поскольку внедрение Mo в решетку Ni приводит к увеличению параметра решетки, что соответствует смещению рефлексов в строну меньших углов.

89



**Рисунок 4.2.** Рентгенограммы РФА катализаторов: (а, б) - NiMoOx-SiO<sub>2</sub>, (в) - 300-NiMo-SiO<sub>2</sub>, (г) - 470-NiMo-SiO<sub>2</sub>, (д) - 570-NiMo-SiO<sub>2</sub>, (е) - 750-NiMo-SiO<sub>2</sub>.

Согласно правилу Вегарда, параметры элементарной ячейки твердого раствора замещения являются линейными функциями мольных долей компонентов. Поскольку Ni и Мо имеют различные кристаллические решетки (объемо- и гранецентрированные), то для корректного определения составов твердых растворов Ni<sub>1</sub>.Mo<sub>x</sub> необходимо применять график зависимости приведенного параметра элементарной решетки от состава (Рис. 4.3) для ранее известных данных для таких соединений, как Mo (PDF № 421120), Ni (PDF № 040850), Mo<sub>0.09</sub>Ni<sub>0.91</sub> (PDF № 105048), Mo<sub>0.36</sub>Ni<sub>0.64</sub> (PDF №105045), Mo<sub>0.984</sub>Ni<sub>0.016</sub> (PDF №

105049). По параметру элементарной ячейки (3.575 Å) был определен состав твердого раствора, который соответствует формуле Ni<sub>0.88</sub>Mo<sub>0.12</sub>.



**Рисунок 4.3.** Зависимость параметра решетки Ni-Mo сплава от содержания в нем молибдена.

Остальные пики можно приписать NiMo-оксидной фазе со структурой типа NiO. Рефлексы пиков смещены в сторону дальних углов по сравнению с NiO. Однако состав данной фазы до сих пор до конца не определен. Так, при изучении восстановления NiMoO<sub>4</sub> рядом авторов было обнаружено присутствие различного рода интермедиатов, в большинстве случаев отвечающих составу NiMoO<sub>x</sub> или Ni<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> [216]. Rodrigues с соавт. сделали предположение, что интермедиат представляет собой смесь Ni<sub>4</sub>Mo, Ni и NiO [212]. Более детальное исследование данной структуры будет обсуждаться далее с использованием in situ исследования исходного образца. Вместе с тем, на рентгенограмме катализатора 570-NiMo-SiO<sub>2</sub>, помимо рефлексов MoO<sub>2</sub>, NiMoO<sub>y</sub>, Ni<sub>x</sub>Mo<sub>1-x</sub> наблюдались пики металлического Mo (Puc. 4.2 д). При этом металлический раствор имеет состав Ni<sub>0.84</sub>Mo<sub>0.16</sub>, а параметр его решетки составляет 3.595 Å. После восстановления катализатора при 750 °C образуются фазы Mo, Ni<sub>3</sub>Mo, Ni<sub>x</sub>Mo<sub>1-x</sub> (Puc. 4.2 е). Параметр решетки Ni<sub>x</sub>Mo<sub>1-x</sub> составил 3.618 Å и отвечает составу Ni<sub>0.7</sub>Mo<sub>0.3</sub> твердого раствора. Для более детального изучения маршрута образования конечных продуктов было проведено дополнительное исследование РФА образца, восстановленного при 700 °C (Рис. 4.4).



Рисунок 4.4. РФА профиль NiMoO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> катализатора, восстановленного при 700 °C.

По полученным данным нагрев образца до 700 °С приводит к полному восстановлению системы с образованием большего количества Мо и твердого раствора Ni<sub>0.81</sub>Mo<sub>0.19</sub>. В Таблице 4.1 приведены общие данные по составу фаз для всех образцов.

| таолица 4.1. ч | разовыи со  | став катали                   | заторов.  |   |   |   |
|----------------|---|-------------------------------|---|---|---|---|
| Катализатор    | NiMoO <sub>x</sub> -<br>SiO <sub>2</sub>                  | 300-NiMo-<br>SiO <sub>2</sub> | 470-NiMo-<br>SiO2   | 570-NiMo-<br>SiO <sub>2</sub>   | 700-NiMo-<br>SiO <sub>2</sub>               | 750-NiMo-<br>SiO <sub>2</sub>                                     |
| Состав фазы    | NiMoO <sub>4</sub><br>MoO <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O | NiMoO4                        | MoO <sub>2</sub> ,<br>NiMoOx<br>Ni <sub>0.88</sub> Mo <sub>0.12</sub> | MoO <sub>2</sub> ,<br>NiMoOy<br>Ni <sub>0.84</sub> Mo <sub>0.16</sub><br>Mo | Mo<br>Ni <sub>0.81</sub> Mo <sub>0.19</sub> | Mo<br>Ni <sub>0.70</sub> Mo <sub>0.30</sub><br>Ni <sub>3</sub> Mo |

Табиния 11 Фарарии адатар котонираторор

Данные, полученные методом РФА, коррелируют с данными, полученными методом ТПВ. Количественная оценка водорода, потребляемого в эксперименте ТПВ, что оксидная форма катализатора полностью восстанавливается до показала, металлического состояния. Так, ТПВ данные исходного образца, представленные в Таблице 4.2, показывают, что при восстановлении системы NiMoO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> ушло количество водорода равное 17.6 ммоль/г, что близко к расчётному значению 17.9 ммоль/г необходимому для восстановления всего количества NiMoO<sub>4</sub> в образце. Небольшое количество аморфного MoO<sub>3</sub> не учитывалось в расчетах. При увеличении температуры восстановления до 470 °C в процессе ТПВ потребляется 1.5 ммоль/г водорода (Таблица 4.2), соответствующему восстановлению меньше чем 30 % никеля, принимая во внимание стехиометрию, необходимую для полного восстановления  $Ni^{2+}$  до  $Ni^{0}$  и с учетом того. что при этой температуре также происходит восстановление молибдена с образованием сплава Ni<sub>0.88</sub>Mo<sub>0.12</sub>. Это говорит о том, что большая часть никеля восстанавливается при более высокой температуре, а связанный с никелем молибден препятствует его восстановлению. При нагреве катализатора в среде водорода в интервале температур 480-665 °С поглощается 11.3 ммоль/г водорода (Таблица 4.2), что приводит к частичному восстановлению Ni<sup>2+</sup>, Mo<sup>6+</sup> и Mo<sup>4+</sup>. Согласно данным РФА никель при этой температуре восстанавливается не полностью, что может быть связанно с сильным связыванием Ni с молибденом в структуре NiO-типа. Также содержание Mo<sup>0</sup> и MoO<sub>2</sub> в образце, восстановленном при 570 °C очень мало, а содержание Ni в составе Ni-Mo сплава очень велико, таким образом, можно предположить, что содержание Ni<sup>2+</sup> в NiMoO<sub>x</sub> меньше чем Mo<sup>n+</sup>, данные по оценке состава данной NiO-подобной частицы будут представлены при обсуждении результатов in situ исследования. Можно предположить, что на последней стадии в основном протекает процесс восстановления молибдена. Для полного восстановления Mo<sup>4+</sup> до Mo<sup>0</sup> в образце NiMoO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> необходимо потребление водорода равное 9.1 ммоль/г, в то время как, 4.8 ммоль/г водорода расходуется согласно данным по третьему пику, что соответствует восстановлению 52 % Mo<sup>4+</sup> до Mo<sup>0</sup> (Таблица 4.2).

| таолица і | ••• дumbie i             | пі пробразца п           | $1000_x$ $510_2$ .                 |  |
|-----------|--------------------------|--------------------------|------------------------------------|--|
| Пик       | $T_{\mu}^{a}(^{\circ}C)$ | $T_{Max}^{o}(^{\circ}C)$ | $T_{\kappa}^{\ \theta}(^{\circ}C)$ | Поглощение H <sub>2</sub> (ммоль/г <sub>кат</sub> )            |
| Пик № 1   | 350                      | 450                      | 480                                | 1.5  |
| Пик № 2   | 480                      | 570                      | 665                                | 11.3   |
| Пик № 3   | 670                      | 750                      | 840                                | 4.8  |
|           |                          |                          | Оби                                | цее поглощение H <sub>2</sub> (ммоль/г <sub>кат</sub> ) - 17.6 |

Таблица 4.2. Данные ТПВ образца NiMoO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub>.

<sup>а</sup> Температура начала восстановления

<sup>6</sup> Температура максимума пика

<sup>в</sup> Температура окончания восстановления

На Рисунке 4.5 приведена предполагаемая схема восстановления катализатора. На первом этапе при нагреве до 300 °C происходит разложение кристаллогидрата оксида молибдена и образование аморфного оксида молибдена. При восстановлении в водороде до 470 °C молибдат никеля NiMoO<sub>4</sub> переходит в оксид NiMoO<sub>x</sub> со структурой типа NiO с параллельным образованием оксида MoO<sub>2</sub> и Ni<sub>x</sub>Mo<sub>1-x</sub> твердого раствора. При этом восстановлению Ni<sup>2+</sup> до металлического никеля активирует H<sub>2</sub> и способствует восстановлению Mo<sup>6+</sup> до MoO<sub>2</sub> [210], с последующим образованием сплава. При активации катализатора при 570 °C протекает образование металлического молибдена. Вероятнее всего, основное образование молибдена происходит из структуры NiMoO<sub>x</sub>, а не из структуры MoO<sub>2</sub>. Так, потребление металлического молибдена быстро растет, а содержание MoO<sub>2</sub> мало. При температуре восстановления образования сплавов при восстановлении катализатора Ni<sub>0.88</sub>Mo<sub>0.12</sub> - Ni<sub>0.84</sub>Mo<sub>0.16</sub> - Ni<sub>0.81</sub>Mo<sub>0.19</sub> также требует наличие металлического молибдена, который встраивался бы в решетку сплавов. На заключительном этапе восстановления при температуре 750 °C Ni<sub>3</sub>Mo формируется из

структуры Ni<sub>x</sub>Mo<sub>1-x</sub> сплава, а не из частиц NiO типа, что подтверждается дополнительным исследованием образца, восстановленного при 700 °C по данным РФА.



Рисунок 4.5. Схема восстановления катализатора.

На рисунке 4.6 приведена серия дифракционных картин, записанных при восстановлении водородом образца NiMoO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> при температурах начиная от 30 и до 700 °C. На графике видно, что по мере увеличения температуры происходит изменение рентгенограмм - исчезают узкие пики исходных соединений, появляются широкие рефлексы интермедиатов, и при дальнейшей обработке появляются узкие пики конечных продуктов восстановления.



**Рисунок 4.6.** Серия рентгенограмм NiMoO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>, записанных в режиме in situ при нагреве со скоростью 5 °C/мин в атмосфере H<sub>2</sub> ( $\lambda$ =1.7308 Å).

Как и в случае ex situ исследования, исходный образец представляет собой смесь фазы  $\alpha$ -NiMoO<sub>4</sub> и текстурированного оксида MoO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O. Из полученных данных можно предположить, что количество кристаллогидрата в исходном образце не велико.

При нагреве в водороде до 400 °C наблюдаются изменения дифракционной картины в районе углов 28-29 и 43-45° по 2 $\Theta$ , здесь наблюдается изменение положения и интенсивности пиков оксида молибдена. При 28-29° по 2 $\Theta$  исчезает плечо, соответствующее 040 рефлексу MoO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O, при 43-45° по 2 $\Theta$  изменяется межплоскостное расстояние 060 рефлекса от 1.36 до 1.38 Å. Это свидетельствует об изменении параметра решетки, обусловленного либо термическим уширением, либо об изменении состава оксида, например, при потере воды. Можно также заметить, что по мере нагревания образца от 30 до 700 °C интенсивность пиков MoO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O изменяется нелинейно, то увеличивается, то уменьшается, вероятно, данный факт также связан с неоднородностью образца и небольшим количеством крупинок оксида.

При повышении температуры восстановления до 450 °C появляются пики, соответствующие  $MoO_2$ , также уширяется пик в районе  $2\theta = 50^\circ$ , что свидетельствует о появлении фазы NiMoO<sub>x</sub>. При 500-600 °C, отсутствуют рефлексы NiMoO<sub>4</sub> и MoO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O, в системе наблюдаются пики только MoO<sub>2</sub>, NiMoO<sub>x</sub>, и Ni<sub>x</sub>Mo<sub>1-x</sub>. При дальнейшем увеличении температуры до 700 °C, исчезают рефлексы оксидных состояний, более явно проявляются пики 111 и 200 Ni<sub>x</sub>Mo<sub>1-x</sub> соединения. Однако в отличие от ex situ съемки образцов, в случае in situ исследования катализаторов результаты показали, что в составе образца отсутствует металлический молибден во всем интервале температур. Данный факт объясняется тем, что при анализе катализатора методом in situ использовался водород, полученный путем гидролиза воды. Поэтому восстановление образца проводилось не чистым водородом, а с примесями паров воды. Из литературы известно, что присутствие паров воды в восстановительной смеси повышает температуру полного восстановления MoO<sub>3</sub> до металлического молибдена на 120 °C. Так, при термической обработке оксида молибдена сухим водородом происходит образование металла при 670 °C, в то время как загрязнение водорода водой (около 3 %) повышает температуру полного восстановления до 795 °С [217].

Рассмотрим более подробно промежуточное состояние, существующее в интервале температур 500-650 °C при восстановлении NiMoO<sub>x</sub>.SiO<sub>2</sub>. Для этого образец был восстановлен при температуре 600 °C в течение 1 часа, его дифракционная картина приведена на рисунке 4.7. Видно, что на рентгенограмме помимо рефлексов  $MoO_2$ , присутствуют широкие пики, расположенные при 38.1, 43.8, 50.9, 64.1, 75.0° (d=2.37, 2.07, 1.79, 1.45, 1.27 Å), положения данных рефлексов отличается от табличных значений для

Ni и NiO. Пики, находящиеся при 20=43.8, 50.9, 75.0° смещены в сторону меньших углов относительно Ni, а пики при 20=38.1, 43.8, 64.1° сдвинуты в сторону дальних углов по сравнению с NiO. Внедрение Mo в решетку Ni, приводит к увеличению параметра решетки, что соответствует смещению рефлексов в строну меньших углов. Ионные радиусы Mo<sup>3+</sup>, Mo<sup>4+</sup>, Mo<sup>5+</sup>, Mo<sup>6+</sup>, в октаэдрическом окружении равные соответственно 0.69, 0.65, 0.61 и 0.59 Å, меньше, чем ионный радиус Ni<sup>2+</sup> 0.69, т.е. внедрении Mo в решетку NiO ведет к уменьшению параметра ячейки и сдвигу рефлексов в дальнюю область. Можно предположить, что в восстановленном при 600 °C катализаторе присутствует NiO - подобная фаза, допированная ионами Mo<sup>4+</sup> – (Ni,Mo,□)O, и Ni<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub> твердый раствор на основе структуры Ni, где □ – катионные вакансии.



**Рисунок 4.7.** Рентгенограмма NiMoO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> катализатора, восстановленного при 600 °C, 1 ч. Штрихдиаграммами обозначены положения пиков для Ni, NiO и MoO<sub>2</sub>. Экспериментальная рентгенограмма (черная линия), расчетный профиль (синяя линия), разностная кривая (красная линия). Длина волны λ=1.5418 Å.

Расчетный профиль рентгенограммы, полученный методом Ритвельда, приведен на рисунке 4.7 (синяя линия). В таблице 4.3 представлены результаты уточнения структурных параметров. Для расчета была использована модель, состоящая из фаз MoO<sub>2</sub>, (Ni,Mo, $\Box$ )O, Ni<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>. Состав твердого раствора Ni<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub> был определен из значения параметра ячейки и соответствует Ni<sub>0.88</sub>Mo<sub>0.12</sub>. Значение параметра решетки для (Ni,Mo, $\Box$ )O, равное 4.107(1) Å меньше табличного значения 4.176Å для NiO (PDF № 47-1049), что указывает на дефектность оксида. При уточнении дифракционного профиля количество Мо в составе (Ni,Mo, $\Box$ )O варьировалось от 0 до 50 %, при этом R-фактор изменялся незначительно в пределах 6.2-6.5 %. Наименьшее значение R-фактора 6.2 % было достигнуто при следующем составе смешанного оксида - (Ni<sub>0.2</sub>Mo<sub>0.4</sub>O, 32 % - Ni<sub>0.88</sub>Mo<sub>0.12</sub>.

| Фаза                                     | Параметры решетки, Å | Массовая доля, % |
|--|----------------------|------------------|
| MoO <sub>2</sub>                         | a=b=4.836, c=2.811   | 3                |
| (Ni <sub>0.2</sub> ,Mo <sub>0.4</sub> )O | a=4.107              | 65               |
| Ni <sub>0.88</sub> Mo <sub>0.12</sub>    | a=3.581              | 32               |

**Таблица 4.3.** Фазовый состав, параметры решетки, содержание фаз, полученное при уточнении дифракционного профиля методом Ритвельда образца NiMoO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub>, восстановленного при 600 °C в течение 1 ч.

\* Тепловые факторы, координаты атомов не уточнялись. R-фактор составил 6.5 %. Координаты атомов использовались из PDF № 99714, № 28910 и № 105048.

Из кристаллохимического рассмотрения структур видно, что структуры α-NiMoO<sub>4</sub> 4.8). α-NiMoO<sub>4</sub> базируется на искаженной кубической И NiO близки (Рис. гранецентрированной плотнейшей упаковке анионов, характерной для структурного типа NaCl, где два типа катионов (Ni, Mo) распределены по октаэдрическим позициям, в ней существуют как заполненные, так и пустые октаэдры. Структура NiO принадлежит типу NaCl, все октаэдры заполнены атомами Ni. Можно предположить, что при восстановлении из структуры α-NiMoO<sub>4</sub> выходят атомы Ni с образованием металла на поверхности оксида. При восстановлении уходит кислород, а оставшийся Мо начинает заполнять пустоты в составе «родительской» структуры, октаэдрические которая затем перестраивается до некоторого смешанного оксида (Ni,Mo,□)О со структурой NiO. Условие электртонейтральности, вероятно, обеспечивается наличием катионных вакансий. Из результатов количественного анализа, условий материального баланса, электронейтральности оксида, предположения, что Мо находится в степени окисления 4+, можно уточнить состав оксида –  $(Ni_{0.1}Mo_{0.45}\square_{0.35})O$ .



**Рисунок 4.8.** Структура α-NiMoO<sub>4</sub> (слева): зеленые полиэдры – Ni, серые – Mo; структура NiO (справа).

Данные электронной микроскопии в целом подтверждают результаты рентгенофазового анализа (Рис. 4.9).



**Рисунок 4.9.** Электронномикроскопическое изображение NiMoO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub>, катализатора, восстановленного при 600 °C, 1 ч.

На рисунке 4.9 видно, что образец представляет собой агрегаты, в составе которых существуют различные области. Наблюдаются частицы, обогащенные Мо, по всей видимости, оксид MoO<sub>2</sub> (Рис. 4.9 а). Также в образце присутствуют металлические частицы с размерами около 10 нм, по данным EDX, они содержат в своем составе Мо и Ni в различных соотношениях от 20:80 до 85:15 (Рис. 4.9 б). Кроме того, наблюдается разупорядоченные блоки оксида – 10 нм (Рис. 4.9 в), состоящие из Мо и Ni. В данных блоках можно выделить межплоскостные расстояния 2.41, 2.09 Å, близкие расстояния наблюдаются и на рентгенограмме NiMoO<sub>x</sub> соединения. Оксид MoO<sub>2</sub> присутствует в небольшом количестве в составе промежуточного состояния (3 %), и, вероятно, образуется при восстановлении фазы MoO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O, содержащейся в исходном соединении в виде примесей. В то же время, согласно [218], MoO<sub>2</sub> не восстанавливается до температуры 700 °C. Отметим, что твердый раствор на основе Ni формируется уже на первой стадии и, по-видимому, катализирует восстановление оксида MoO<sub>2</sub> до металла при более низких температурах.

Маdaira и др. [210] полагают, что образование металлического сплава Ni<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub> при низких температурах активирует молекулярный водород и промотирует быстрое восстановление NiMoO<sub>4</sub> до (Ni,Mo,□)O, что также наблюдается в нашем случае. С другой стороны, восстановление промежуточного состояния затянуто, образование металлов наблюдается только при 640 °C. То есть Мо в составе смешанного оксида (Ni,Mo,□)O стабилизирует структуру, препятствуя его восстановлению.

98

## 4.1.3. Элементный состав и электронное состояние компонентов АК на поверхности NiMoO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> катализаторов по данным РФЭС

Для изучения состава поверхности образцы были исследованы методом РФЭС. Перед съемкой образцы были повторно восстановлены непосредственно в ячейке высокого давления спектрометра в атмосфере водорода при температуре 300 °С.

На рисунке 4.10 приведены спектры Ni2p катализаторов. Форма спектров свидетельствует о том, что никель в катализаторах находится в металлическом состоянии. Действительно, в спектрах Ni2p присутствуют два острых пика в районе 852.7 и 869.9 эВ (дублет  $Ni2p_{3/2}$ - $Ni2p_{1/2}$ ), соответствующих никелю в металлическом состоянии. В пользу этого утверждения свидетельствует не только форма спектров Ni2p, но и величина спинорбитального расщепления (разница значений энергии связи Ni2p<sub>1/2</sub> и Ni2p<sub>3/2</sub>) равная 17.2 эВ (Табл. 4.4). Для никеля в окисленном состоянии Ni<sup>2+</sup> данная величина составляет 17.6-17.8 эВ [175, 219-221]. Кроме того, для соединений Ni<sup>2+</sup> наблюдаются более высокие значения энергии связи Ni $2p_{3/2}$  и *shake-up* сателлиты, которые находятся на ~6 эВ выше по шкале энергий связи от основной линии. Наличие данных сателлитов, определяемых многоэлектронными процессами [175, 219], характерно только для соединений Ni<sup>2+</sup>. Так, например, интенсивные *shake-up* сателлиты наблюдаются в спектрах NiO, Ni(OH)<sub>2</sub>, NiSiO<sub>3</sub> и т.п. [222-224]. В тоже время, в спектрах металлического никеля, а также в спектрах соединений Ni<sup>3+</sup> данные сателлиты отсутствуют [188, 225]. Разложение спектров на индивидуальные составляющие показывает, что никель полностью восстанавливается до металлического состояния.



**Рисунок 4.10.** Спектры Ni2p и Mo3d исследованных катализаторов. Спектры Ni2p нормированы на интегральную интенсивность соответствующих спектров Mo3d.

Для катализатора 300-NiMo-SiO<sub>2</sub> наблюдается два дублета Mo3d<sub>5/2</sub>-Mo3d<sub>3/2</sub> с энергиями связи Mo3d<sub>5/2</sub>, равными 229.0 и 231.3. Данные значения энергий связи соответствуют молибдену в окисленном состоянии Mo<sup>4+</sup> и Mo<sup>5+</sup>. В литературе для Mo<sup>4+</sup>, Mo<sup>5+</sup> и Mo<sup>6+</sup> приводятся значения энергий связи Mo3d<sub>5/2</sub> в диапазонах 229.2-229.9, 230.8-231.6 и 232.7-233.2 эВ, соответственно [226-230]. Показано, что в катализаторе 470-NiMo-SiO<sub>2</sub> молибден частично восстанавливается до металлического состояния. В спектре Mo3d для данного катализатора наблюдается два дублета Mo3d<sub>5/2</sub>-Mo3d<sub>3/2</sub> с энергиями связи Mo3d<sub>5/2</sub> равными 227.8 и 229.6 эВ. Первый дублет можно отнести к молибдену в металлическом состоянии, для которого в литературе приводятся значения энергии связи Mo3d<sub>5/2</sub> в диапазоне 227.7-227.9 эВ [226-228], второй – к молибдену в состоянии Mo<sup>4+</sup>. При восстановлении образца при температуре 750 °C наблюдается полное восстановление молибдена. Так, в его спектрах наблюдается один дублет Mo3d<sub>3/2</sub>-Mo3d<sub>3/2</sub> с энергией связи Mo3d<sub>5/2</sub> равной 227.4 эВ, что соответствует молибдену в металлическом состоянии. Значение 227.4 эВ отличается от литературных данных, что может быть связано с химсдвигом пика Mo3d<sub>5/2</sub>.

| Катализатор                | Mo3d <sub>5/2</sub> (окс.) | Mo3d <sub>5/2</sub> (метал.) | <i>Ni2p</i> <sub>3/2</sub> | ⊿Ni2p* | <b>01</b> s |
|----------------------------|----------------------------|------------------------------|----------------------------|--------|-------------|
| 200 N:Ma S:O               | 228.97                     |                              | <b>852 70</b>              | 17 10  | 530.13      |
| 500-INIMO-SIO <sub>2</sub> | 231.31                     | —                            | 832.70                     | 17.10  | 532.05      |
| 470-NiMo-SiO <sub>2</sub>  | 229.61                     | 222 84                       | 852 70                     | 17 17  | 530.20      |
|                            |                            | 227.04                       | 832.70                     | 1/.1/  | 532.69      |
| 570-NiMo-SiO <sub>2</sub>  | 220.20                     | 228.00                       | 852 70                     | 17 10  | 530.45      |
|                            | 229.20                     | 228.09                       | 832.70                     | 17.19  | 532.79      |
| 750 NIM. SIO               |                            | 227 42                       | 852 70                     | 17.20  | 530.12      |
| /30-111110-5102            | —                          | 227.45                       | 832.70                     | 17.20  | 532.91      |
| NGO**                      | **                         |                              | 052 07                     | 1767   | 529.50      |
| MO                         | —                          | —                            | 033.82                     | 1/.0/  | 531.55      |
| Ni <sup>***</sup>          | _                          | _                            | 852.70                     | 17.24  | _           |

**Таблица 4.4.** Значения энергий связи Мо $3d_{5/2}$ , Ni $2p_{3/2}$  и O1s (эВ) в спектрах исследованных катализаторов. Калибровка по линии Ni $2p_{3/2}$  (E<sub>св</sub> = 852.70 эВ).

\* – Величина спин-орбитального расщепления, равная разнице энергий связи  $Ni2p_{1/2}$  и  $Ni2p_{3/2}$  уровней.

\*\* – Оксид никеля, ранее полученный окислением никелевой фольги в кислороде непосредственно в камере РФЭС спектрометра.

\*\*\* – Предварительно очищенная никелевая фольга (Ni 99.99 %).

Относительные атомные концентрации обнаруженных элементов, определенные на основании данных РФЭС, приведены в Таблице 4.5. Как можно заметить, атомное соотношение Ni/Mo для катализаторов увеличивается при повышении температуры предварительной обработки в водороде, что может быть связано с миграцией никеля на поверхность.

| Катализатор               | [Ni]/[Mo] | [Ni <sup>0</sup> ] (%) | [M0 <sup>0</sup> ]*/[M0 <sub>6ce</sub> ] (%) | [Si]/[Mo] |
|---------------------------|-----------|------------------------|--|-----------|
| 300-NiMo-SiO <sub>2</sub> | 0.08      | 100                    | 0  | _         |
| 470-NiMo-SiO <sub>2</sub> | 0.38      | 100                    | 68   | 0.35      |
| 570-NiMo-SiO <sub>2</sub> | 0.39      | 100                    | 81   | 0.66      |
| 750-NiMo-SiO <sub>2</sub> | 0.57      | 100                    | 100  | 0.57      |

Таблица 4.5. Относительные атомные концентрации элементов в приповерхностном слое исследованных катализаторов.

\* – Положение пика в районе 227.5-227.8 эВ, соответствующий молибдену в металлическом состоянии.

Таким образом, были исследованы особенности формирования никель- и молибден-содержащих фаз в процессе восстановления оксидного предшественника NiMoO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> водородом при температурах 300 - 750 °C. На основании данных, полученных при изучении процесса восстановления оксидных форм образца методами температурно-программируемого восстановления, рентгенофазового анализа И рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии было показано, что при температурах 470-570 °С происходит образование NiMoOx частиц NiO-типа, Ni-Mo сплавов различного состава и MoO<sub>2</sub>, которые при 750 °C переходят в металлические фазы Mo, Ni<sub>3</sub>Mo, и Ni<sub>x</sub>Mo<sub>1-x.</sub> Никель на поверхности полностью восстанавливается до металлического состояния в диапазоне температур 300-750 °C, в то время как содержание  $Mo^0$  возрастает с повышением температуры обработки и достигает 100 % при 750 °C. На основании полученных данных предложена схема восстановления каталитической системы.

#### 4.2. Каталитическая активность NiMoO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> в гидродеоксигенации анизола

Для исследования активности полученных Ni-Mo систем восстановленные образцы были протестированы в реакции гидродеоксигенации 15 % раствора анизола в гексадекане при температуре 300 °C и давлении водорода 6 МПа. Основным продуктом, получаемым в процессе гидрирования анизола, является циклогексан; промежуточные компоненты: метоксициклогексан, циклогексанол, бензол и метиланизолы. По данным массспектрометрии не были обнаружены другие продукты, которые могли бы возникнуть в результате полимеризации или других реакций. По результатам анализа состава жидких продуктов после реакции была предложена схема превращений анизола, включающая в себя три маршрута реакции (Рис. 4.11). По первому реакционному пути протекает гидродеоксигенация анизола с разрывом С<sub>аром</sub> – О связи и образованием бензола, который затем превращается в циклогексан. По второму маршруту происходит гидрирование ароматического кольца анизола с образованием метоксициклогексана и циклогессанола при параллельном разрыве связи O-CH<sub>3</sub>. Третий маршрут включает в себя побочную реакцию - метильное замещение в бензольном кольце анизола с последующим протеканием процессов гидрирования и гидродеоксигенации полученных метиланизолов. При этом протекание обратного деметилирования маловероятно. Так, Odebunmi E.O. и Ollis D.F. [231] при исследовании гидродеоксигенации m-, o-, p-Cresols на сульфидированном катализаторе CoO-MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> установили, что основным продуктом являлся метилциклогексан.



**Рисунок 4.11.** Предполагаемая схема превращения анизола при 300 °С и  $P_{H_2} = 6$  МПа,  $k_i$  – константы скорости реакции.

Кинетическое моделирование основывалось на предполагаемой схеме реакций, расчёты производились с использованием модели следующего вида:

$$\frac{dC_i}{dt} = R_i, \quad R_i = \sum_m r_m, \qquad r_m = k_m C_m^{\ n},$$

где  $k_m$  – константа скорости, C<sub>i</sub>, C<sub>m</sub> – мольная доля каждого компонента, R<sub>i</sub> – скорость реакции, n – порядок реакции (n = 1 для всех реакций, кроме реакции образования метиланизола из анизола, где n = 2). За t = 0 взята первая экспериментальная точка, C<sub>i</sub><sup>t=0</sup> равны мольным долям соответствующих соединений в первой точке.

Система уравнений решалась путём численного интегрирования методом Рунге-Кутта, поиск кинетических параметров проводился путём минимизации суммы квадратов разности расчётной и экспериментальной величины мольной доли каждого соединения для каждой экспериментальной точки. Вид минимизируемой функции:

$$F = \sum_{i} \sum_{j} \left( \frac{C_{ij \ \scriptscriptstyle \mathsf{эксn}} - C_{ij \ \scriptscriptstyle \mathsf{pacy}}}{C_{ij \ \scriptscriptstyle \mathsf{эксn}}} \right)^2$$

где *j* – номер экспериментальной точки;

*i* – порядковый номер соединения из схемы реакция (анизол, бензол, циклогексан, циклогексан, метилциклогексан, метиланизолы).

Значения мольных долей реакционной смеси в зависимости от времени реакции и кинетические результаты моделирования показаны на рисунке 4.12.



**Рисунок 4.12.** Графики зависимости мольных долей реагента и продуктов реакции от времени реакции. Условия реакции: 300 °C, 6 МПа,  $m_{катализатора} = 1$  г. Символы – экспериментальные данные, линии – расчетные данные.

Из графиков на рисунке 4.12 видно, что мольная доля переходных продуктов для каждого образца не превышает 8 мол.%, Это свидетельствует о высокой селективности катализаторов в гидрировании бензольного кольца и гидрогенолизе связи С<sub>алиф.</sub>-О при данных условиях проведения процесса, что приводит к высокому выходу конечного

продукта реакции – циклогексана. Исследования показали, что с повышением температуры восстановления образцов снижается выход побочных продуктов, образующихся при метилировании анизола, таких как метилциклогексан и метиланизолы. Наибольший выход промежуточных продуктов - метоксициклогексана и циклогексанола достигается при использовании катализатора 750-NiMo-SiO<sub>2</sub>.

В таблице 4.6 представлены расчетные значения констант скорости реакции конверсии анизола. Из значений  $k_1$  видно, что с увеличением температуры восстановления катализатора снижается вклад маршрута гидродеоксигенации. Для образца 750-NiMo-SiO<sub>2</sub> константа скорости реакции по маршруту образования метиланизолов равна нулю, однако, при анализе продуктов реакции в их составе были обнаружены метиланизолы. Это связано с тем, что при нагреве реакционной среды в отсутствии водорода также происходит метилирование анизола. Для катализаторов 470-NiMo-SiO<sub>2</sub> и 570-NiMo-SiO<sub>2</sub> образование метилзамещенных продуктов происходит с более высокой скоростью с последующим образованием метилциклогексана, что говорит о более высокой способности данных катализаторов к метилированию по сравнению с образцом, восстановленным при 750 °C.

**Таблица 4.6.** Значение констант скорости реакции конверсии анизола при 300 °C,  $P_{H_2}$ =6 МПа.

| Катализатор               | k <sub>1</sub> ,<br>мин <sup>-1</sup> ·10 <sup>3</sup> | k <sub>2</sub> ,<br>мин <sup>-1</sup> ·10 <sup>2</sup> | k <sub>3</sub> ,<br>мин <sup>-1</sup> ·10 <sup>3</sup> | k <sub>4</sub> ,<br>мин <sup>-1</sup> ·10 <sup>2</sup> | k <sub>5</sub> ,<br>мин <sup>-1</sup> | k <sub>6</sub> ,<br>мин <sup>-1</sup> | k <sub>7</sub> ,<br>л•мин <sup>-1</sup> •мол <sup>-1</sup> •10 <sup>5</sup> | k <sub>8</sub> ,<br>мин <sup>-1</sup> ·10 <sup>2</sup> |
|---------------------------|--|--|--|--|---------------------------------------|---------------------------------------|---|--|
| 470-NiMo-SiO <sub>2</sub> | 2.41   | 3.25   | 5.10   | 2.33   | 0.270                                 | 0.994                                 | 4.01  | 3.11   |
| 570-NiMo-SiO <sub>2</sub> | 1.57   | 1.11   | 12.0   | 1.22   | 0.735                                 | 0.777                                 | 2.34  | 1.95   |
| 750-NiMo-SiO <sub>2</sub> | 1.12   | 0.271  | 8.42   | 1.20   | 0.134                                 | 0.223                                 | 0   | 0.484  |

Все системы были исследованы методом хемосорбции СО дла определения удельной поверхности и расчета удельной активности по формуле:

Удельная активность  $(k_i') = k_i / S_{AK}$ ,

где  $k_i$  – константа скорости реакций по маршруту *i*, (*i*=1, 2, 3);  $k'_{HDO}=k_1'$ ,  $k'_{HYD}=(k_2'+k_3')$ ; S<sub>AK</sub> – удельная площадь АК катализаторов, определенная по хемосорбции СО.

Результаты приведены в таблице 4.7. Маршрут гидродеоксигенации (HDO) соответствует гидрогенолизу связи С<sub>аром</sub> – О в молекуле анизола без гидрирования ароматического кольца. Маршрут гидрирования (HYD) соответствует гидрированию ароматического кольца в анизоле без удаления кислорода. Полученные значения удельной активности NiMo-SiO<sub>2</sub> катализаторов ниже, чем значения удельной активности Ni-Cu

систем. Так, для катализатора с соотношением Ni:Cu равное 1:1 удельная активность в реакции превращения анизола при более низкой температуре составляет ~0.04 мин<sup>-1</sup>·м<sup>-2</sup>, в то время как максимальная удельная активность для Ni-Mo системы с полностью восстановленными фазами достигает значений ~0.031 мин<sup>-1</sup>·м<sup>-2</sup> при более высоких температурах процесса. Это, вероятно, связано с тем, что в отличие от молибдена медь препятствует протеканию побочных процессов при гидродеоксигенации анизола.

Средний размер частиц АК, определенный по хемосорбции СО (Таблица 4.7), возрастает с увеличением температуры восстановления, что вызвано спеканием частиц в процессе восстановления.

В то же время, наблюдаемые константы реакции гидрирования ( $k_{HYD}$ ) и гидродеоксигенации ( $k_{HDO}$ ), тем выше, чем ниже была температура восстановления (Таблица 4.7). Их значение снижается с уменьшением площади поверхности S<sub>AK</sub>, однако эта зависимость носит нелинейный характер. Например, для образцов 570-NiMo-SiO<sub>2</sub> и 750-NiMo-SiO<sub>2</sub>, при 13-кратном снижении площади металлического AK происходит 2-кратное снижение активности, в то время как для образцов 470-NiMo-SiO<sub>2</sub> и 570-NiMo-SiO<sub>2</sub>, уменьшение площади поверхности в 1.2 раза приводит к 1.6-кратному снижению активности.

**Таблица 4.7.** Текстурные характеристики катализаторов, полученные из данных по хемосорбции СО, и общая и удельная активность образцов по маршрутам реакции гидрирования и гидродеоксигенации.  $k_{HDO} = k_I/m_{\text{кат}} (\text{мин}^{-1} \cdot \Gamma^{-1} \cdot 10^2), k_{HYD} = (k_2 + k_3)/m_{\text{кат}} (\text{мин}^{-1} \cdot \Gamma^{-1} \cdot 10^2), k_{HDO+HYD} = (k_1 + k_2 + k_3)/m_{\text{кат}} (\text{мин}^{-1} \cdot \Gamma^{-1} \cdot 10^2), k'_i = k_i \cdot m_{\text{кат}}/S_{AK} (\text{мин}^{-1} \cdot \text{м}^{-2} \cdot 10^2).$ 

| Катализатор               | $S_{AK}$ , | Среднии    | ,                | 17    | ,                |       |                      | 1 /       |   |
|---------------------------|------------|------------|------------------|-------|------------------|-------|----------------------|-----------|---|
|                           | м²/г       | размер, нм | K <sub>HDO</sub> | K HDO | K <sub>HYD</sub> | K HYD | K <sub>HDO+HYD</sub> | K HDO+HYD |   |
| 470-NiMo-SiO <sub>2</sub> | 6.3        | 106        | 0.24             | 0.038 | 3.81             | 0.60  | 4.0                  | 0.64      | _ |
| 570-NiMo-SiO <sub>2</sub> | 5.4        | 124        | 0.157            | 0.029 | 2.31             | 0.43  | 2.5                  | 0.46      | _ |
| 750-NiMo-SiO <sub>2</sub> | 0.4        | 1503       | 0.112            | 0.28  | 1.11             | 2.775 | 1.23                 | 3.075     | - |

Для образцов не прослеживается отчетливой зависимости удельной активности, определенной по значениям констант скорости реакции, нормированных на удельную поверхность, от температуры восстановления. Например, удельная активность образца 570-NiMo-SiO<sub>2</sub> ниже, чем у образца 470-NiMo-SiO<sub>2</sub>. В то же время, удельная каталитическая активность образца, восстановленного при 750 °C, в несколько раз превышает удельную активность других катализаторов (Рис. 4.13а). То же самое наблюдается и для удельной активности катализаторов по отдельным маршрутам гидрирования и гидродеоксигенации. Высокая удельная активность образца 750-NiMo-SiO<sub>2</sub> может быть связана с природой его активного компонента: все

металлические частицы в этом катализаторе находятся в восстановленном состоянии (Мо,  $Ni_{0.7}Mo_{0.3}$  и  $Ni_3Mo$ ). Таким образом, полное восстановление никеля до металлического состояния приводит к увеличению скорости активации молекулярного водорода на поверхности катализатора, что приводит к высокой удельной активности в гидрировании анизола. В то же время, в образцах, восстановленных при 470 и 570 °C, никель находится в виде сплавов  $Ni_{0.88}Mo_{0.12}$  и  $Ni_{0.84}Mo_{0.16}$ , соответственно, как видно, с повышением температуры восстановления его содержание в составе сплава уменьшается, что приводит к снижению удельной активности.

Селективность, которая характеризует вклад того маршрута ИЛИ иного характеризовалась превращения анизола. как отношение констант скоростей соответствующих маршрутов реакции к сумме констант скоростей расходования анизола по всем основным маршрутам и представлена на Рисунке 4.13б. Селективность образования продуктов гидродеоксигенации, или гидрогенолиза C<sub>аром.</sub> - О связи (HDO), без учета побочного маршрута, вклад которого очень мал по сравнению с маршрутами HDO и HYD, определялась как:

$$Sel_{HDO} = rac{k_1}{k_1 + k_2 + k_3} = rac{k_{HDO}}{k_{HDO} + k_{HYD}} \cdot 100\%,$$

Селективность образования продуктов гидрирования ароматического кольца в молекуле анизола определялась по формуле:



**Рисунок 4.13.** (а) Зависимость значений констант скорости реакции  $k_{\Sigma}$  и  $k'_{\Sigma}$  и (б) селективности реакции по маршруту гидрирования и гидродеоксигенации от температуры восстановления NiMoO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> катализатора.

Из значений селективности реакции конверсии анизола по маршруту гидрирования и гидродеоксигенации видно, что, как и в случае с Ni-Cu системами, маршрут

гидрирования, приводящей к образованию метоксициклогексана, преобладает (Рис. 4.136), что ведет к большому потреблению водорода и низкому содержанию ароматических соединений в конечных продуктах. Также видно, что значение селективности реакции по двум маршрутам не зависит от температуры восстановления NiMoO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> катализатора.

Принимая во внимание мольные доли продуктов реакции, была определена степень ГДО согласно формуле:

Степень ГДО (%) = 
$$\frac{\sum \eta_{\text{O-free}}^{\text{t}}}{\eta_{\text{анизол}}^{0} - \eta_{\text{анизол}}^{\text{t}}} \cdot 100\%$$

где  $\eta^0_{aнизол}$  – начальная мольная доля анизола (100 мол.%);  $\eta^t_{O-free}$  – количество *i*-го компонента, не содержащего кислород (мол.%) через время реакции t;  $\eta^t_{aнизол}$  – мольная доля анизола в жидкой фазе через время реакции t.

Полученные данные представлены на рисунке 4.14. Как видно из графика, наилучшие показатели были достигнуты при использовании систем, восстановленных при 470 и 570 °C. Для образца, восстановленного при 750 °C, показатель степень гидродеоксигенации ниже, что согласуется со значениями  $k_{HDO}$  для всех образцов. Стоит учесть, что степень ГДО определяется не только константой реакции гидродеоксигенации анизола, а суммой всех возможных маршрутов превращения. Так, конверсия циклогексанола ( $k_6$ ) приводит к образованию циклогексана, содержание которого принимается во внимание при расчете степени ГДО. Таким образом, NiMoOx-SiO<sub>2</sub> катализаторы обладают высокими значениями степень ГДО, что делает их более перспективными системами по сравнению с Ni-Cu катализаторами в процессах гидрооблагораживания.



**Рисунок 4.14.** Степень ГДО различных NiMo-SiO<sub>2</sub> образцов в реакции гидродеоксигенации анизола при 320 °С и  $P_{H_2} = 6$  МПа.

Высокие показатели степени ГДО для образцов 470-NiMo-SiO<sub>2</sub> и 570-NiMo-SiO<sub>2</sub> могут быть обусловлены присутствием на поверхности катализаторов значительного количества молибдена в оксидной форме. Согласно данным РФА, в состав катализатора входят частицы MoO<sub>2</sub> и NiMoO<sub>x</sub>, в которых молибден может находиться в различном зарядовом состоянии, однако по данным РФЭС на поверхности этих двух образцов присутствует лишь Мо<sup>4+</sup>, концентрация которого достигает 32 и 19 %, соответственно. Это, в свою очередь приводит к высокой степени гидродеоксигенации, по сравнению с системой 750-NiMo-SiO<sub>2</sub>, содержащей лишь Mo<sup>0</sup> и Ni<sup>0</sup> [232]. При этом катализатор 470-NiMo-SiO<sub>2</sub> обладает более высокой степенью ГДО ввиду более высокого содержания координационно-ненасыщенного молибдена. Влияние оксида металла на активность катализатора в удалении кислорода хорошо описывается теорией Марса – Ван Кревелена [233], согласно которой на поверхность оксидного катализатора адсорбируется восстанавливающий агент – водород, который затем в виде воды удаляет поверхностный кислород, создавая вакансию для адсорбции кислородсодержащих молекул. На второй стадии происходит восполнение вакансии кислородом из молекулы анизола, в данном случае с разрывом связи Саром-О. Также большое значение имеет количество никеля на поверхности катализатора, который способствует диссоциативной адсорбции молекулы водорода и дальнейшему спилловеру водорода с поверхности металла на оксид молибдена [234]. Это также является причиной схожей активности и селективности катализаторов, полученных при восстановлении исходного образца при 470 и 570 °C, отношение Ni/Mo для этих двух систем составляет 0.38 и 0.39, по сравнению с данными РФА, показавшими соотношение Ni/Mo в сплаве 0.88 и 0.84, соответственно.

Таким образом, показано, что температура восстановления NiMoO<sub>x</sub> значительно влияет на состав продуктов гидрообработки анизола и селективность образования продуктов, не содержащих кислород.

#### 4.3. Стабильность NiMoO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> катализаторов к выщелачиванию

Для определения коррозионной устойчивости катализаторов восстановленные формы исходного образца подвергались выщелачиванию в растворе концентрированной уксусной кислоты при 118 °C. Как показали данные РФА и РФЭС при восстановлении молибдата никеля образуются оксид состава NiMoO<sub>x</sub> и MoO<sub>2</sub> в объеме и Ni<sup>0</sup> на поверхности катализаторов, которые могут подвергаться частичному растворению в уксусной кислоте. Из графика на рисунке 4.15 видно, что коррозионная устойчивость, определенная при обработке восстановленного NiMoOx-SiO<sub>2</sub> образца в уксусной кислоте, повышается с увеличением температуры восстановления катализатора, что может быть
связано с увеличением содержания Ni-Mo сплавов в составе образцов. Так, известно, что с повышением содержания молибдена в сплаве растет его коррозионная устойчивость. При содержании молибдена выше 15 % никель-молибденовый сплав стоек в растворах минеральных кислот, при этом скорость коррозии сплава в 10 % HCl при 70 °C снижается в 16 раз с увеличением содержания молибдена с 5 % до 25 % [82]. Этим объясняется низкое значение потери массы у образца 750-NiMo-SiO<sub>2</sub>, имеющего в своем составе сплавы Ni<sub>0.7</sub>Mo<sub>0.3</sub> и Ni<sub>3</sub>Mo.



**Рисунок 4.15.** Зависимость потери массы Ni и Mo в катализаторе от температуры его восстановления.

### 4.4. Заключение

В данной главе было представлено исследование высокопроцентных катализаторов, полученных восстановлением при различной температуре исходного NiMoOx-SiO<sub>2</sub> образца, синтезированного золь-гель методом. По данным РФА предложена восстановления катализатора, включающая В себя последовательное схема восстановление NiMoO<sub>4</sub> через образование NiMoO<sub>x</sub> частиц со структурой NiO-типа, MoO<sub>2</sub> сплавов Ni<sub>x</sub>Mo<sub>1-x</sub> с высоким содержанием никеля, с последующим полным И восстановлением до металлического молибдена и Ni-Mo сплава с дальнейшим образованием трехфазной системы, состоящей из Мо, Ni<sub>3</sub>Mo и Ni<sub>0.70</sub>Mo<sub>0.30</sub>. Данные РФЭС свидетельствуют о наличии на поверхности катализатора полностью восстановленных частиц никеля во всем интервале температур, тогда как содержание Mo<sup>0</sup> на поверхности увеличивается с повышением температуры восстановления. Молибден полностью восстанавливается как на поверхности, так и в объеме при 750 °C.

Исследование каталитической активности И селективности образцов, восстановленных при 470-750 °C, в реакции гидрирования раствора анизола в гексадекане при температуре 300 °C и давлении водорода 6 МПа показало наличие трех маршрутов реакции. Два основных включают в себя разрыв связи Саром-О по первому реакционному маршруту и гидрирование бензольного кольца по второму. Третий маршрут является побочным и приводит к метилированию ароматического кольца с образованием метиланизолов с последующим совместным гидрированием и гидродеоксигенацией метиланизолов до метилциклогексана. Конечным продуктом реакции является циклогексан, что свидетельствует о высокой гидрирующей и гидродеоксигенирующей способности данных каталитических систем. Полученные данные также показали, что наибольшей удельной активностью обладает катализатор 750-NiMo-SiO<sub>2</sub> это вероятно связано с тем, что никель полностью находится в металлическом состоянии, и это в свою очередь увеличивает активацию молекулярного водорода. Также показано, что с повышением температуры восстановления снижается выход побочных продуктов метиланизолов. Установлено, что значение селективности реакции по маршрутам гидрирования и гидродиоксигенации анизола не зависит от температуры восстановления NiMoO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> катализатора. При этом преобладает маршрут гидрирования с последующим гидрогенолизом связи Салиф.-О и образованием циклогексана в качестве конечного продукта. В исследовании катализаторов на стабильность к выщелачиванию в уксусной кислоте наибольшую стабильность из катализаторов, содержащих Ni-Mo частицы, имеет образец 750-NiMo-SiO<sub>2</sub>, что связано с высокой коррозионной стойкостью Ni-Mo сплавов по сравнению с невосстановленными частицами никеля и молибдена в образцах, восстановленных в интервале температур 470-570 °С. В дальнейшем катализаторы на основе Ni-Mo могут быть использованы для полного гидрирования и гидродеоксигенации переработки кислородсодержащих продуктов растительного сырья или могут качестве катализаторов гидродеоксигенации бионефти применяться В при высокотемпературном гидрооблагораживании бионефти после ее предварительной стабилизации в процессе гидрирования.

## ГЛАВА 5. Влияние состава NiMoC-SiO<sub>2</sub> катализаторов на их активность в процессе гидродеоксигенации анизола и этилкапрата

Нитриды и карбиды переходных металлов были идентифицированы как новый класс катализаторов гидроочистки, которые могут конкурировать с биметаллическими сульфидированными катализаторами. Они также проявляют высокую активность, сходную с благородными металлами, что объясняется увеличением параметров решетки и повышением плотности d-электронов при встраивании углерода или азота в решетку переходных металлов [125]. Нап с соавт. [120] показали, что карбид Mo<sub>2</sub>C, нанесенный на многослойные углеродные нанотрубки, приводит к 90 % конверсии и 91 % селективности в получении дизельных разветвленных углеводородов при одностадийной обработке растительного масла. Данные катализаторы обладали высокой селективностью в образовании требуемого продукта и высокой стойкостью к выщелачиванию при конверсии растительных масел в углеводороды дизельного типа.

В работе [16] были получены данные, доказывающие, что введение никеля не только увеличивает активность и селективность карбида молибдена в гидродесульфоризации дибензотеофена, но и снижает отложение углеродистых отложений на поверхности катализатора.

Карбид молибдена наиболее часто синтезируют термическим восстановлением оксидного предшественника (обычно MoO<sub>3</sub>) смесью углеводородов и водорода. Stux с соавт. [163] показали, что β-Mo<sub>2</sub>C и η-Ni<sub>6</sub>Mo<sub>6</sub>C могут быть синтезированы в одну стадию методом Пекини путем нагрева в атмосфере Н<sub>2</sub> ацетатов металлов, смешанных с лимонной кислотой и этиленгликолем, при этом единственным источником углерода является раствор предшественников. β-Mo<sub>2</sub>C образуется при нагревании ацетата Мо при 850 °C. При использовании ацетатов Ni и Mo, образование β-Mo<sub>2</sub>C происходит при более низкой температуре 700 °C в то время как дальнейшее повышение температуры до 800-900 °С приводит к формированию η-Ni<sub>6</sub>Mo<sub>6</sub>C. При данном методе синтеза наблюдались небольшие примеси Ni<sub>3</sub>C, Ni, и NiC. Схожий метод синтеза был использован в работе [138] для исследования активности карбида молибдена и никель-молибдена в реакции гидрирования CO. В качестве предшественников использовались кристаллогидраты нитрата никеля и гептамолибдата аммония. Полученный золь-гель прокаливался в атмосфере аргона при 600 °С.

На основе модифицированного метода Пекини в данной работе были синтезированы системы с высоким содержанием активного компонента и низким содержанием стабилизирующего компонента – SiO<sub>2</sub>.

В данной главе будут рассмотрены карбидные системы, с различным соотношением Ni/Mo и содержанием никеля от 0 до 100 вес.%. Будут изложены результаты исследования влияния состава катализатора на его активность и селективность в процессе гидрирования модельных соединений бионефти и биодизеля - анизола и этилкапрата, соответственно.

### 5.1. Физико-химические свойства карбидных катализаторов

Химический состав образцов, площадь поверхности, определенная по методу БЭТ, и удельная площадь поверхности активного компонента, определенная по хемосорбции СО, представлены в таблице 5.1. Площадь поверхности увеличивается с повышением содержания никеля в биметаллическом NinMoC-SiO<sub>2</sub> катализаторе. Небольшая площадь поверхности указывает на то, что 6 вес.% SiO<sub>2</sub> не приводит к значительному развитию поверхности катализатора, однако, такое низкое содержание диоксида кремния позволяет избежать влияния носителя при исследовании корреляции между составом активного компонента и его активности и селективности в конверсии анизола и этилкапрата. В то же время, увеличение количества вводимого этилсиликата-32 в ходе синтеза может привести к покрытию и блокировке активных центров диоксидом кремния. При создании промышленных катализаторов площадь поверхности может быть увеличена путем пропитки носителя гелем, полученным при смешивании предшественников Ni-Mo и лимонной кислоты. Как видно из таблицы 5.1, значение SAK для большинства образцов ниже, чем значения S<sub>BET</sub>. Это связано с тем, что молекула СО адсорбируется в основном на активных центрах образца, а адсорбция азота может происходить также на оксиде кремния. Для образца Ni<sub>6</sub>MoC-SiO<sub>2</sub> наблюдается падение значения S<sub>AK</sub>, что может быть связано с изменением природы активного компонента, а, следовательно, и с изменением количества адсорбированного оксида углерода. Поскольку адсорбция СО измерялась в условиях, близких к эксперименту (после предварительного восстановления - активации при температуре 350 °C непосредственно в приборе «Хемосорб»), а при измерении изотермы адсорбции N<sub>2</sub> непосредственной активации образцов в камере прибора не проводилось, то это, вероятно, привело к тому, что для образца Ni(C)-SiO<sub>2</sub> S<sub>AK</sub> выше, чем S<sub>BET</sub>.

| Катализатор                            | Содержание Ni <sup>a</sup> ,<br>вес.% | Содержание Мо <sup>а</sup> ,<br>вес.% | Содержание SiO2 <sup>a</sup> ,<br>вес.% | S <sub>BET</sub> ,<br>м <sup>2</sup> /2 | S <sub>AK</sub> ,<br>м²/г |
|--|---------------------------------------|---------------------------------------|---|---|---------------------------|
| MoC-SiO <sub>2</sub>                   | 0                                     | 94                                    | 6                                       | 11                                      | 3.8                       |
| Ni <sub>0.5</sub> MoC-SiO <sub>2</sub> | 22                                    | 72                                    | 6                                       | 3                                       | 2.0                       |
| Ni <sub>1</sub> MoC-SiO <sub>2</sub>   | 36                                    | 58                                    | 6                                       | 6                                       | 1.2                       |
| Ni <sub>2</sub> MoC-SiO <sub>2</sub>   | 51                                    | 43                                    | 6                                       | 6                                       | 1.6                       |
| Ni <sub>6</sub> MoC-SiO <sub>2</sub>   | 74                                    | 20                                    | 6                                       | 10                                      | 0.7                       |
| Ni(C)-SiO <sub>2</sub>                 | 94                                    | 0                                     | 6                                       | 7                                       | 10.7                      |

**Таблица 5.1.** Элементный состав исследуемых катализаторов (данные для восстановленной формы катализаторов), общая удельная поверхность, удельная поверхность активного компонента.

<sup>а</sup> без учета содержания углерода

### 5.1.1. Температурно-программируемое восстановление карбидных катализаторов

Используемые катализаторы были исследованы методом температурнопрограммируемого восстановления (ТПВ), который позволил определить температуру восстановления исходных форм карбидных катализаторов. На рисунке 5.1 представлен ТПВ - профиль Ni<sub>n</sub>MoC-SiO<sub>2</sub> катализаторов, а также монометаллических образцов Ni(C)-SiO<sub>2</sub> и MoC-SiO<sub>2</sub> после прокалки в инертной атмосфере при температуре 400 °C.



**Рисунок 5.1.** Н<sub>2</sub>-ТПВ профили моно- и биметаллических карбидных катализаторов после прокалки в инертной атмосфере при температуре 400 °C.

Анализ исходных катализаторов методом ТПВ показал, что существует несколько областей восстановления исходных форм. Как показывает большинство исследований,

формирования Mo<sub>2</sub>C происходит, как минимум в две стадии MoO<sub>3</sub>(C)-MoO<sub>2</sub>(C)-Mo<sub>2</sub>C [235], что соответствует пикам с максимумами при температуре 450 и 550 °C. А поглощение водорода при максимуме пика в интервале температур 400 – 450 °C может соответствовать восстановлению массивного оксида никеля [13, 168]. Наличие пика после 700 °C в нашем случае может соответствовать восстановлению форм молибдена, несвязанных с углеродом, таких как Mo<sup>6+</sup> и Mo<sup>4+</sup>. Также по данным ТПВ видно, что при введении никеля, происходит сдвиг первого пика, соответствующего восстановлению Mo<sup>6+</sup>, в сторону более низких температур, что согласуется с литературными данными по промотирующему эффекту Ni при восстановлении Ni-Mo систем [213]. Крайние правые пики для биметаллических систем могут соответствовать образованию различных Ni-Mo сплавов (фазовый состав катализаторов см. в разделе 5.1.2).

Также при восстановлении карбидных образцов наблюдался пик выделения водорода в районе 700 °C. Это может быть связанно с адсорбцией водорода на углеродсодержащих частицах, которые при повышении температуры разлагаются с образованием карбидов и выделением водорода. Данный эффект отсутствовал при повторном восстановлении прокаленных образцов, что связано с полным разложением водород-адсорбиющих соединений после первого цикла восстановления. Отсутствие пика, соответствующего выделению водорода для катализаторов с высоким содержанием никеля, вероятно связано с тем, что при наличии большого числа частиц металлического никеля при восстановлении происходит разложение адсорбированных органических соединений по реакции: С(поверхность) +  $H_2 \rightarrow C_x H_y$ . В свою очередь увеличение содержания молибдена препятствует данному процессу.

Исходя из исследования катализаторов методом ТПВ, все образцы были восстановлены в токе водорода при 600 °C. Также, образец MoC-SiO<sub>2</sub> был восстановлен при температуре 400 °C для того, чтобы сравнить состава АК при двух различных температурах восстановления.

#### 5.1.2. Фазовый состав катализаторов по данным РФА

После прокалки предшественников при 400 °C в инертной атмосфере, все полученные системы были исследованы методом рентгенофазового анализа (Рис. 5.2). Как видно из полученных данных, после обработки образцов в инертной атмосфере происходит образование металлического никеля, при этом интенсивность пиков возрастает с увеличением содержания никеля в катализаторе. Вероятно, при дальнейшем восстановлении эти металлические частицы могут способствовать метанированию углерода с последующим образованием карбидов или же приводить к восстановлению

оксидов молибдена с последующим образованием Ni-Mo сплава. В диапазоне 20 = 20°-35° наблюдается образование гало, что характерно для дифракции на аморфных структурах.



**Рисунок 5.2.** Экспериментальные дифрактограммы прокаленных при 400 °С в инертной атмосфере катализаторов.

Восстановленные образцы были также исследованы методом РФА. Как видно на рисунке 5.3 при снижении температуры восстановления образца до 400 °C происходит образование аморфной структуры, что затрудняет идентификацию фаз при помощи РФА, в то время как восстановление при 600 °C, приводит к образованию фазы  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C. По данным РФА видно, что образец Ni(C)-SiO<sub>2</sub> не содержит в объеме карбида никеля. Для данного катализатора наблюдаются узкие двойные пики Ni - происходит расщепление пиков на K<sub>a1</sub> и K<sub>a2</sub>, что связанно с тем, что рентгеновское излучение, на котором была проведена съемка, состоит из дублета 1.5406 и 1.5444 Å, (чаще всего принимается K<sub>асредняя</sub> = 1.5418 Å), при не очень больших размерах частиц пики от двух длин волн уширяются и сливаются в один пик, однако, в нашем случае размер частиц очень крупный, OKP >1500 Å, что свидетельствует о том, что при температуре восстановления 600 °C без добавки молибдена происходит спекание никеля. Параметр ячейки Ni соответствует стандартному значению 3.525(1) Å.



**Рисунок 5.3.** Дифрактограммы восстановленного при 400 и 600 °C катализатора MoC-SiO<sub>2</sub> и восстановленных при 600 °C Ni-содержащих карбидных катализаторов.

Для Ni-Mo систем с увеличением содержания никеля в образцах увеличивается содержание фазы металлического никеля в составе катализатора, за исключением образца Ni<sub>2</sub>MoC-SiO<sub>2</sub>. Положение пиков Ni на дифрактограмме для NiMo-содержащих образцов отличается от табличных значений для «чистого» Ni, что свидетельствует о возможности модифицирования структуры никеля атомами Mo или C. Поскольку атомы Mo превосходят размер атомов Ni, то внедрение молибдена в кристаллическую решетку никеля приводит к росту её параметра. Также во всех системах, содержащих молибден, присутствует фаза β-Mo<sub>2</sub>C (PDF № 35787). В биметаллических образцах присутствуют карбиды состава Mo<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>C для всех NiMo-содержащих образцов и Ni<sub>6</sub>Mo<sub>6</sub>C<sub>1.06</sub> (PDF

№ 80337) для катализаторов состава Ni<sub>n</sub>MoC-SiO<sub>2</sub> при n=1-2. При этом пики, для которых значение 2 $\Theta$  составляет 30°, 40.7°, 43°, 45.4°, 59°, 72.7°, могут принадлежать как структуре состава Mo<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>N (PDF № 894564), так и соединению Mo<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>C [236, 237]. Поскольку метод синтеза не предполагает образование нитридов, то можно сделать вывод, что в нашем случае мы имеем дело с карбидом. Данное предположение подтверждают данные EDX, согласно которым в составе образца не было обнаружено Ni-Mo нитрида. В таблице 5.2 представлен состав и примерное процентное содержание фаз для всех образцов.

| Катализатор                            | Состав фаз по данным РФА              | Количество фазы, % |  |  |
|--|---------------------------------------|--------------------|--|--|
| MoC-SiO <sub>2</sub>                   | β-Mo <sub>2</sub> C                   | 100                |  |  |
|  | β-Mo <sub>2</sub> C                   | 66                 |  |  |
| N: McC S:O                             | Mo <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> C     | 10                 |  |  |
| NI <sub>0.5</sub> MOC-SIO <sub>2</sub> | Ni <sub>0.85</sub> Mo <sub>0.15</sub> | 24                 |  |  |
|  | (a=3.592 Å)                           | 24                 |  |  |
|  | β-Mo <sub>2</sub> C                   | 37                 |  |  |
|  | $Ni_6Mo_6C_{1.06}$                    | 9                  |  |  |
| Ni <sub>1</sub> MoC-SiO <sub>2</sub>   | Mo <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> C     | 20                 |  |  |
|  | Ni <sub>0.85</sub> Mo <sub>0.15</sub> | 24                 |  |  |
|  | (a=3.591 Å)                           | 54                 |  |  |
|  | β-Mo <sub>2</sub> C                   | 53                 |  |  |
|  | $Ni_6Mo_6C_{1.06}$                    | 11                 |  |  |
| Ni <sub>2</sub> MoC-SiO <sub>2</sub>   | Mo <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> C     | 24                 |  |  |
|  | Ni <sub>0.88</sub> Mo <sub>0.12</sub> | 12                 |  |  |
|  | (a=3.582 Å)                           | 12                 |  |  |
|  | β-Mo <sub>2</sub> C                   | 2                  |  |  |
| Ni MaC SiO                             | Mo <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> C     | 2                  |  |  |
| 141614100-5102                         | Ni <sub>0.9</sub> Mo <sub>0.1</sub>   | 06                 |  |  |
|  | (a=3.572 Å)                           | 20                 |  |  |
| Ni(C)-SiO <sub>2</sub>                 | Ni                                    | 100                |  |  |
|  |                                       |                    |  |  |

Таблица 5.2. Фазовый состав катализаторов.

Количественный анализ выполнен с помощью метода Ритвельда. Состав фазы Ni<sub>x</sub>Mo<sub>1-x</sub> определялся по параметру решетки из приближения, что в решетку никеля входят только атомы молибдена (Рис. 4.3). При этом при увеличении содержания Ni-Mo сплавов в катализаторах может привести к повышению коррозионной устойчивости катализаторов, что было показано на примере NiMoO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> катализаторов. Также в

составе образцов могут содержаться аморфные фазы, идентификация которых методом РФА не возможна.

# 5.1.3. Элементный состав и электронное состояние катализаторов на поверхности по данным РФЭС

Все катализаторы, используемые в данной работе, были также изучены методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Образцы предварительно восстанавливались в кварцевой трубке, а также подвергались дополнительному восстановлению в ячейке спектрометра при 450 °C и давлении водорода 0.1 МПа (без контакта с воздухом). В спектрах РФЭС всех исследованных катализаторов обнаружены линии, соответствующие Si, Mo, Ni, O и C. Относительные атомные концентрации соответствующих элементов, определенные на основании данных РФЭС и значения энергии связи Si2p, C1s, Mo3d<sub>5/2</sub> и Ni2p<sub>3/2</sub> исследованных катализаторов приведены в таблицах 5.3 и 5.4.

|  | Соотношение             | ие Данные РФЭС |          |          |           |                                      |               |  |
|--|-------------------------|----------------|----------|----------|-----------|--------------------------------------|---------------|--|
| Катализатор                                | [Ni]/[Mo]<br>по синтезу | [Ni]/[Mo]      | [C]/[Mo] | [O]/[Mo] | [Si]/[Mo] | [C*]/[Mo*]                           | [Ni**]/[Mo**] |  |
| MoC-SiO <sub>2</sub>                       | 0                       | 0              | 0.38     | 1.76     | 0.21      | 0.17                                 | 0             |  |
| Ni <sub>0.5</sub> MoC-<br>SiO <sub>2</sub> | 0.5                     | 0.26           | 0.43     | 1.16     | 0.39      | 0.22                                 | 0.51          |  |
| Ni <sub>1</sub> MoC-SiO <sub>2</sub>       | 1                       | 0.48           | 0.33     | 1.37     | 0.48      | 0.16                                 | 0.83          |  |
| Ni <sub>2</sub> MoC-SiO <sub>2</sub>       | 2                       | 1.06           | 0.23     | 1.24     | 0.29      | 0.12                                 | 3.39          |  |
| Ni <sub>6</sub> MoC-SiO <sub>2</sub>       | 6                       | 3.66           | 0.45     | 3.15     | 0.42      | 0.01                                 | 7.64          |  |
|  |                         |                |          |          |           |                                      |               |  |
|  |                         |                | [C]/[Ni] | [0]/[Ni] | [Si]/[Ni] | $[\overline{C}^*]/[N\overline{i}^*]$ |               |  |
| Ni(C)-SiO <sub>2</sub>                     |                         | _              | 0.19     | 1.12     | 0.43      | 0.16                                 | _             |  |

Таблица 5.3. Относительные атомные концентрации элементов в приповерхностном слое исследованных катализаторов.

\* – атомное соотношение [C]/[Mo], посчитанное для пика C1s в районе 283.0 эВ (карбидный углерод) и пика Mo $3d_{5/2}$  в районе 228.0 эВ.

<sup>\*\*</sup> – атомное соотношение [Ni]/[Mo], посчитанное для пика Ni $2p_{3/2}$  в районе 851.0 эВ и пика Mo $3d_{5/2}$  в районе 225.5 эВ (никель-молибденовые частицы).

<sup>\*</sup> – атомное соотношение [C]/[Ni], посчитанное для пика C1s в районе 281.8 эВ (карбидный углерод) и пика Ni2*p*<sub>3/2</sub> в районе 850.4 эВ.

Как видно из таблицы 5.3 атомное соотношение [Ni]/[Mo] во всех случаях примерно в два раза меньше, чем заложено при синтезе, что можно объяснить

образованием достаточно крупных никелевых или никель-молибденовых частиц. Соотношение  $[C^*]/[Mo^*]$ , посчитанное для «карбидного углерода» уменьшается с уменьшением доли молибдена в составе катализатора. Данный факт, вероятно, связан с образованием отдельной фазы NiMo<sub>x</sub>C<sub>y</sub>, т.к. если бы весь молибден был в составе карбида молибдена, то данное соотношение не зависело бы от количества молибдена в катализаторе.

| откалиорова                            | аны по ј                          | тинии г          | N12p3/2 | (ECB = 0) | 852.70 96                        | 3).  |  |                                  |  |
|--|-----------------------------------|------------------|---------|-----------|----------------------------------|--|--|----------------------------------|--|
| Катализатор —<br>(                     | Si2p                              | (%)              | Cl      | ls        |                                  | Mo3d <sub>5/2</sub>                                      |  | <i>Ni2p</i> <sub>3/2</sub>       |  |
|  | (SiO <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup> | SiO <sub>2</sub> | Carbide | С-С       | NiMo <sub>x</sub> C <sub>y</sub> | MoC <sub>x</sub><br>(Mo <sub>1-z</sub> Ni <sub>z</sub> ) | Mo <sub>ox</sub>   | NiMo <sub>x</sub> C <sub>y</sub> | Ni <sup>0</sup><br>Mo <sub>1-z</sub> Ni <sub>z</sub> |
| MoC-SiO <sub>2</sub>                   | 101.43<br>(51)                    | 103.13<br>(49)   | 282.96  | 284.26    | _                                | 227.94   | <b>228.97 (Mo<sup>0</sup>)</b><br>230.87 (Mo <sup>4+</sup> )<br>232.60 (Mo <sup>5+</sup> ) | _                                | _  |
| Ni <sub>0.5</sub> MoC-SiO <sub>2</sub> | 101.32<br>(69)                    | 103.16<br>(31)   | 283.04  | 283.98    | 225.60                           | 227.87   | -  | 850.57                           | 852.7  |
| Ni <sub>1</sub> MoC-SiO <sub>2</sub>   | 101.41<br>(77)                    | 103.11<br>(23)   | 283.04  | 284.00    | 225.54                           | 227.87   | _  | 850.35                           | 852.7  |
| Ni <sub>2</sub> MoC-SiO <sub>2</sub>   | 101.49<br>(63)                    | 102.83<br>(37)   | 282.94  | 284.48    | 225.76                           | 227.85   | _  | 851.00                           | 852.7  |
| Ni <sub>6</sub> MoC-SiO <sub>2</sub>   | 101.48<br>(48)                    | 102.79<br>(52)   | 282.92  | 284.32    | 226.09                           | 228.00   | _  | 850.99                           | 852.7  |
| Ni(C)-SiO <sub>2</sub>                 | 101.92<br>(71)                    | 103.49<br>(29)   | 281.75  | 284.25    | _                                | _  | _  | 850.38                           | 852.7  |

**Таблица 5.4.** Значения энергий связи Si2p, C1s, Mo3d5/2 и Ni2p3/2. В скобках указано процентная концентрация кремния в составе силикатов и оксида кремния. Спектры откалиброваны по линии Ni2p3/2 (Есв = 852.70 эВ).

Как отмечено выше, при анализе полученных РФЭС данных был сделан вывод, что система является многофазной и неоднородной, что также приводит к дифференциальной зарядке поверхности исследуемых катализаторов. Другими словами, катализаторы представляют собой несколько фаз, которые имеют различную проводимость и, как следствие, неоднородное распределение заряда по поверхности исследуемого катализатора, что приводит к различному сдвигу РФЭС линий. Данный эффект выделен в табл. 5.4 серым цветом.

Из данных РФЭС видно, что в состав катализатора MoC-SiO<sub>2</sub>, восстановленного при 600 °C входит металлический молибден и молибден в форме Mo<sup>5+</sup> и Mo<sup>4+</sup>. Это подтверждает тот факт, что пик на ТПВ профиле данного катализатора в районе 700-900 °C соответствует процессу восстановления оксидных форм молибдена. Кроме того, в состав всех образцов входят углеродные фрагменты, состоящие из звеньев C–C, которые могут влиять на активность катализатора. Данные фрагменты также могут образоваться в результате разложения – CH<sub>x</sub>- фрагментов с выделением водорода, которое наблюдалось на ТПВ профиле.

На рисунке 5.4 представлены спектры C1s поверхности исследованных катализаторов. Спектры хорошо описываются двумя пиками: узкий пик в районе 283.0 эВ относится к углероду в составе карбидов, широкий пик в области больших энергий связи относится к углероду в составе поверхностных углеродсодержащих примесей и отвечает связям С–С и С–Н. Также в спектре C1s катализатора MoC-SiO<sub>2</sub> наблюдаются дополнительные пики в области больших энергий связи, соответствующие углероду в составе карбонатных/карбонильных групп. В спектре катализатора Ni(C)-SiO<sub>2</sub> присутствует пик «карбидного углерода», а энергия связи C1s составляет 281.8 эВ, что характерно для углерода в составе карбида никеля.



**Рисунок 5.4**. Спектры C1s, Ni2p, Mo3d исследованных катализаторов с различным содержанием молибдена и никеля. Спектры C1s и Ni2p нормированы на интегральную интенсивность соответствующих спектров Mo3d.

В спектре Ni2*p* катализаторов наблюдается два узких интенсивных пика Ni2*p*<sub>3/2</sub> и Ni2*p*<sub>1/2</sub> в районе 852.7 (данный пик использован для калибровки РФЭС спектров) и 869.9 эВ, положение которых соответствует никелю в металлическом состоянии. В пользу этого утверждения свидетельствует не только значение энергии связи Ni2*p*<sub>3/2</sub>, типичное для никеля в металлическом состоянии, но и величина спин-орбитального расщепления (разница значений энергии связи Ni2*p*<sub>1/2</sub> и Ni2*p*<sub>3/2</sub>, лежащая в интервале 17.13-17.23 эВ. Для никеля в окисленном состоянии - Ni<sup>2+</sup> данная величина составляет 17.6-17.8 эВ [188,

189]. Два узких пика в районе 852.7 и 869.9 эВ соответствуют дублету Ni $2p_{3/2}$  - Ni $2p_{1/2}$ ; дополнительный пики в районе 858.6 и 874.7 эВ – пикам плазмонных потерь [188]. Также в спектрах Ni2p исследованных катализаторов в области меньших энергий связи ( $E_{cB}$  в районе 850.4-851.0 эВ) наблюдаются дополнительные малоинтенсивные пики, которые относятся к металлическому никелю, входящему в состав никель-молибденовых частиц NiMo<sub>x</sub>C<sub>y</sub>. В случае катализатора Ni(C)-SiO<sub>2</sub> данный пик относится к никелю в составе карбида никеля NiC<sub>x</sub>. Таким образом, обработка катализаторов в водороде приводит к восстановлению никеля до металлического состояния.

В случае катализатора MoC-SiO<sub>2</sub> спектр Mo3d описываются четырьмя дублетами  $Mo3d_{5/2}$ -Mo $3d_{3/2}$ , соответствующие молибдену в составе карбида молибдена  $MoC_x$ , молибдену в металлическом состоянии Mo<sup>0</sup> и в окисленном состояниях – Mo<sup>4+</sup> и Mo<sup>5+</sup> (пики, отвечающие трем последним состояниям, сдвинуты вследствие дифференциальной зарядки) (табл. 5.4). В случае Ni<sub>n</sub>MoC-SiO<sub>2</sub> катализаторов спектры описываются двумя дублетами Mo3d<sub>5/2</sub>-Mo3d<sub>3/2</sub>, соответствующие молибдену в составе карбида молибдена МоС<sub>х</sub>, молибдену в составе никель-молибденовых частиц NiMo<sub>x</sub>C<sub>v</sub> (пики, отвечающие последнему состоянию, сдвинуты вследствие дифференциальной зарядки). Определить состав биметаллических карбидных фаз не удалось, поскольку молибден в составе карбида молибдена и молибден в металлическом состоянии имеют близкие значения энергии связи Мо $3d_{5/2}$ , что затрудняет их идентификацию методом РФЭС. Т.е. молибден с энергией связи Мо3d<sub>5/2</sub> в районе 228 эВ относится к молибдену в металлическом состоянии (вероятно, никель-молибденовые частицы), а также и к молибдену, входящему в состав карбида молибдена. В литературе для  $Mo^0$ ,  $Mo^{4+}$ ,  $Mo^{5+}$  и  $Mo^{6+}$  приводятся значения энергий связи Мо3d<sub>5/2</sub> в диапазонах 227.7-227.9, 229.2-229.9, 230.8-231.6 и 232.7-233.2 эВ, соответственно [226-230]. Для молибдена в составе карбидов приводятся значения энергий связи Мо3d<sub>5/2</sub> в диапазоне 227.6-228.5 эВ [238-240].

Таким образом, при помощи различных физико-химических методов был установлен поверхностный и объемный состав катализаторов после восстановления. Методом РФА показано, что при восстановлении образцов при 600 °C в случае Мо-содержащего карбидного катализатора образуется окристаллизованный карбид молибдена, тогда как при восстановлении биметаллических систем происходит образование фаз, таких как, карбид молибдена, Ni<sub>6</sub>Mo<sub>6</sub>C, и Ni-Mo сплавы, обогащенные никелем, образец Ni(C)-SiO<sub>2</sub> содержит в своем составе лишь крупные частицы никеля. Методом РФЭС было показано присутствие карбидных частиц, состав которых установить не удалось, на поверхности всех образцов, также обнаружен карбид никеля в составе образца Ni(C)-SiO<sub>2</sub>.

# 5.2. Активность карбидных катализаторов в реакции гидродеоксигенации этилкапрата

Активность карбидного катализатора MoC-SiO<sub>2</sub> была исследована в процессе гидродеоксигенации модельного соединения биодизеля и бионефти – этилкапрата, в состав молекулы которого входит кислородсодержащая эфирная группа. Для изучения влияния температуры процесса на выход продуктов реакции были проведены эксперименты при трех различных температурах: 280, 300, и 320 °C.



**Рисунок 5.5.** Зависимость состава реакционной смеси от времени проведения реакции для катализатора MoC-SiO<sub>2</sub> в реакции гидродеоксигенации этилкапрата при различных температурах.

Конечными продуктом реакции (Рис. 5.5) являлся декан (основной продукт) и нонан, промежуточными веществами являлись деканол, декановая кислота и декановый эфир декановой кислоты (деканкапрат). Как видно из графиков, селективность образования продуктов реакции не сильно зависит от температуры реакции. При температуре 320 °C выход продуктов этерификации максимален. С ростом температуры увеличивается выход продукта декарбоксилирования – нонана приблизительно до 10 %. Данная реакция является одной из целевых, так как приводит к удалению кислорода. Поскольку большой интерес представляет изучение влияние состава катализаторов на протекание маршрутов образования декана и нонана, как основных конечных продуктов, то все дальнейшие эксперименты с Ni-содержащими системами были проведены при температуре 320 °C.

На основании распределения реагента и продуктов реакции от времени проведения процесса при 320 °С и давлении водорода при 6.0 МПа была предложена общая схема возможных маршрутов с обозначениями кинетических констант, которые приведены на рисунке 5.6. Конечными продуктами гидрирования этилкапрата являлись нонан и декан. В зависимости от используемого катализатора наблюдались промежуточные продукты гидрирования – декановая кислота и деканол. В продуктах реакции присутствовало небольшое количество деканового эфира декановой кислоты. Образование эфира является побочным маршрутом, протекающим либо при этерификации кислоты образующимся деканолом, либо при взаимодействии поверхностных интермедиатов RCOO- и R-, образование которых возможно на поверхности катализатора. Вклад данного маршрута был незначительным и поэтому он не учитывался при расчете кинетических данных. Brillouet с соавт. [153] наблюдали образование такого же эфира при изучении гидрирования декановой кислоты при 340 °C и давлении 4 MPa на катализаторе Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Образование эфира в обоих случаях объясняется природой активных центров. Brillouet использовал носитель Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> который обладает кислотными свойствами, в нашем случае кислотными свойствами обладают модифицированные кислородом карбидные центры [133].



Рисунок 5.6. Схема маршрутов реакции для конверсии этилкапрата. НYD – гидрирование, DCO – декарбоксилирование, HDO – гидродеоксигенация. Пунктирными стрелками указаны маршруты, которые являются побочными или приводят к образованию маленького количества продуктов (<1%) и которые не учитывались при расчете кинетических параметров.

Для расчета констант скорости реакции для каждой каталитической системы составлялись уравнения реакции, по которым выписывали аналитическое решение, при

этом из уравнений исключался побочный маршрут - переэтирификация. В качестве начальных условий принимали экспериментальные значения мольных долей в момент времени начала обработки данных. Предполагали, что все реакции являются необратимыми и имеют первый порядок по реагенту. На рисунке 5.7 представлены графики полученных экспериментальных и расчетных данных.



**Рисунок 5.7.** Профили мольных долей реагента и продуктов конверсии этилкапрата от времени реакции. Условия процесса: 320 °C, 6 МПа,  $m_{кат.} = 1$  г.: точки – экспериментальные данные, линии – расчетные данные.

Ниже приводятся кинетические схемы процесса для каждого катализатора и соответствующие уравнения. Концентрации веществ, отнормированные начальной

концентрацией этилкапрата, были обозначены: ЭК (С<sub>0</sub>)– этилкапрат, H(С<sub>1</sub>) – нонан, Д (С<sub>2</sub>) – декан, ДЛ (С<sub>3</sub>) – деканол, ДК (С<sub>4</sub>) – декановая кислота.

При использовании катализатора Ni(C)-SiO<sub>2</sub> в смеси продуктов реакции не был обнаружен деканол и, как следствие этого, полностью отсутствовал деканкапрат, что связано с высокой гидрирующей способностью никелевого катализатора, приводящей к быстрой гидродеоксигенации кислоты до декана, без промежуточного образования спирта и протекания переэтирификации. Схема реакции включает в себя два маршрута реакции. По первому маршруту происходит декарбоксилирование этилкапрата до нонана, по второму маршруту протекает гидрирование реагента до декана через образование декановой кислоты. Для катализатора Ni<sub>0.5</sub>MoC-SiO<sub>2</sub> кинетическая схема аналогична схеме для Ni(C)-SiO<sub>2</sub>.

Схема: ЭК  $\stackrel{k_1}{\rightarrow}$  H; ЭК  $\stackrel{k_2}{\rightarrow}$  ДК  $\stackrel{k_5}{\rightarrow}$  Д; ДК  $\stackrel{k_7}{\rightarrow}$  H Уравнения:

$$\begin{cases} \frac{dc_0}{dt} = -(k_1 + k_2)c_0 \\ \frac{dc_1}{dt} = k_1c_0 \\ \frac{dc_4}{dt} = k_2c_0 - k_5c_4 - k_7c_4 \\ \frac{dc_2}{dt} = k_5c_4 \end{cases}$$

Решение системы уравнений:  $c_0 = e^{-(k_1 + k_2)t}$ 

$$c_{1} = \left(k_{1} - \frac{k_{7} \cdot k_{2}}{k_{1} + k_{2} - k_{7} - k_{5}}\right) \frac{1 - e^{-(k_{1} + k_{2})t}}{k_{1} + k_{2}} + \frac{k_{7} \cdot k_{2}}{k_{1} + k_{2} - k_{7} - k_{5}} \cdot \frac{1 - e^{-(k_{7} + k_{5})t}}{k_{7} + k_{5}}$$

$$c_{4} = k_{2} \frac{e^{-(k_{5} + k_{7})t} - e^{-(k_{1} + k_{2})t}}{k_{1} + k_{2} - k_{7} - k_{5}}$$

$$c_{2} = 1 - c_{0} - c_{1} - c_{4}$$

В случае  $Ni_6MoC$ -SiO<sub>2</sub> и  $Ni_1MoC$ -SiO<sub>2</sub> катализаторов в реакционной среде не наблюдалось образования декановой кислоты, что, вероятно, свидетельствует о ее быстром превращении в деканол.

Схема: ЭК  $\stackrel{k_1}{\rightarrow}$  H; ЭК  $\stackrel{k_3}{\rightarrow}$  ДЛ  $\stackrel{k_6}{\rightarrow}$  Д

Уравнения:

$$\begin{cases} \frac{dc_0}{dt} = -(k_1 + k_3)c_0\\ \frac{dc_1}{dt} = k_1c_0\\ \frac{dc_3}{dt} = k_3c_0 - k_6c_3\\ \frac{dc_2}{dt} = k_6c_3 \end{cases}$$

Решение системы уравнений:

$$c_{0} = e^{-(k_{1}+k_{3})t}$$

$$c_{1} = k_{1} \frac{1 - e^{-(k_{1}+k_{3})t}}{k_{1}+k_{3}}$$

$$c_{3} = k_{3} \frac{e^{-k_{6}t} - e^{-(k_{1}+k_{3})t}}{k_{1}+k_{3}-k_{6}}$$

$$c_{2} = 1 - c_{0} - c_{1} - c_{3}$$

При использовании катализаторов Ni<sub>2</sub>MoC-SiO<sub>2</sub> и MoC-SiO<sub>2</sub> наблюдалось образование незначительного количества деканкапрата - побочного продукта, образующегося во время нагревания реактора до заданной температуры до включения перемешивания. Схема реакции включает в себя образование нонана по маршруту декарбоксилирования и полное гидрирование этилкапрата до декана.

Схема: ЭК 
$$\stackrel{k_1}{\rightarrow}$$
 H; ЭК  $\stackrel{k_4}{\rightarrow}$  Д  
Уравнения:

$$\begin{cases} \frac{dc_0}{dt} = -(k_1 + k_4)c_0\\ \frac{dc_1}{dt} = k_1c_0\\ \frac{dc_2}{dt} = k_4c_0 \end{cases}$$

Решение системы уравнений:

$$c_{0} = e^{-(k_{1}+k_{4})t}$$

$$c_{1} = k_{1} \frac{1 - e^{-(k_{1}+k_{4})t}}{k_{1}+k_{4}}$$

$$c_{2} = 1 - c_{0} - c_{1}$$

где t – время реакции.

Для каждой системы уравнений выписывали аналитическое решение. В качестве начальных условий принимали экспериментальные значения мольных долей в момент времени начала обработки данных.

Константы скоростей реакций определяли методом наименьших квадратов из сравнения экспериментальных значений мольных долей компонента с рассчитанными значениями на основе полученного решения. При этом минимизировалась следующая функция:

$$F(\vec{k}) = \sum_{i,j} \frac{1}{m_i} (c_{ij}^{exp} - c_i^{calc}(t_j, \vec{k}))^2$$

где  $\vec{k}$  – вектор констант скоростей реакций,  $\vec{k} = (k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, k_6), m_i$  – максимальное значение мольной доли *i*-го компонента, *j* – номер экспериментальной точки по времени,  $t_j$  – время *j*-ой экспериментальной точки,  $c_{ij}^{exp}$  - экспериментальное значение *i*-го компонента в момент времени  $t_j$ ,  $c_i^{calc}(t_j, \vec{k})$  - расчетное значение *i*-го компонента в момент времени  $t_j$ .

Таким образом, превращение этилкапрата включает в себя два основных маршрута. По первому маршруту ( $k_i$ , i=1, 2, 3) протекает процесс гидрирования с последующим образованием декана в качестве конечного продукта. Второй маршрут реакции декарбоксилирования ведет к разрыву связи С–С с образованием нонана.

При введении никеля вклад маршрута декарбоксилирования увеличивается, о чем свидетельствует уменьшение соотношения декан/нонан в продуктах реакции при добавлении никеля и дальнейшем повышении его содержания (Рис. 5.8). Полученные данные согласуются с результатами работы Kelly с соавт. [139], которые показали, что на поверхности карбида молибдена происходит преимущественно разрыв связей С–О в молекуле этанола с протеканием реакции дегидратации и образованием этилена, а при введении никеля преобладает маршрут разрыва С–С связей с образованием синтез-газа.



**Рисунок 5.8.** Зависимость мольного соотношения C<sub>10</sub>/C<sub>9</sub> насыщенных углеводородов в продуктах реакции от времени проведения реакции для катализаторов с различным содержанием никеля.

Величины рассчитанных констант  $k_{\Sigma}$ , а также значений констант, отнесенных к активной поверхности катализатора, определенной методом хемосорбции СО, и принимаемых за удельную активность, приведены в таблице 5.5. Видно, что наибольшими значениями констант скорости реакции по маршруту гидрирования и декарбоксилирования обладает катализатор Ni<sub>2</sub>MoC-SiO<sub>2</sub>.

**Таблица 5.5.** Константы скорости реакции, общая (10<sup>2</sup>·мин<sup>-1</sup>·г<sup>-1</sup>) и удельная (10<sup>2</sup>·мин<sup>-1</sup>·м<sup>-2</sup>) константы скорости реакции гидрирования этилкапрата.

| Kamanunamanti                          | k-   | k'-   | knoo(ka) |                       | k <sub>HYD</sub>        |                       |     | k.             | k-         |
|--|------|-------|----------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|-----|----------------|------------|
| Катализиторы                           | κ∑   | κ∑    |          | <i>k</i> <sub>2</sub> | $k_{2}$ $k_{3}$ $k_{4}$ | <i>k</i> <sub>4</sub> | N3  | R <sub>0</sub> | <b>K</b> 7 |
| MoC-SiO <sub>2</sub>                   | 3.6  | 0.95  | 0.38     | -                     | -                       | 3.2                   | -   | -              | -          |
| Ni <sub>0.5</sub> MoC-SiO <sub>2</sub> | 1.6  | 0.8   | 0.27     | 1.3                   | -                       | -                     | 3.9 | -              | 0.18       |
| Ni <sub>1</sub> MoC-SiO <sub>2</sub>   | 1.9  | 1.58  | 0.26     | -                     | 1.6                     | -                     | -   | 2.3            | -          |
| Ni <sub>2</sub> MoC-SiO <sub>2</sub>   | 4.7  | 2.9   | 1.3      | -                     | -                       | 3.4                   | -   | -              | -          |
| Ni <sub>6</sub> MoC-SiO <sub>2</sub>   | 0.45 | 0.64  | 0.24     | -                     | 0.21                    | -                     | -   | 1.4            | -          |
| Ni(C)-SiO <sub>2</sub>                 | 0.15 | 0.014 | 0.046    | 0.099                 | -                       | -                     | 1.5 | -              | 0.015      |

На рисунке 5.9 приведена зависимость активности  $(k_{\Sigma})$  и удельной активности  $(k'_{\Sigma})$  и селективности по двум маршрутам реакции от состава катализаторов.

Селективность маршрута образования продуктов, не содержащих кислород и имеющих на один атом углерода меньше, (DCO) определялась как:

$$Sel_{DCO} = rac{k_{DCO}}{k_{DCO} + k_{HYD}} \cdot 100\%,$$

Селективность маршрута образования продуктов гидрирования молекулы этилкапрата определялась по формуле:

$$Sel_{HYD} = rac{k_{HYD}}{k_{DCO} + k_{HYD}} \cdot 100\%,$$

Из монометаллических катализаторов наибольшей активностью обладает карбид молибдена (Рис. 5.9а). Среди биметаллических катализаторов наибольшую активность имеет образец Ni<sub>2</sub>MoC-SiO<sub>2</sub>, в состав которого входит наибольшее количество карбидных фаз и наименьшее количество Ni-Mo сплава. Катализатор с высоким содержанием (96 %) Ni-Mo сплава и низким содержанием карбидных фаз (4 %) - Ni<sub>6</sub>MoC, обладает низкой активностью, а наименее активен монометаллический катализатор Ni(C)-SiO<sub>2</sub>. Схожую картину наблюдали авторы работы [241] при исследовании паровой конверсии СО на Ni-Mo И Mo карбидных катализаторах, полученных путем температурнопрограммируемого науглероживания оксидных форм смесью 20 % CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> с нагревом от 300 °C до 550 – 700 °C. Результаты показали, что при увеличении содержания Ni от 15 вес.% до 25 вес.% возрастает каталитическая активность по сравнению с Mo<sub>1.0</sub>C, однако дальнейшее введение Ni привело к падению активности.



**Рисунок 5.9.** (а) Зависимость значений констант скорости реакции  $k_{\Sigma}$  и  $k_{\Sigma hopm}$  и (б) селективности реакции по маршруту гидрирования и декарбоксилирования от содержания никеля в составе Ni-Mo карбидных катализаторов.

Поскольку в случае образцов, содержащих большое количество никеля  $(Ni_6MoC-SiO_2$  и Ni(C)-SiO\_2), по данным РФА входит наибольшее количество Ni-Mo сплава (96 и 100 вес.%), а активность для данных катализаторов очень низкая, можно сделать вывод, что сплавы обладают более низкой активностью в процессе гидрирования этилкапрата, чем карбидные фазы. Также можно предположить, что в реакции гидрирования этилкапрата в основном принимают частицы, содержащие в своем составе структуру Ni-Mo-C. Xiang с соавт. [242] предположили, что за высокую активность в образовании спиртов из синтез-газа отвечает фаза Со<sub>3</sub>Мо<sub>3</sub>С, образующаяся в катализаторе К/β-Мо<sub>2</sub>С, модифицированного кобольтом. Кроме того природа частиц Ni-Mo-C может быть аналогична природе Ni-Mo-S [138]. Вместе с тем, наличие даже небольшого количества карбидных фаз (2 вес.% Mo<sub>2</sub>C и 2 вес.% Mo<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>C) приводит к увеличению удельной активности в рассматриваемом процессе. Данный факт можно объяснить взаимодействием между металлическими и карбидными частицами. Подобный эффект был обнаружен в работе Kang с соавт. [243] при гидрировании о-хлорнитробензола на никеле, промотированном карбидом никеля и нанесенном на нанокомпозиты из углеродного нановолокна. Согласно их гипотизе, электронно-дефицитные карбидные частицы Ni могут способствовать определенной координации о-хлорнитробензола так, что нитрогруппа может быть легко атакована атомарным водородом, образующимся на близко расположенной металлической частицы никеля.

Обнаружено, что образец Ni<sub>6</sub>MoC-SiO<sub>2</sub>, обладающий низкой активностью, имеет самое высокое значение селективности по маршруту декарбоксилирования (Рис. 5.9б). При введении Ni снижается селективность по маршруту гидрирования и увеличивается значение селективности по маршруту декарбоксилирования для Мо-содержащих катализаторов. При этом маршрут гидрирования преобладает.

Зависимость селективности образования углеводородных продуктов превращения этилкапрата – степени ГДО от его конверсии для катализаторов с различным соотношением Ni/Mo приведены на рисунке 5.10. При расчете степени ГДО учитывался также побочный продукт – деканкапрат. Полученные данные показывают, что наилучшая селективность в образовании углеводородов наблюдается в случае использования катализатора с соотношением Ni/Mo =2.



**Рисунок 5.10.** Зависимости селективности образования углеводородных продуктов (степень ГДО) от конверсии этилкапрата.

Таким образом, в реакции гидродеоксигенации этилкапрата катализатор Ni<sub>2</sub>MoC-SiO<sub>2</sub> имеет самую высокую активность в превращении этилкапрата и селективность в образовании продуктов, не содержащих кислород. Данная каталитическая система наиболее подходит для гидрооблагораживания триглициридной бионефти.

#### 5.3. Активность карбидных катализаторов в гидродеоксигенации анизола

Каталитическая активность карбидных систем также была изучена в реакции гидродеоксигенации ароматического кислородсодержащего соединения – анизола. Удаление кислорода в случае ароматического соединения проходит несколько сложнее, чем для того же этилкапрата, что связанно с тем, что в случае эфиров связь  $C_{\rm аром}$ –О превосходит по прочности связь  $C_{\rm алиф}$ –О [62]. Конечными продуктами реакции в случае МоС-SiO<sub>2</sub> катализатора были бензол, циклогексан, с наибольшим выходом бензола;

промежуточные продукты - циклогексен, метоксициклогексан. Для NiMoC-SiO<sub>2</sub> катализаторов основным конечным продуктом являлся циклогексан, промежуточными продуктами реакции - метоксициклогексан, фенол и циклогексен, в следовых количествах были обнаружены циклогексанол и продукты полимеризации фенольных колец. На основании полученных данных были предложены схемы реакции для монометаллического MoC-SiO<sub>2</sub> катализатора и для Ni-содержащих образцов (Рис. 5.11), которые включают в себя три основных маршрута превращения реагента.



Рисунок 5.11. Предполагаемая схема превращения анизола в процессе гидрирования на карбидных катализаторах. ( $k_i$ - константы скорости первого порядка,  $k_1 = k_{HDO}$ ,  $k_2 = k_{O-CH3}$ ,  $k_3 = k_{HYD}$ ). Условия реакции: T = 320 °C, P = 6 МПа H<sub>2</sub>, 50 мл 6 об.% анизола в гексадекане,  $m_{\text{кат}} = 1$  г. Прямые стрелки – основная схема для всех катализаторов, пунктирные стрелки – дополнительные маршруты для MoC-SiO<sub>2</sub>, серые пунктирные стрелки дополнительные маршруты для Ni-содержащих катализаторов.

По первому реакционному пути осуществляется реакция гидродеоксигенации (HDO) с разрывом связи С<sub>аром</sub>–О и образованием бензола, который затем гидрируется до конечного продукта – циклогексана в случае Ni-содержащих образцов. По второму маршруту происходит процесс гидрогенолиза связи О–CH<sub>3</sub> анизола с образованием фенола и дальнейшее образование циклогексена. По третьему маршруту (HYD) протекает гидрирование ароматического кольца анизола с образованием метоксициклогексана, который затем на никелевых катализаторах гидрируется до циклогексена. Полученные результаты согласуются с литературными данными о том, что гидродеоксигенация кислородсодержащих ароматических соединений включает два независимых

реакционных пути, по одному из которых происходит образование ароматических соединений, по второму – алифатических кислородсодержащих продуктов [194]. Циклогексен, вероятнее всего, образуется в результате дегидратации циклогексанола, который был обнаружен в следовых количествах и который образуется из фенола и метоксициклогексана. Согласно литературным данным [133], в ходе реакции может происходить модифицирование карбидных центров кислородом, и они приобретают кислотные свойства, способствующие протеканию реакций образования циклогексена путем дегидратации спирта.

анализа распределения продуктов реакции была рассчитана степень Из гидродеоксигенации при 50 % конверсии анизола в зависимости от используемого катализатора (Рис. 5.12). Наибольшую степень ГДО имеют биметаллические катализаторы Ni<sub>1</sub>MoC-SiO<sub>2</sub>, Ni<sub>0</sub> 5MoC-SiO<sub>2</sub> И а состава наименьшим значением обладает монометаллический Ni-содержащий катализатор, которое превышает показатели степень ГДО для Ni-Cu систем. Из полученных данных видно, что селективность образования продуктов, не содержащих кислород, - степень ГДО, для биметаллических систем возрастает с увеличением содержания молибдена в составе катализатора. К подобному выводу пришли авторы статьи [232], где было показано, что с увеличением содержания молибдена в составе Ni-Cu-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора повышается степень ГДО при гидрообработке этилкапрата.



**Рисунок 5.12.** Значение степени гидродеоксигенации анизола в зависимости от содержания Ni в составе NiMo карбидных катализаторов при 50 % конверсии анизола.

На основе анализа динамики распределения продуктов процесса гидродеоксигенации анизола во времени была предложена кинетическая схема процесса, показанная на рисунке 5.11. Предполагалось, что процесс описывается пятью необратимыми реакциями псевдопервого порядка по анизолу и продуктам реакции для MoC-SiO<sub>2</sub> и семью необратимыми реакциями для других катализаторов. Поскольку концентрация циклогексанола очень мала, он был исключен из кинетической схемы. Поскольку давление водорода в реакторе во время эксперимента поддерживалось постоянным 6 МПа, зависимость скоростей реакций от давления водорода включалась в эффективные константы скоростей реакций псевдопервого порядка.

Обозначения констант скоростей реакций показано на рисунке 5.11. Сумма констант  $k_1$ ,  $k_2$  и  $k_3$  обозначена  $k_{\Sigma}$ . Вещества, участвующие в процессе, пронумерованы следующим образом: C<sub>0</sub> – анизол, C<sub>1</sub> – циклогексан, C<sub>2</sub> – циклогексен, C<sub>3</sub> – бензол, C<sub>4</sub> – метоксициклогексан, C<sub>5</sub> – фенол. Концентрации веществ, отнормированные начальной концентрацией анизола, (мольные доли) обозначены  $c_i$ , где *i* меняется от 0 до 5.



**Рисунок 5.13.** Зависимость мольных долей реагента и продуктов превращения анизола от времени реакции при температуре 320 °C и давлении водорода 6 МПа. Символы – экспериментальные данные, линии – расчетные данные.

Изменение мольных долей компонентов от времени в соответствии с кинетической схемой для MoC-SiO<sub>2</sub> катализатора описывается следующими уравнениями и начальными условиями:

$$\begin{cases} \frac{dc_0}{dt} = -k_{\Sigma}c_0 \\ \frac{dc_5}{dt} = k_2c_0 - (k_6 + k_7)c_5 \\ \frac{dc_4}{dt} = k_3c_0 \\ \frac{dc_3}{dt} = k_1c_0 \\ \frac{dc_2}{dt} = (k_6 + k_7)c_5 \\ C_0(0) = 1, \quad C_2(0) = C_3(0) = C_4(0) = C_5(0) = 0 \end{cases}$$

где t – время реакции.

Решение системы уравнений имеет вид:

$$c_{0} = \mathbb{P}^{-k_{\Sigma}t}$$

$$c_{5} = k_{1} \frac{e^{-(k_{6}+k_{7})t} - e^{-k_{\Sigma}t}}{k_{\Sigma} - (k_{6}+k_{7})}$$

$$c_{3} = k_{1} \frac{1 - \mathbb{P}^{-k_{\Sigma}t}}{k_{\Sigma}}$$

$$c_{4} = k_{3} \frac{1 - e^{-k_{\Sigma}t}}{k_{\Sigma}}$$

$$c_{2} = \frac{k_{2}k_{7}}{k_{\Sigma} - (k_{6}+k_{7})} (\frac{1 - e^{-(k_{6}+k_{7})t}}{(k_{6}+k_{7})} - \frac{1 - e^{-k_{\Sigma}t}}{k_{\Sigma}})$$

Изменение мольных долей компонентов от времени в соответствии с кинетической схемой для Ni-содержащих катализаторов описывается следующими уравнениями и начальными условиями:

$$\begin{cases} \frac{dc_0}{dt} = -k_{\Sigma}c_0\\ \frac{dc_5}{dt} = k_2c_0 - k_7c_5\\ \frac{dc_4}{dt} = k_8c_0 - k_5c_4\\ \frac{dc_3}{dt} = k_1c_0 - k_4c_3\\ \frac{dc_2}{dt} = k_5c_4 + k_7c_5 - k_8c_2\\ C_0(0) = 1, \quad C_2(0) = C_3(0) = C_4(0) = C_5(0) = 0 \end{cases}$$
Решение системы уравнений имеет вид:  

$$c_0 = \Box^{-k_{\Sigma}t}$$

$$c_{5} = k_{2} \frac{e^{-k_{7}t} - e^{-k_{\Sigma}t}}{k_{\Sigma} - k_{7}}$$

$$c_{3} = k_{1} \frac{2^{k_{4}t} - 2^{k_{\Sigma}t}}{k_{\Sigma} - k_{4}}$$

$$c_{4} = k_{3} \frac{e^{-k_{5}t} - e^{-k_{\Sigma}t}}{k_{\Sigma} - k_{5}}$$

$$c_{2} = \left(\frac{k_{3}k_{5}}{k_{\Sigma} - k_{5}}\right) \frac{e^{-k_{8}t} - e^{-k_{5}t}}{k_{5} - k_{8}} + \left(\frac{k_{2}k_{7}}{k_{\Sigma} - k_{7}}\right) \frac{e^{-k_{8}t} - e^{-k_{7}t}}{k_{7} - k_{8}}$$

$$+ \left(\frac{k_{3}k_{5}}{k_{\Sigma} - k_{5}} + \frac{k_{2}k_{7}}{k_{\Sigma} - k_{7}}\right) \frac{2^{k_{8}t} - 2^{k_{\Sigma}t}}{k_{\Sigma} - k_{8}}$$

Мольную долю циклогексана определяли из баланса по всем компонентам

 $c_1 = 1 - c_0 - c_2 - c_3 - c_4 - c_5$ 

Константы скоростей реакций определяли методом наименьших квадратов из сравнения экспериментальных значений мольных долей компонентов с рассчитанными значениями на основе полученного решения. При этом минимизировалась следующая функция

$$F(\vec{k}) = \sum_{i,j} \frac{1}{m_i} (c_{ij}^{exp} - c_i^{calc}(t_j, \vec{k}))^2$$

где  $\vec{k}$  – вектор констант скоростей реакций,  $\vec{k} = (k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, k_6, k_7, k_8), m_i$  – максимальное значение мольной доли *i*-го компонента, *j* – номер экспериментальной точки по времени,  $t_j$  – время *j*-ой экспериментальной точки,  $c_{ij}^{exp}$  - экспериментальное значение *i*-го компонента в момент времени  $t_j$ ,  $c_i^{calc}(t_j, \vec{k})$  - расчетное значение *i*-го компонента в момент времени для целевой функции суммирование по *i* проводили по всем компонентам, кроме циклогексана.

Все расчеты выполнены с использованием функций программы "Mathcad". Расчетные данные представлены в таблице 5.6. При построении кинетической модели также рассматривался маршрут гидрогенолиз связи С<sub>аром.</sub>-О в феноле с образованием бензола, что приводило к отрицательным значениям по данному маршруту. Поэтому он был исключен из схемы реакции.

**Таблица 5.6.** Значение констант скорости реакции превращения анизола (мин<sup>-1</sup>·10<sup>3</sup>) при 320 °C, Р<sub>H2</sub>=6 МПа на карбидных катализаторах.

| 1 , 112                                | 1     |       |       | 1     |            |                       |       |       |
|--|-------|-------|-------|-------|------------|-----------------------|-------|-------|
| Катализатор                            | $k_1$ | $k_2$ | $k_3$ | $k_4$ | <b>k</b> 5 | <i>k</i> <sub>6</sub> | $k_7$ | $k_8$ |
| MoC-SiO <sub>2</sub>                   | 7.97  | 2.67  | 0.47  | -     | -          | 21                    | 2.25  | -     |
| Ni <sub>0.5</sub> MoC-SiO <sub>2</sub> | 3.38  | 3.39  | 1.52  | 3.78  | 7.39       | -                     | 83    | 495   |
| Ni <sub>1</sub> MoC-SiO <sub>2</sub>   | 4.51  | 4.08  | 0.28  | 5.81  | 8.16       | -                     | 116   | 570   |
| Ni <sub>2</sub> MoC-SiO <sub>2</sub>   | 5.47  | 4.07  | 1.67  | 22    | 7.42       | -                     | 12    | 95    |
| Ni <sub>6</sub> MoC-SiO <sub>2</sub>   | 5.35  | 3.24  | 3.37  | 259   | 4.81       | -                     | 134   | 23    |
| Ni(C)-SiO <sub>2</sub>                 | 5.02  | 6.63  | 7.00  | 255   | 4.13       | -                     | 307   | 19    |

Селективность реакции превращения анизола, характеризующая вклад основных маршрутов, определялась как отношение констант скоростей соответствующих маршрутов реакции к сумме констант скоростей расходования анизола по всем основным маршрутам. Селективность реакции гидродеоксигенации (Sel<sub>HDO</sub>) определялась как:

$$Sel_{HDO} = \frac{k_1}{k_1 + k_2 + k_3} = \frac{k_{HDO}}{k_{HDO} + k_{HYD} + k_{O-CH3}} \cdot 100\%,$$

Селективность образования продуктов гидрирования ароматического кольца в молекуле анизола определялась по формуле:

$$Sel_{O-CH3} = \frac{k_2}{k_1 + k_2 + k_3} = \frac{k_{O-CH3}}{k_{HDO} + k_{HYD} + k_{O-CH3}} \cdot 100\%,$$

Селективность образования продуктов гидрирования ароматического кольца в молекуле анизола определялась по формуле:

$$Sel_{HYD} = \frac{k_3}{k_1 + k_2 + k_3} = \frac{k_{HYD}}{k_{HDO} + k_{HYD} + k_{O-CH3}} \cdot 100\%,$$

Как видно из графика (Рис. 5.14а), при увеличении соотношения Ni/Mo в катализаторе увеличивается его удельная активность, вплоть до монометаллического никелевого катализатора, при этом наиболее высокой наблюдаемой константой обладает монометаллический никелевый катализатор. При этом константа скорости конверсии анизола, отнесенная к поверхности активного компонента, для этого образца имеет Можно предположить, что при гидрировании анизола наименьшее значение. синергетический эффект, который проявлялся при гидрировании этилкапрата, не наблюдается. Активным компонентом в случае гидрирования анизола выступает как металлический никель, так и никель, входящий в состав карбидов. Так по данным РФЭС было показано, что при увеличении содержания никеля увеличивается общее содержание никеля на поверхности, а также содержание данного металла в составе карбидных частиц. Что в свою очередь приводит к повышению активности катализаторов. Селективность по маршруту гидрирования бензольного кольца остается примерно постоянной при содержании никеля от 0 до 40 вес.%, при дальнейшем увеличении содержания никеля селективность резко увеличивается (Рис. 5.14б). Вместе с тем, селективность реакции по маршруту гидродеоксигенации практически не зависит от содержания никеля в биметаллических образцах и меняет свое значения только для монометаллических образцов – повышается в случае молибдена и снижается для Ni(C)-SiO<sub>2</sub> катализатора. Данный факт можно объяснить наличием  $Mo^{4+}$  и  $Mo^{5+}$ , обнаруженных методом РФЭС в составе MoC-SiO<sub>2</sub> которые могут выступать в качестве координационно-ненасыщенных центров, способствующих гидрогенолизу связи  $C_{аром}$ -О. Селективность реакции по маршруту гидрогенолиза связи O-CH<sub>3</sub> в зависимости от содержания никеля в составе катализатора изменяется волнообразно с минимальным значением для MoC-SiO<sub>2</sub> и максимальным в случае катализатора с добавкой Ni до 20 вес.%. Таким образом, карбидные катализаторы имеют наибольшую селективность по маршруту образования бензола по сравнению с Ni-Cu и Ni-Mo системами.



**Рисунок 5.14.** (а) Зависимость констант скорости реакции анизола  $k_{\Sigma}$  и  $k_{\Sigma hopm}$  от содержания никеля в составе NiMo карбидных катализаторов. (б) Значение селективности по различным маршрутам реакции в зависимости от содержания никеля в составе катализатора.

Схожие выводы можно сделать из анализа зависимостей мольных долей реагента и продуктов конверсии анизола от времени реакции гидродеоксигенации анизола (Рис. 5.13). Так, при увеличении соотношения Ni/Mo снижается селективность образования продуктов гидрогенолиза С–О связи без гидрирования ароматического кольца (бензол, фенол) и повышается селективность образования продуктов гидрирования. Несмотря на то, что биметаллические катализаторы с соотношением Ni/Mo = 0.5 и 1 обладают более высокой наблюдаемой константой в превращении анизола по сравнению с MoC-SiO<sub>2</sub>, для них характерна более высокая селективность образования, во-первых, циклогексана в сравнении с бензолом, во-вторых метоксициклогексана.

Поэтому, в том случае, когда требуется лишь удалить кислородсодержащие функциональные группы из, например, продуктов деполимеризации лигнина в бионефти, целесообразно использование карбидного катализатора на основе молибдена без добавок никеля. Если же необходимо дополнительно повысить содержание водорода в составе бионефти и получения из нее компонентов моторного топлива, то более эффективным будет использование биметаллических NiMoC катализаторов.

### 5.4. Коксуемость карбидных катализаторов в процессе гидродеоксигенации этилкапрата и анизола

Известно, что одной из причин дезактивации катализаторов на основе карбида молибдена и никель-молибденовых карбидных систем может быть зауглероживание, как показано в работе [136] при изучении реакции паровой конверсии метана. Для определения стабильности каталитических систем к отложению кокса все катализаторы до и после реакции с модельными соединениями были исследованы на содержание углерода (Рис. 5.15). Результаты анализа показали, что после реакции происходит увеличение содержания углерода, что связано с образованием углеродистых отложений на поверхности катализатора при протекании целевых и побочных реакций. В случае монометаллических катализаторов наблюдается увеличение содержание углерода в результате образования углеродных отложений на поверхности катализатора. В тоже время высокая активность MoC-SiO<sub>2</sub> образца может стать причиной его дезактивации в результате закоксовывания как при гидрировании этилкапрата, так и при гидрировании анизола. Для биметаллических карбидных образцов содержание углерода практически не Более стабильность биметаллических Ni-Mo меняется. высокая катализаторов, по-видимому, объясняется тем, что никель способствует гидрированию углеродистых отложения с образованием газообразных продуктов.



**Рисунок 5.15.** Зависимость содержания углерода в катализаторе от содержания никеля в составе Ni-Mo карбидного катализатора до и после реакции.

### 5.5. Заключение

В данной главе были представлены результаты исследования влияния добавок никеля на фазовый состав Ni<sub>n</sub>MoC-SiO<sub>2</sub> катализаторов, где п представляет собой значение соотношения Ni/Mo = 0, 0.5, 1, 2, 6. Катализаторы были синтезированы методом совместного разложения комплексов предшественников молибдена и никеля с лимонной кислотой, которая выступала как в качестве комплексообразователя, так и в качестве источника углерода при высокотемпературном разложении комплекса. Все катализаторы были исследованы методом ТПВ, при помощи которого была выбрана температура восстановления 600 °C. Данные РФА показали, что снижение температуры до 400 °C ведет к образованию аморфной структуры катализатора на примере MoC-SiO<sub>2</sub>. Также было показано, что во всех биметаллических катализаторов происходит формирование трех основных фаз:  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C, Mo<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>C и Ni<sub>x</sub>Mo<sub>1-x</sub>. В образцах с содержанием никеля от 40 до 60 вес.% присутствует также карбидная фаза Ni<sub>6</sub>Mo<sub>6</sub>C. Согласно данным РФЭС, для рассматриваемых образцов соотношение [С\*]/[Мо\*] снижается с уменьшением доли молибдена в составе катализатора, что говорит об образовании фазы совместного карбида NiMoC на поверхности катализатора, кроме того на поверхности катализатора Ni(C)-SiO<sub>2</sub> присутствует фаза карбида никеля в отличие от данных РФА, который показал наличие только никелевых частиц крупного размера.

Показано, что основными маршрутами превращения этилкапрата являются гидрирование с образованием декана, и декарбоксилирование с образованием нонана. Из зависимости мольного соотношения углеводородов C10/C9 от состава катализатора было установлено, что при введении Ni вклад маршрута декарбоксилирования увеличивается: для MoC-SiO<sub>2</sub> C10/C9 в продуктах составляет 8.5, для NiMoC-SiO<sub>2</sub> образцов оно снижается до 2.5-4.5, к этому же выводу можно прийти при рассмотрении селективности превращения этилкапрата по маршруту декарбоксилирования. Максимальная степень гидродеоксигенации, наблюдается для образца с отношением Ni/Mo = 2. Показано, что удельная активность катализаторов в гидродеоксигенации этилкапрата возрастает с увеличением содержания Ni-Mo-C фаз, для образца Ni<sub>2</sub>MoC-SiO<sub>2</sub> наблюдается максимальное значение активности при наибольшем количестве Mo<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>C (24 вес.%).

В реакции с анизолом удельная активность биметаллических карбидных систем выше, чем для образца MoC-SiO<sub>2</sub>, и увеличивается с повышением содержания Ni в катализаторе. Для образца Ni(C)-SiO<sub>2</sub> удельная активность намного ниже, чем для других карбидных систем. Основными маршрутами превращения анизола для всех катализаторов являются гидрогенолиз С<sub>аром</sub>–О связи, гидрирование ароматического кольца и

гидрогенолиз связи O-CH<sub>3</sub>. При этом маршруты превращения интермидиатов для монометаллического молибденового образца отличается от остальных. Кинетический расчет показал, что селективность реакции по маршруту гидродеоксигенации практически не зависит от содержания никеля в биметаллических образцах и меняет свое значения в большую сторону в случае молибдена и снижается для Ni(C)-SiO<sub>2</sub> катализатора, что связано с наличием координационно-ненасыщенных центров молибдена (Mo<sup>4+</sup>, Mo<sup>5+</sup>) в составе катализатора MoC-SiO<sub>2</sub>, способствующих гидрогенолизу связи  $C_{\rm аром}$ -O. Вместе с тем, селективность по маршруту гидрирования бензольного кольца остается примерно постоянной при содержании никеля до 40 вес.%, дальнейшее увеличение содержания никеля приводит к росту селективности реакции по маршруту гидрирования. Селективности реакции по маршруту гидрирования волнообразно с минимальным значением для MoC-SiO<sub>2</sub> и максимальным в случае катализатора с добавкой Ni до 20 вес.%.

При изучении содержания углерода в исходных образцах и катализаторах после реакции было показано, что для MoC-SiO<sub>2</sub> катализатора наблюдалось значительное повышение содержания углерода на поверхности катализатора после реакции (без учета карбидного С), что может свидетельствовать о его дезактивации в результате закоксовывания, а для биметаллических карбидных образцов содержание углерода делает биметаллические практически не менялось, что карбидные системы перспективными катализаторами В процессах гидрооблагораживания продуктов переработки растительного сырья.

Таким образом, для удаления кислорода из ароматических соединений, например, из продуктов деполимеризации лигнина, целесообразно использовать карбидный катализатор на основе молибдена без добавления никеля. Это позволит не только снизить количество кислорода в составе сырья, но и снизить расход водорода на гидрирование ароматических колец. В то же время, если необходимо дополнительно повысить содержание водорода, например, в составе бионефти для использования ее в качестве компонента моторного топлива, то более эффективным будет использование биметаллических NiMoC катализаторов. При гидродеоксигенации производных сложных эфиров жирных кислот, например, бионефти с высоким содержанием продуктов переработки триглицеридов, наиболее эффективным будет использование катализатора Ni<sub>2</sub>MoC-SiO<sub>2</sub>, обладающего максимальной активностью и селективностью в образовании соединений, не содержащих кислород. Если же требуется избежать потерь углерода в молекуле реагента, то целесообразно использовать монометаллический карбид Мо, поскольку при введении никеля увеличивается вклад маршрута декарбоксилирования.

### Выводы

1. Показано, что при восстановлении оксидных предшественников (T=350 °C) образуются сплавы двух типов:  $Cu_{0.95}Ni_{0.05}$  постоянного состава и  $Ni_xCu_{1-x}$ , состав которого зависит от соотношения Ni/Cu в предшественнике. Обнаружено, что удельная активность NiCu-SiO<sub>2</sub> катализаторов в реакции гидродеоксигенации анизола при 280 °C и 6 МПа H<sub>2</sub> увеличивается с повышением содержания Ni на поверхности сплава Ni<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub> с максимальным значением для Ni85Cu5-SiO<sub>2</sub>.

2. Предложена схема восстановления оксидного предшественника NiMoO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> катализатора в интервале температур 300 - 750 °C, включающая в себя последовательное восстановление NiMoO<sub>4</sub> через образование NiMoO<sub>x</sub> частиц со структурой NiO-типа, MoO<sub>2</sub> и сплавов Ni<sub>x</sub>Mo<sub>1-x</sub> с высоким содержанием никеля с последующим полным восстановлением до металлического молибдена и Ni-Mo сплава и дальнейшим образованием трехфазной системы, состоящей из Mo, Ni<sub>3</sub>Mo и Ni<sub>0.70</sub>Mo<sub>0.30</sub>. Показано, что образец, восстановленный при 750 °C, обладает максимальной удельной каталитической активностью в реакции гидродеоксигенации анизола при 6 МПа H<sub>2</sub> и 300 °C.

3. Установлено, что для Ni-Mo карбидных систем активность катализаторов в гидродеоксигенации анизола при 320 °C и 6 МПа H<sub>2</sub> увеличивается с повышением содержания Ni, тогда как в гидродеоксигенации этилкапрата при тех же условиях реакции максимальной активностью обладает образец с мольным соотношением Ni/Mo = 2.

4. Показано, что в присутствии всех трех типов катализаторов превращение анизола протекает по двум параллельным маршрутам: гидрирование ароматического кольца и гидродеоксигенация С<sub>аром.</sub>-О связи. В случае Ni-Mo карбидных катализаторов селективность по маршруту гидродеоксигенации, приводящему к образованию бензола, максимальна (~50 %). В присутствии Ni-Cu катализаторов основным продуктом является метоксициклогексан, а в случае NiMo катализаторов – циклогексан. В реакции с этилкапратом увеличение отношения Ni/Mo приводит к повышению селективности по маршруту декарбоксилирования относительно селективности по маршруту гидрирования.

5. Проведенное исследование модельных каталитических систем в реакции гидродеоксигенации кислородсодержащих субстратов показало, что для стадии стабилизации бионефти предпочтительным является использование карбидных Ni-Mo систем, которые обладают высокой активностью в гидродеоксигенации C-O связи и повышенной устойчивостью к коксуемости. Для проведения глубокой гидродеоксигенации кислородсодержащего сырья могут быть использованы Ni-Mo катализаторы, обладающие высокой коррозионной стойкостью и активностью в реакциях гидрирования и гидродеоксигенации.

## Список используемой литературы

[1] Zhang, Q., Chang, J., Wang, T., Xu, Y. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research // Energy Conversion and Management. – 2007. – V. 48. – N 1. – P. 87-92.

[2] Guo, Y., Wang, Y., Wei, F., Jin, Y. Research Progress in Biomass Flash Pyrolysis Technology for Liquids Production // Chemical Industry and Engineering Progress. -2001. - V. - N 8. - P. 13-17.

[3] Ryymin, E.-M., Honkela, M.L., Viljava, T.-R., Krause, A.O.I. Competitive reactions and mechanisms in the simultaneous HDO of phenol and methyl heptanoate over sulphided NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Applied Catalysis A: General. – 2010. – V. 389. – N 1–2. – P. 114-121.

[4] Badawi, M., Paul, J.-F., Cristol, S., Payen, E. Guaiacol derivatives and inhibiting species adsorption over  $MoS_2$  and CoMoS catalysts under HDO conditions: A DFT study // Catalysis Communications. – 2011. – V. 12. – N 10. – P. 901-905.

[5] Ryymin, E.-M., Honkela, M.L., Viljava, T.-R., Krause, A.O.I. Insight to sulfur species in the hydrodeoxygenation of aliphatic esters over sulfided NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst // Applied Catalysis A: General. – 2009. – V. 358. – N 1. – P. 42-48.

[6] Ardiyanti, A.R., Gutierrez, A., Honkela, M.L., Krause, A.O.I., Heeres, H.J. Hydrotreatment of wood-based pyrolysis oil using zirconia-supported mono- and bimetallic (Pt, Pd, Rh) catalysts // Applied Catalysis A: General. – 2011. – V. 407. – N 1–2. – P. 56-66.

[7] Zhang, X., Wang, T., Ma, L., Zhang, Q., Jiang, T. Hydrotreatment of bio-oil over Ni-based catalyst // Bioresour Technol. – 2013. – V. 127. – N – P. 306-311.

[8] Trane-Restrup, R., Jensen, A.D. Steam reforming of cyclic model compounds of bio-oil over Ni-based catalysts: Product distribution and carbon formation // Applied Catalysis B: Environmental. -2015. - V. 165. - N - P. 117-127.

[9] Mortensen, P.M., Grunwaldt, J.-D., Jensen, P.A., Jensen, A.D. Influence on nickel particle size on the hydrodeoxygenation of phenol over  $Ni/SiO_2$  // Catalysis Today. – 2016. – V. 259, Part 2. – N – P. 277-284.

[10] Yakovlev, V.A., Khromova, S.A., Sherstyuk, O.V., Dundich, V.O., Ermakov, D.Y., Novopashina, V.M., Lebedev, M.Y., Bulavchenko, O., Parmon, V.N. Development of new catalytic systems for upgraded bio-fuels production from bio-crude-oil and biodiesel // Catalysis Today. – 2009. – V. 144. – N 3-4. – P. 362-366.

[11] Cheng, S., Wei, L., Zhao, X., Kadis, E., Cao, Y., Julson, J., Gu, Z. Hydrodeoxygenation of prairie cordgrass bio-oil over Ni based activated carbon synergistic catalysts combined with different metals // New Biotechnology. -2016. -V. 33. -N 4. -P. 440-448.

[12] Zhang, X., Wang, T., Ma, L., Zhang, Q., Yu, Y., Liu, Q. Characterization and catalytic properties of Ni and NiCu catalysts supported on  $ZrO_2$ -SiO<sub>2</sub> for guaiacol hydrodeoxygenation // Catalysis Communications. – 2013. – V. 33. – N – P. 15-19.

[13] Mile, B., Stirling, D., Zammitt, M.A., Lovell, A., Webb, M. The location of nickel oxide and nickel in silica-supported catalysts: Two forms of "NiO" and the assignment of temperature-programmed reduction profiles // Journal of Catalysis. – 1988. – V. 114. – N 2. – P. 217-229.

[14] Lee, J.-H., Lee, E.-G., Joo, O.-S., Jung, K.-D. Stabilization of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst by Cu addition for CO<sub>2</sub> reforming of methane // Applied Catalysis A: General. – 2004. – V. 269. – N 1– 2. – P. 1-6.

[15] Bykova, M.V., Ermakov, D.Y., Khromova, S.A., Smirnov, A.A., Lebedev, M.Y., Yakovlev, V.A. Stabilized Ni-based catalysts for bio-oil hydrotreatment: Reactivity studies using guaiacol // Catalysis Today. – 2014. – V. 220–222. – N – P. 21-31.

[16] Jin, G., Zhu, J., Fan, X., Sun, G., Gao, J. Effect of Ni Promoter on Dibenzothiophene Hydrodesulfurization Performance of Molybdenum Carbide Catalyst // Chinese Journal of Catalysis. – 2006. – V. 27. – N 10. – P. 899-903.

[17] Wang, H., Yan, S., Salley, S.O., Simon Ng, K.Y. Support effects on hydrotreating of soybean oil over NiMo carbide catalyst // Fuel. – 2013. – V. 111. – N – P. 81-87.

[18] Yan, J., Alvors, P., Eidensten, L. A future for biomass // Mech Eng. – 1997. – V. 117. – N – P. 94–98.

[19] Qi, Z., Jie, C., Tiejun, W., Ying, X. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research // Energy Convers Manage. – 2007. – V. 48. – N – P. 87-92.

[20] McKendry, P. Energy production from biomass (part 1): Overview of biomass // Bioresour Technol. – 2002. – V. 83. – N 1. – P. 37-46.

[21] Энергетические сценарии концерна «Шелл» до 2050 года. http://www.kommersant.ru/docs/Shell/Energy.pdf

[22] Jayasinghe, P., Hawboldt, K. A review of bio-oils from waste biomass: Focus on fish processing waste // Renewable and Sustainable Energy Reviews. -2012. -V. 16. -N 1. -P. 798-821.

[23] Dutta, K., Daverey, A., Lin, J.-G. Evolution retrospective for alternative fuels: First to fourth generation // Renewable Energy. -2014 - V.69 - N0 - P.114-122.

[24] Mojović, L., Nikolić, S., Rakin, M., Vukasinović, M. Production of bioethanol from corn meal hydrolyzates // Fuel. – 2006. – V. 85. – N 12–13. – P. 1750-1755.

[25] Banerjee, M., Dey, B., Talukdar, J., Chandra Kalita, M. Production of biodiesel from sunflower oil using highly catalytic bimetallic gold–silver core–shell nanoparticle // Energy. – 2014. - V. 69. - N - P. 695-699.

[26] Havlík, P., Schneider, U.A., Schmid, E., Böttcher, H., Fritz, S., Skalský, R., Aoki, K., Cara, S.D., Kindermann, G., Kraxner, F., Leduc, S., McCallum, I., Mosnier, A., Sauer, T., Obersteiner, M. Global land-use implications of first and second generation biofuel targets // Energy Policy. – 2011. – V. 39. – N 10. – P. 5690-5702.

[27] Sanz Requena, J.F., Guimaraes, A.C., Quirós Alpera, S., Relea Gangas, E., Hernandez-Navarro, S., Navas Gracia, L.M., Martin-Gil, J., Fresneda Cuesta, H. Life Cycle Assessment (LCA) of the biofuel production process from sunflower oil, rapeseed oil and soybean oil // Fuel Processing Technology. -2011. - V. 92. - N. 2. - P. 190-199.

[28] Sonnleitner, A., Rathbauer, J., Randriamalala, J.R., Raoliarivelo, L.I.B., Andrianarisoa, J.H., Rabeniala, R., Ehrensperger, A. Jatropha mahafalensis oil from Madagascar: Properties and suitability as liquid biofuel // Energy for Sustainable Development. -2013. - V. 17. - N 4. - P. 326-330.

[29] Hu, Q., Sommerfeld, M., Jarvis, E., Ghirardi, M., Posewitz, M., Seibert, M., Darzins, A. Microalgal triacylglycerols as feedstocks for biofuel production: perspectives and advances // The Plant Journal. -2008. - V. 54. - N. 4. - P. 621-639.

[30] Mu, C., Kien, B.L., Liwei, L. Micromachined microbial and photosynthetic fuel cells // Journal of Micromechanics and Microengineering. – 2006. – V. 16. – N 12. – P. 2547.

[31] Грачёв А.Н., Сафин Р.Г., Валеев И.А. Пиролиз отходов деревообрабатывающих предприятий. Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2006. Т. 49. № 10. С. 104-109.

[32] Kuznetsov, B.N., Sharypov, V.I., Kuznetsova, S.A., Taraban'ko, V.E., Ivanchenko, N.M. The study of different methods of bio-liquids production from wood biomass and from biomass/polyolefine mixtures // International Journal of Hydrogen Energy. – 2009. – V. 34. – N 16. – P. 7051-7056.

[33] Naik, S.N., Goud, V.V., Rout, P.K., Dalai, A.K. Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review // Renewable and Sustainable Energy Reviews. -2010. - V. 14. - N 2. - P. 578-597.

[34] Железная, Т.А., Гелетуха, Г.Г. Современные технологии получения жидкого топлива из биомассы быстрым пиролизом. Обзор. Ч. I // Пром. теплотехника. – 2005. – Т. 27. – № 4. – С. 91-100.

[35] Mahinpey, N., Murugan, P., Mani, T., Raina, R. Analysis of bio-oil, biogas, and biochar from pressurized pyrolysis of wheat straw using a tubular reactor // Energy and Fuels. – 2009. – V. 23. – N 5. – P. 2736-2742.

[36] Stedile, T., Ender, L., Meier, H.F., Simionatto, E.L., Wiggers, V.R. Comparison between physical properties and chemical composition of bio-oils derived from lignocellulose and triglyceride sources // Renewable and Sustainable Energy Reviews. -2015. - V. 50. - N - P. 92-108.

[37] Chen, T., Wu, C., Liu, R., Fei, W., Liu, S. Effect of hot vapor filtration on the characterization of bio-oil from rice husks with fast pyrolysis in a fluidized-bed reactor // Bioresour Technol. -2011. - V. 102. - N 10. - P. 6178-6185.

[38] Zheng, J.l., Yi, W.m., Wang, N.n. Bio-oil production from cotton stalk // Energy Conversion and Management. – 2008. – V. 49. – N 6. – P. 1724-1730.

[39] Smets, K., Roukaerts, A., Czech, J., Reggers, G., Schreurs, S., Carleer, R., Yperman, J. Slow catalytic pyrolysis of rapeseed cake: Product yield and characterization of the pyrolysis liquid // Biomass and Bioenergy. -2013. - V. 57. - N - P. 180-190.

[40] Giannakopoulou, K., Lukas, M., Vasiliev, A., Brunner, C., Schnitzer, H. Low pressure catalytic co-conversion of biogenic waste (rapeseed cake) and vegetable oil // Bioresour Technol. -2010. - V. 101. - N 9. - P. 3209-3219.

[41] Li, L., Quan, K., Xu, J., Liu, F., Liu, S., Yu, S., Xie, C., Zhang, B., Ge, X. Liquid hydrocarbon fuels from catalytic cracking of rubber seed oil using USY as catalyst // Fuel. – 2014. - V. 123. - N - P. 189-193.

[42] Oasmaa, A., Kuoppala, E., Solantausta, Y. Fast Pyrolysis of Forestry Residue. 2. Physicochemical Composition of Product Liquid // Energy & Fuels. – 2003. – V. 17. – N 2. – P. 433-443.

[43] Maher, K.D., Bressler, D.C. Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals // Bioresour Technol. – 2007. – V. 98. – N 12. – P. 2351-2368.

[44] Singh, R.K., Shadangi, K.P. Liquid fuel from castor seeds by pyrolysis // Fuel. – 2011. - V.90. – N 7. – P. 2538-2544.

[45] Ji-lu, Z. Bio-oil from fast pyrolysis of rice husk: Yields and related properties and improvement of the pyrolysis system // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. -2007. - V. 80. - N 1. - P. 30-35.

[46] Özbay, N., Apaydin-Varol, E., Burcu Uzun, B., Eren Pütün, A. Characterization of bio-oil obtained from fruit pulp pyrolysis // Energy. – 2008. – V. 33. – N 8. – P. 1233-1240.

[47] Butler, E., Devlin, G., Meier, D., McDonnell, K. A review of recent laboratory research and commercial developments in fast pyrolysis and upgrading // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2011. – V. 15. – N 8. – P. 4171-4186.

[48] Zhang, Y., Hu, G., Brown, R.C. Integrated supply chain design for commodity chemicals production via woody biomass fast pyrolysis and upgrading // Bioresour Technol. -2014. - V. 157. - N - P. 28-36.

[49] Czernik, S., Bridgwater, A.V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil // Energy Fuels. -2004. - V. 18. - N - P. 590-598.

[50] Bridgwater, A.V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading // Biomass and Bioenergy. -2012. - V. 38. - N - P. 68-94.

[51] Oasmaa A, C., P. A guide to physical property characterization of biomass-derived fast pyrolysis liquids. – In: Espoo 2001. Technical Research Centre of Finland, VTT Publication 450 2001. – 65 p. + app. 34 p p.

[52] Тунцев Д.В., Халитов А.З., Грачёв А.Н. Исследование свойств жидкого продукта быстрого пиролиза и его влияния на конструкционные материалы. Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 9. – С. 103-107.

[53] Amutio, M., Lopez, G., Artetxe, M., Elordi, G., Olazar, M., Bilbao, J. Influence of temperature on biomass pyrolysis in a conical spouted bed reactor // Resources, Conservation and Recycling. -2012. -V. 59. -N -P. 23-31.

[54] Idem, R.O., Katikaneni, S.P.R., Bakhshi, N.N. Catalytic conversion of canola oil to fuels and chemicals: Roles of catalyst acidity, basicity and shape selectivity on product distribution // Fuel Processing Technology. -1997. - V. 51. - N 1-2. - P. 101-125.
[55] Pinho, A.d.R., de Almeida, M.B.B., Mendes, F.L., Ximenes, V.L., Casavechia, L.C. Coprocessing raw bio-oil and gasoil in an FCC Unit // Fuel Processing Technology. -2015. - V.131. - N - P. 159-166.

[56] Elliott, D.C. Historical developments in hydroprocessing bio-oils // Energy and Fuels. – 2007. – V. 21. – N 3. – P. 1792-1815.

[57] Elliott, D.C., Baker, E.G., Beckman, D., Solantausta, Y., Tolenhiemo, V., Gevert, S.B., Hörnell, C., Östman, A., Kjellström, B. Technoeconomic assessment of direct biomass liquefaction to transportation fuels // Biomass. – 1990. – V. 22. – N 1-4. – P. 251-269.

[58] Elliott, D.C., Hart, T.R. Catalytic Hydroprocessing of Chemical Models for Bio-oil // Energy & Fuels. – 2009. – V. 23. – N 2. – P. 631-637.

[59] Elliott, D.C., Hart, T.R., Neuenschwander, G.G., Rotness, L.J., Zacher, A.H. Catalytic hydroprocessing of biomass fast pyrolysis bio-oil to produce hydrocarbon products // Environmental Progress and Sustainable Energy. – 2009. – V. 28. – N 3. – P. 441-449.

[60] Elliott, D.C., Beckman, D., Bridgwater, A.V., Diebold, J.P., Gevert, S.B., Solantausta, Y. Developments in direct thermochemical liquefaction of biomass: 1983-1990 // Energy & Fuels. – 1991. – V. 5. – N 3. – P. 399-410.

[61] Xu, X., Zhang, C., Liu, Y., Zhai, Y., Zhang, R. Two-step catalytic hydrodeoxygenation of fast pyrolysis oil to hydrocarbon liquid fuels // Chemosphere. – 2013. – V. 93. – N 4. – P. 652-660.

[62] Furimsky, E. Catalytic hydrodeoxygenation // Appl. Catal., A. – 2000. – V. 199. – N 2. – P. 147–190.

[63] Furimsky, E. Chemistry of Catalytic Hydrodeoxygenation // Catal. Rev. Sci. Eng. – 1983. – V. 25. – N 3. – P. 421-458.

[64] Bredenberg, J.B.s., Huuska, M., Toropainen, P. Hydrogenolysis of differently substituted methoxyphenols // Journal of Catalysis. – 1989. – V. 120. – N 2. – P. 401-408.

[65] Hurff, S.J., Klein, M.T. Reaction pathway analysis of thermal and catalytic lignin fragmentation by use of model compounds // Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals. – 1983. – V. 22. – N 4. – P. 426-430.

[66] Bui, V.N., Toussaint, G., Laurenti, D., Mirodatos, C., Geantet, C. Co-processing of pyrolisis bio oils and gas oil for new generation of bio-fuels: Hydrodeoxygenation of guaïacol and SRGO mixed feed // Catalysis Today. – 2009. – V. 143. – N 1-2. – P. 172-178.

[67] Li, Y.W., Delmon, B. Modelling of hydrotreating catalysis based on the remote control: HYD and HDS // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 1997. – V. 127. – N 1–3. – P. 163-190.

[68] Durand, R., Geneste, P., Moreau, C., Pirat, J.L. Heterogeneous hydrodeoxygenation of ketones and alcohols on sulfided NiO-MoO<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst // Journal of Catalysis. – 1984. – V. 90. – N 1. – P. 147-149.

[69] Laurent, E., Delmon, B. Study of the hydrodeoxygenation of carbonyl, carboxylic and guaiacyl groups over sulfided CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: II. Influence of water, ammonia and hydrogen sulfide // Applied Catalysis A: General. – 1994. – V. 109. – N 1. – P. 97-115.

[70] Zhang, S.P., Yan, Y.J., Ren, Z., Li, T. Study of hydrodeoxygenation of bio-oil from the fast pyrolysis of biomass // Energy Sources. – 2003. – V. 25. – N 1. – P. 57-65.

[71] Wildschut, J., Mahfud, F.H., Venderbosch, R.H., Heeres, H.J. Hydrotreatment of Fast Pyrolysis Oil Using Heterogeneous Noble-Metal Catalysts // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2009. – V. 48. – N 23. – P. 10324-10334.

[72] Bui, V.N., Laurenti, D., Afanasiev, P., Geantet, C. Hydrodeoxygenation of guaiacol with CoMo catalysts. Part I: Promoting effect of cobalt on HDO selectivity and activity // Applied Catalysis B: Environmental. -2011. - V. 101. - N 3-4. - P. 239-245.

[73] Centeno, A., Laurent, E., Delmon, B. Influence of the Support of CoMo Sulfide Catalysts and of the Addition of Potassium and Platinum on the Catalytic Performances for the

Hydrodeoxygenation of Carbonyl, Carboxyl, and Guaiacol-Type Molecules // Journal of Catalysis. - 1995. - V. 154. - N 2. - P. 288-298.

[74] de la Puente, G., Gil, A., Pis, J.J., Grange, P. Effects of Support Surface Chemistry in Hydrodeoxygenation Reactions over CoMo/Activated Carbon Sulfided Catalysts // Langmuir. – 1999. – V. 15. – N 18. – P. 5800-5806.

[75] Elliott, D.C., Neuenschwander, G.G., Hart, T.R., Hu, J., Solana, A.E., Cao, C. Hydrogenation of Bio-oil for Chemicals and Fuels Production. – 2006. – Medium: X p.

[76] Zhao, C., Kou, Y., Lemonidou, A.A., Li, X., Lercher, J.A. Hydrodeoxygenation of bioderived phenols to hydrocarbons using RANEY Ni and Nafion/SiO<sub>2</sub> catalysts // Chemical Communications. -2010. - V.46. - N.3. - P.412-414.

[77] Echeandia, S., Arias, P.L., Barrio, V.L., Pawelec, B., Fierro, J.L.G. Synergy effect in the HDO of phenol over Ni-W catalysts supported on active carbon: Effect of tungsten precursors // Applied Catalysis B: Environmental. -2010. - V. 101. - N 1-2. - P. 1-12.

[78] Ardiyanti, A.R., Khromova, S.A., Venderbosch, R.H., Yakovlev, V.A., Heeres, H.J. Catalytic hydrotreatment of fast-pyrolysis oil using non-sulfided bimetallic Ni-Cu catalysts on a  $\delta$ -Al2<sub>0</sub>3 support // Applied Catalysis B: Environmental. – 2012. – V. 117–118. – N 0. – P. 105-117.

[79] Ayodele, O.B., Abbas, H.F., Daud, W.M.A.W. Catalytic upgrading of oleic acid into biofuel using Mo modified zeolite supported Ni oxalate catalyst functionalized with fluoride ion // Energy Conversion and Management. -2014. - V. 88. - N 0. - P. 1111-1119.

[80] Liu, J., Fan, K., Tian, W., Liu, C., Rong, L. Hydroprocessing of Jatropha oil over NiMoCe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst // International Journal of Hydrogen Energy. – 2012. – V. 37. – N 23. – P. 17731-17737.

[81] Pstrowska, K., Walendziewski, J., Łużny, R., Stolarski, M. Hydroprocessing of rapeseed pyrolysis bio-oil over NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst // Catalysis Today. – 2014. – V. 223. – N – P. 54-65.

[82] Семенова, И.В., Флорианович, Г.М., Хорошилов, А.В. Коррозия и защита от коррозии. – М: ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 336 р.

[83] Mäki-Arvela, P., Kubickova, I., Snåre, M., Eränen, K., Murzin, D.Y. Catalytic Deoxygenation of Fatty Acids and Their Derivatives // Energy & Fuels. – 2007. – V. 21. – N 1. – P. 30-41.

[84] Mäki-Arvela, P., Rozmysłowicz, B., Lestari, S., Simakova, O., Eränen, K., Salmi, T., Murzin, D.Y. Catalytic Deoxygenation of Tall Oil Fatty Acid over Palladium Supported on Mesoporous Carbon // Energy & Fuels. – 2011. – V. 25. – N 7. – P. 2815-2825.

[85] Metaxas, K.C., Papayannakos, N.G. Studying the internal mass transfer phenomena inside a  $Ni/Al_2O_3$  catalyst for benzene hydrogenation // Chemical Engineering Journal. – 2008. – V. 140. – N 1–3. – P. 352-357.

[86] Savva, P.G., Goundani, K., Vakros, J., Bourikas, K., Fountzoula, C., Vattis, D., Lycourghiotis, A., Kordulis, C. Benzene hydrogenation over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by conventional and sol–gel techniques // Applied Catalysis B: Environmental. – 2008. – V. 79. – N 3. – P. 199-207.

[87] Gharpurey, M.K., Emmett, P.H. Study of the hydrogenation of ethylene over homogenized copper—nickel alloy films // The Journal of Physical Chemistry. – 1961. – V. 65. – N 7. – P. 1182-1184.

[88] Kang, M., Song, M.W., Kim, T.W., Kim, K.L.  $\gamma$ -Alumina supported Cu-Ni bimetallic catalysts: Characterization and selective hydrogenation of 1,3-butadiene // The Canadian Journal of Chemical Engineering. – 2002. – V. 80. – N 1. – P. 63-70.

[89] Snåre, M., Kubičková, I., Mäki-Arvela, P., Eränen, K., Murzin, D.Y. Heterogeneous Catalytic Deoxygenation of Stearic Acid for Production of Biodiesel // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2006. – V. 45. – N 16. – P. 5708-5715.

[90] Sankaranarayanan, T.M., Berenguer, A., Ochoa-Hernández, C., Moreno, I., Jana, P., Coronado, J.M., Serrano, D.P., Pizarro, P. Hydrodeoxygenation of anisole as bio-oil model

compound over supported Ni and Co catalysts: Effect of metal and support properties // Catalysis Today. – 2015. – V. 243. – N – P. 163-172.

[91] Zhao, C., Kasakov, S., He, J., Lercher, J.A. Comparison of kinetics, activity and stability of Ni/HZSM-5 and Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.HZSM-5 for phenol hydrodeoxygenation // Journal of Catalysis. -2012. - V. 296. - N - P. 12-23.

[92] Du, X., Kong, X., Chen, L. Influence of binder on catalytic performance of Ni/HZSM-5 for hydrodeoxygenation of cyclohexanone // Catalysis Communications. -2014. -V. 45. -N -P. 109-113.

[93] Peng, B., Yao, Y., Zhao, C., Lercher, J.A. Towards Quantitative Conversion of Microalgae Oil to Diesel-Range Alkanes with Bifunctional Catalysts // Angewandte Chemie International Edition. – 2012. – V. 51. – N 9. – P. 2072-2075.

[94] Peng, B., Yuan, X., Zhao, C., Lercher, J.A. Stabilizing Catalytic Pathways via Redundancy: Selective Reduction of Microalgae Oil to Alkanes // Journal of the American Chemical Society. – 2012. – V. 134. – N 22. – P. 9400-9405.

[95] Song, W., Zhao, C., Lercher, J.A. Importance of Size and Distribution of Ni Nanoparticles for the Hydrodeoxygenation of Microalgae Oil // Chemistry – A European Journal. – 2013. – V. 19. – N 30. – P. 9833-9842.

[96] Dundich, V.O., Khromova, S.A., Ermakov, D.Y., Lebedev, M.Y., Novopashina, V.M., Sister, V.G., Yakimchuk, A.I., Yakovlev, V.A. Nickel catalysts for the hydrodeoxygenation of biodiesel // Kinetics and Catalysis. – 2010. – V. 51. – N 5. – P. 704-709.

[97] Peng, B., Zhao, C., Kasakov, S., Foraita, S., Lercher, J.A. Manipulating catalytic pathways: Deoxygenation of palmitic acid on multifunctional catalysts // Chemistry - A European Journal. – 2013. – V. 19. – N 15. – P. 4732-4741.

[98] Zuo, H., Liu, Q., Wang, T., Ma, L., Zhang, Q., Zhang, Q. Hydrodeoxygenation of Methyl Palmitate over Supported Ni Catalysts for Diesel-like Fuel Production // Energy & Fuels. – 2012. – V. 26. – N 6. – P. 3747-3755.

[99] Liu, Q., Zuo, H., Zhang, Q., Wang, T., Ma, L. Hydrodeoxygenation of palm oil to hydrocarbon fuels over Ni/SAPO-11 catalysts // Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis. – 2014. – V. 35. – N 5. – P. 748-756.

[100] Zhang, X., Zhang, Q., Chen, L., Xu, Y., Wang, T., Ma, L. Effect of calcination temperature of  $Ni/SiO_2.ZrO_2$  catalyst on its hydrodeoxygenation of guaiacol // Chinese Journal of Catalysis. – 2014. – V. 35. – N 3. – P. 302-309.

[101] Yang, Y., Ochoa-Hernández, C., de la Peña O'Shea, V.A., Pizarro, P., Coronado, J.M., Serrano, D.P. Effect of metal–support interaction on the selective hydrodeoxygenation of anisole to aromatics over Ni-based catalysts // Applied Catalysis B: Environmental. -2014. -V. 145. -N 0. -P. 91-100.

[102] Onyestyák, G., Harnos, S., Szegedi, Á., Kalló, D. Sunflower oil to green diesel over Raney-type Ni-catalyst // Fuel. – 2012. – V. 102. – N – P. 282-288.

[103] Anderson, J.R. Structure of Metallic Catalysts. – Academic Press Inc, 1975. – 468 p.

[104] Ротштейн, В.П. Диаграммы состояния двойных металлических сплавов: методические указания для студентов ФТП – Томск : ТГПУ: ГОУ ВПО Томский государственный педагогический университет 2009. – 72 р.

[105] van der Plank, P., Sachtler, W.M.H. Surface composition of equilibrated copper-nickel alloy films // Journal of Catalysis. – 1967. – V. 7. – N 3. – P. 300-303.

[106] Gijzeman, O.L.J., Mesters, C.M.A.M., Labohm, P., Geus, J.W. Adsorption and decomposition of CO ON Cu, Ni and Cu-Ni single crystals // Journal of Molecular Catalysis. – 1984. – V. 25. – N 1. – P. 193-206.

[107] Cadenhead, D.A., Wagner, N.J. The surface composition of reduced-oxide copper-nickel alloys // Journal of Catalysis. – 1972. – V. 27. – N 3. – P. 475-477.

[108] Chapter 4 Surface composition of alloys // Studies in Surface Science and Catalysis / Ed. Ponec Vladimir and C. Bond Geoffrey. - Elsevier, 1995. - P. 175-218.

[109] Toolenaar, F.J.C.M., Stoop, F., Ponec, V. On electronic and geometric effects of alloying: An infrared spectroscopic investigation of the adsorption of carbon monoxide on platinum-copper alloys // Journal of Catalysis. – 1983. – V. 82. – N 1. – P. 1-12.

[110] Toolenaar, F.J.C.M., Ponec, V. Ligand effects in catalysis by alloys // Journal of Catalysis. - 1983. - V. 83. - N 1. - P. 251-252.

[111] Sinfelt, J.H., Carter, J.L., Yates, D.J.C. Catalytic hydrogenolysis and dehydrogenation over copper-nickel alloys // Journal of Catalysis. – 1972. – V. 24. – N 2. – P. 283-296.

[112] Burton, J.J., Hyman, E. Surface segregation in alloys: Agreement between a quantitative model and experimental data for ethane hydrogenolysis over copper-nickel alloys // Journal of Catalysis. -1975. - V. 37. - N 1. - P. 114-119.

[113] Bykova, M.V., Ermakov, D.Y., Kaichev, V.V., Bulavchenko, O.A., Saraev, A.A., Lebedev, M.Y., Yakovlev, V.A. Ni-based sol-gel catalysts as promising systems for crude biooil upgrading: Guaiacol hydrodeoxygenation study // Applied Catalysis B: Environmental. – 2012. - V. 113-114. - N - P. 296-307.

[114] Reddy Kannapu, H.P., Mullen, C.A., Elkasabi, Y., Boateng, A.A. Catalytic transfer hydrogenation for stabilization of bio-oil oxygenates: Reduction of p-cresol and furfural over bimetallic Ni–Cu catalysts using isopropanol // Fuel Processing Technology. – 2015. – V. 137. – N – P. 220-228.

[115] Bunch, A.Y., Wang, X., Ozkan, U.S. Adsorption characteristics of reduced Mo and Ni–Mo catalysts in the hydrodeoxygenation of benzofuran // Applied Catalysis A: General. – 2008. – V. 346. – N 1-2. – P. 96-103.

[116] Kimura, T., Imai, H., Li, X., Sakashita, K., Asaoka, S., Al-Khattaf, S. Hydroconversion of Triglycerides to Hydrocarbons Over  $Mo-Ni/\gamma-Al_2O_3$  Catalyst Under Low Hydrogen Pressure // Catalysis Letters. -2013. - V. 143. - N 11. - P. 1175-1181.

[117] Tsurov, M.A., Afanasiev, P.V., Lunin, V.V. Composition and catalytic properties of products from the reduction of NiMoO<sub>4</sub>// Applied Catalysis A: General. -1993. - V. 105. - N 2. - P. 205-221.

[118] Gangler, J.J. Some Physical Properties of Eight Refractory Oxides and Carbides // Journal of the American Ceramic Society. – 1950. – V. 33. – N 12. – P. 367-374.

[119] Sinfelt, J.H., Yates, D.J.C. Effect of Carbiding on the Hydrogenolysis Activity of Molybdenum // Nature Phys. Sci. – 1971. – V. 229. – N 1. – P. 27-28.

[120] Han, J., Duan, J., Chen, P., Lou, H., Zheng, X., Hong, H. Nanostructured molybdenum carbides supported on carbon nanotubes as efficient catalysts for one-step hydrodeoxygenation and isomerization of vegetable oils // Green Chemistry. -2011. - V. 13. - N. 9. - P. 2561-2568.

[121] York, A.P.E., Pham-Huu, C., Del Gallo, P., Ledoux, M.J. Molybdenum oxycarbide hydrocarbon isomerization catalysts: cleaner fuels for the future // Catalysis Today. -1997. - V. 35. - N 1-2. - P. 51-57.

[122] Mo, T., Xu, J., Yang, Y., Li, Y. Effect of carburization protocols on molybdenum carbide synthesis and study on its performance in CO hydrogenation // Catalysis Today. – V. – N – P.

[123] Aoki, Y., Tominaga, H., Nagai, M. Hydrogenation of CO on molybdenum and cobalt molybdenum carbide catalysts—Mass and infrared spectroscopy studies // Catalysis Today. – 2013. - V. 215. - N - P. 169-175.

[124] Choi, J.-S., Bugli, G., Djéga-Mariadassou, G. Influence of the Degree of Carburization on the Density of Sites and Hydrogenating Activity of Molybdenum Carbides // Journal of Catalysis. -2000. - V. 193. - N 2. - P. 238-247.

[125] Hwu, H.H., Chen, J.G. Surface Chemistry of Transition Metal Carbides // Chemical Reviews. – 2005. – V. 105. – N 1. – P. 185-212.

[126] Liu, P., Rodriguez, J. Catalytic Properties of Molybdenum Carbide, Nitride and Phosphide: A Theoretical Study // Catalysis Letters. – 2003. – V. 91. – N 3-4. – P. 247-252.

[127] Medford, A.J., Vojvodic, A., Studt, F., Abild-Pedersen, F., Nørskov, J.K. Elementary steps of syngas reactions on  $Mo_2C(001)$ : Adsorption thermochemistry and bond dissociation // Journal of Catalysis. – 2012. – V. 290. – N – P. 108-117.

[128] Xiang, M., Li, D., Li, W., Zhong, B., Sun, Y. Performances of mixed alcohols synthesis over potassium promoted molybdenum carbides // Fuel. – 2006. – V. 85. – N 17–18. – P. 2662-2665.

[129] Medeiros, F.F.P., da Silva, A.G.P., de Souza, C.P. Synthesis of niobium carbide at low temperature and its use in hardmetal // Powder Technology. – 2002. – V. 126. – N 2. – P. 155-160.

[130] Furimsky, E. Metal carbides and nitrides as potential catalysts for hydroprocessing // Applied Catalysis A: General. – 2003. – V. 240. – N 1–2. – P. 1-28.

[131] Dolce, G.M., Savage, P.E., Thompson, L.T. Hydrotreatment Activities of Supported Molybdenum Nitrides and Carbides // Energy & Fuels. – 1997. – V. 11. – N 3. – P. 668-675.

[132] Ramanathan, S., Oyama, S.T. New Catalysts for Hydroprocessing: Transition Metal Carbides and Nitrides // The Journal of Physical Chemistry. – 1995. – V. 99. – N 44. – P. 16365-16372.

[133] Zhang, W., Zhang, Y., Zhao, L., Wei, W. Catalytic Activities of NiMo Carbide Supported on SiO<sub>2</sub> for the Hydrodeoxygenation of Ethyl Benzoate, Acetone, and Acetaldehyde // Energy & Fuels. -2010. - V. 24. - N 3. - P. 2052-2059.

[134] Sousa, L.A., Zotin, J.L., Teixeira da Silva, V. Hydrotreatment of sunflower oil using supported molybdenum carbide // Applied Catalysis A: General. – 2012. – V. 449. – N 0. – P. 105-111.

[135] Da Costa, P., Manoli, J.-M., Potvin, C., Djéga-Mariadassou, G. Deep HDS on doped molybdenum carbides: From probe molecules to real feedstocks // Catalysis Today. – 2005. – V. 107–108. – N 0. – P. 520-530.

[136] Shi, C., Zhang, A., Li, X., Zhang, S., Zhu, A., Ma, Y., Au, C. Ni-modified Mo<sub>2</sub>C catalysts for methane dry reforming // Applied Catalysis A: General. – 2012. – V. 431–432. – N – P. 164-170.

[137] Zhang, A., Zhu, A., Chen, B., Zhang, S., Au, C., Shi, C. In-situ synthesis of nickel modified molybdenum carbide catalyst for dry reforming of methane // Catalysis Communications. – 2011. – V. 12. – N 9. – P. 803-807.

[138] Zhao, L., Fang, K., Jiang, D., Li, D., Sun, Y. Sol-gel derived Ni–Mo bimetallic carbide catalysts and their performance for CO hydrogenation // Catalysis Today. – 2010. – V. 158. – N 3–4. – P. 490-495.

[139] Kelly, T.G., Chen, J.G. Controlling C-O, C-C and C-H bond scission for deoxygenation, reforming, and dehydrogenation of ethanol using metal-modified molybdenum carbide surfaces // Green Chemistry. -2014. -V. 16. -N 2. -P. 777-784.

[140] Yu, W., Salciccioli, M., Xiong, K., Barteau, M.A., Vlachos, D.G., Chen, J.G. Theoretical and Experimental Studies of C–C versus C–O Bond Scission of Ethylene Glycol Reaction Pathways via Metal-Modified Molybdenum Carbides // ACS Catalysis. – 2014. – V. 4. – N 5. – P. 1409-1418.

[141] Lee, C.-L., Ollis, D.F. Catalytic hydrodeoxygenation of benzofuran and o-ethylphenol // Journal of Catalysis. -1984. - V. 87. - N 2. - P. 325-331.

[142] Şenol, O.İ., Viljava, T.R., Krause, A.O.I. Hydrodeoxygenation of methyl esters on sulphided NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts // Catalysis Today. – 2005. – V. 100. – N 3–4. – P. 331-335.

[143] Bunch, A.Y., Wang, X., Ozkan, U.S. Hydrodeoxygenation of benzofuran over sulfided and reduced Ni–Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Effect of H2<sub>8</sub> // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2007. – V. 270. – N 1–2. – P. 264-272.

[144] Satterfield, C.N., Yang, S.H. Simultaneous hydrodenitrogenation and hydrodeoxygenation of model compounds in a trickle bed reactor // Journal of Catalysis. – 1983. – V. 81. – N 2. – P. 335-346.

[145] Lee, C.-L., Ollis, D.F. Interactions between catalytic hydrodeoxygenation of benzofuran and hydrodesulfurization of dibenzothiophene // Journal of Catalysis. – 1984. – V. 87. – N 2. – P. 332-338.

[146] Odebunmi, E.O., Ollis, D.F. Catalytic hydrodeoxygenation // Journal of Catalysis. – 1983. – V. 80. – N 1. – P. 65-75.

[147] Odebunmi, E.O., Ollis, D.F. Catalytic hydrodeoxygenation // Journal of Catalysis. – 1983. – V. 80. – N 1. – P. 76-89.

[148] Badawi, M., Cristol, S., Paul, J.-F., Payen, E. DFT study of furan adsorption over stable molybdenum sulfide catalyst under HDO conditions // Comptes Rendus Chimie. – 2009. – V. 12. – N 6–7. – P. 754-761.

[149] Bui, V.N., Laurenti, D., Delichère, P., Geantet, C. Hydrodeoxygenation of guaiacol. Part II: Support effect for CoMoS catalysts on HDO activity and selectivity // Applied Catalysis B: Environmental. – 2011. – V. 101. – N 3-4. – P. 246-255.

[150] Loricera, C.V., Pawelec, B., Infantes-Molina, A., Álvarez-Galván, M.C., Huirache-Acuña, R., Nava, R., Fierro, J.L.G. Hydrogenolysis of anisole over mesoporous sulfided CoMoW/SBA-15(16) catalysts // Catalysis Today. – 2011. – V. 172. – N 1. – P. 103-110.

[151] Popov, A., Kondratieva, E., Mariey, L., Goupil, J.M., El Fallah, J., Gilson, J.-P., Travert, A., Maugé, F. Bio-oil hydrodeoxygenation: Adsorption of phenolic compounds on sulfided (Co)Mo catalysts // Journal of Catalysis. – 2013. – V. 297. – N – P. 176-186.

[152] Dupont, C., Lemeur, R., Daudin, A., Raybaud, P. Hydrodeoxygenation pathways catalyzed by MoS<sub>2</sub> and NiMoS active phases: A DFT study // Journal of Catalysis. – 2011. – V. 279. – N 2. – P. 276-286.

[153] Brillouet, S., Baltag, E., Brunet, S., Richard, F. Deoxygenation of decanoic acid and its main intermediates over unpromoted and promoted sulfided catalysts // Applied Catalysis B: Environmental. – 2014. – V. 148–149. – N 0. – P. 201-211.

[154] Romero, Y., Richard, F., Brunet, S. Hydrodeoxygenation of 2-ethylphenol as a model compound of bio-crude over sulfided Mo-based catalysts: Promoting effect and reaction mechanism // Appl. Catal. B: Env. – 2010. – V. 98. – N 3-4. – P. 213-223.

[155] Benfield, R.E. Mean coordination numbers and the non-metal-metal transition in clusters // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. – 1992. – V. 88. – N 8. – P. 1107-1110.

[156] Zhang, X., Wang, T., Ma, L., Zhang, Q., Huang, X., Yu, Y. Production of cyclohexane from lignin degradation compounds over  $Ni/ZrO_2$ -SiO<sub>2</sub> catalysts // Applied Energy. – 2013. – V. 112. – N – P. 533-538.

[157] Rana, M.S., Srinivas, B.N., Maity, S.K., Murali Dhar, G., Prasada Rao, T.S.R. Origin of Cracking Functionality of Sulfided (Ni) CoMo/SiO2\_ZrO2 Catalysts // Journal of Catalysis. – 2000. – V. 195. – N 1. – P. 31-37.

[158] Xinghua, Z., Tiejun, W., Longlong, M., Chuangzhi, W. Aqueous-phase catalytic process for production of pentane from furfural over nickel-based catalysts // Fuel. – 2010. – V. 89. – N 10. – P. 2697-2702.

[159] Long, J., Shu, S., Wu, Q., Yuan, Z., Wang, T., Xu, Y., Zhang, X., Zhang, Q., Ma, L. Selective cyclohexanol production from the renewable lignin derived phenolic chemicals catalyzed by Ni/MgO // Energy Conversion and Management. – 2015. – V. 105. – N – P. 570-577.

[160] Clayden, J., Greeves, N., Warren, S.G. Organic chemistry. – Oxford; New YorK: Oxford University Press, 2012. – p.

[161] Nimmanwudipong, T., Runnebaum, R.C., Block, D.E., Gates, B.C. Catalytic conversion of guaiacol catalyzed by platinum supported on alumina: Reaction network including hydrodeoxygenation reactions // Energy and Fuels. -2011. - V. 25. - N 8. - P. 3417-3427.

[162] Escalona, N., Aranzaez, W., Leiva, K., Martínez, N., Pecchi, G. Ni nanoparticles prepared from Ce substituted LaNiO<sub>3</sub> for the guaiacol conversion // Applied Catalysis A: General. -2014. -V. 481. -N -P. 1-10.

[163] Stux, A.M., Laberty-Robert, C., Swider-Lyons, K.E. Pechini synthesis and characterization of molybdenum carbide and nickel molybdenum carbide // Journal of Solid State Chemistry. – 2008. – V. 181. – N 10. – P. 2741-2747.

[164] Scofield, J.H. Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 1976. – V. 8. – N 2. – P. 129-137. [165] Shirley, D.A. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold // Physical Review B. – 1972. – V. 5. – N 12. – P. 4709-4714.

[166] Fairley N. http://www.casaxps.com © Casa software Ltd. – 2005. – V. – N. –P.

[167] Satterfield, C.H. Heterogeneous Catalysis in Practice. - M: Mir, - 169 p.

[168] Clause, O., Bonneviot, L., Che, M. Effect of the preparation method on the thermal stability of silica-supported nickel oxide as studied by EXAFS and TPR techniques // Journal of Catalysis. -1992. - V. 138. - N 1. - P. 195-205.

[169] Robertson, S.D., McNicol, B.D., De Baas, J.H., Kloet, S.C., Jenkins, J.W. Determination of reducibility and identification of alloying in copper-nickel-on-silica catalysts by temperature-programmed reduction // Journal of Catalysis. -1975. - V. 37. - N 3. - P. 424-431.

[170] Yamín, L., Cangiano, M., Santillán, M., González, J. Estudio de la estabilidad termodinámica de la aleación Cobre-Níquel 1:1 // Anales XXVI Congreso Argentino de Química, 2006.

[171] Ermakova, M.A., Ermakov, D.Y. High-loaded nickel–silica catalysts for hydrogenation, prepared by sol–gel // Applied Catalysis A: General. – 2003. – V. 245. – N 2. – P. 277-288.

[172] Lázaro, M.J., Echegoyen, Y., Suelves, I., Palacios, J.M., Moliner, R. Decomposition of methane over Ni-SiO<sub>2</sub> and Ni-Cu-SiO<sub>2</sub> catalysts: Effect of catalyst preparation method // Applied Catalysis A: General. -2007. - V.329. - N - P.22-29.

[173] Guimon, C. Acetylene hydrogenation over Ni–Si–Al mixed oxides prepared by sol–gel technique // Applied Catalysis A: General. – 2003. – V. 251. – N 1. – P. 199-214.

[174] Cangiano, M.d.I.A., Ojeda, M.W., Carreras, A.C., González, J.A., Ruiz, M.d.C. A study of the composition and microstructure of nanodispersed Cu–Ni alloys obtained by different routes from copper and nickel oxides // Materials Characterization. – 2010. – V. 61. – N 11. – P. 1135-1146.

[175] McIntyre, N.S., Cook, M.G. X-ray photoelectron studies on some oxides and hydroxides of cobalt, nickel, and copper // Analytical Chemistry. – 1975. – V. 47. – N 13. – P. 2208-2213.

[176] Otamiri, J.C., Andersson, S.L.T., Andersson, A. Ammoxidation of toluene by  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  and copper oxides: Activity and XPS studies // Applied Catalysis. – 1990. – V. 65. – N 1. – P. 159-174.

[177] Wöllner, A., Lange, F., Schmelz, H., Knözinger, H. Characterization of mixed coppermanganese oxides supported on titania catalysts for selective oxidation of ammonia // Applied Catalysis A: General. – 1993. – V. 94. – N 2. – P. 181-203.

[178] Batista, J., Pintar, A., Mandrino, D., Jenko, M., Martin, V. XPS and TPR examinations of  $\gamma$ -alumina-supported Pd-Cu catalysts // Applied Catalysis A: General. – 2001. – V. 206. – N 1. – P. 113-124.

[179] Strohmeier, B.R., Levden, D.E., Field, R.S., Hercules, D.M. Surface spectroscopic characterization of  $CuAl_2O_3$  catalysts // Journal of Catalysis. – 1985. – V. 94. – N 2. – P. 514-530.

[180] Richter, M., Fait, M.J.G., Eckelt, R., Schneider, M., Radnik, J., Heidemann, D., Fricke, R. Gas-phase carbonylation of methanol to dimethyl carbonate on chloride-free Cu-precipitated zeolite Y at normal pressure // Journal of Catalysis. – 2007. – V. 245. – N 1. – P. 11-24.

[181] Bukhtiyarov, V.I., Kaichev, V.V., Prosvirin, I.P. X-ray photoelectron spectroscopy as a tool for in-situ study of the mechanisms of heterogeneous catalytic reactions // Topics in Catalysis. -2005. - V. 32. - N 1-2. - P. 3-15.

[182] Poulston, S., Parlett, P.M., Stone, P., Bowker, M. Surface Oxidation and Reduction of CuO and Cu<sub>2</sub>O Studied Using XPS and XAES // Surface and Interface Analysis. – 1996. – V. 24. – N 12. – P. 811-820.

[183] Moretti, G. Auger parameter and wagner plot in the characterization of chemical states: initial and final state effects // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. -1995. -V. 76. -N 0. -P. 365-370.

[184] Bukhtiyarova, G.A., Bukhtiyarov, V.I., Sakaeva, N.S., Kaichev, V.V., Zolotovskii, B.P. XPS study of the silica-supported Fe-containing catalysts for deep or partial  $H_2S$  oxidation // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2000. – V. 158. – N 1. – P. 251-255.

[185] Khassin, A.A., Yurieva, T.M., Demeshkina, M.P., Kustova, G.N., Itenberg, I.S., Kaichev, V.V., Plyasova, L.M., Anufrienko, V.F., Molina, I.Y., Larina, T.V., Baronskaya, N.A., Parmon, V.N. Characterization of the nickel-amesite-chlorite-vermiculite system. Part I. Silicon binding in Ni-Mg-Al phylloaluminosilicates // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2003. – V. 5. – N 18. – P. 4025-4031.

[186] O'Hare, L.-A., Parbhoo, B., Leadley, S.R. Development of a methodology for XPS curvefitting of the Si2*p* core level of siloxane materials // Surface and Interface Analysis. -2004. - V.36. - N 10. - P. 1427-1434.

[187] Mendialdua, J., Casanova, R., Rueda, F., Rodríguez, A., Quiñones, J., Alarcón, L., Escalante, E., Hoffmann, P., Taebi, I., Jalowiecki, L. X-ray photoelectron spectroscopy studies of laterite standard reference material // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2005. – V. 228. – N 1–2. – P. 151-162.

[188] Li, C.P., Proctor, A., Hercules, D.M. Curve Fitting Analysis of ESCA Ni2p Spectra of Nickel-Oxygen Compounds and Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts // Appl. Spectrosc. – 1984. – V. 38. – N – P. 880-886.

[189] Kosova, N.V., Devyatkina, E.T., Kaichev, V.V. Mixed layered Ni–Mn–Co hydroxides: Crystal structure, electronic state of ions, and thermal decomposition // Journal of Power Sources. -2007. - V. 174. - N 2. - P. 735-740.

[190] Williams, F.L., Nason, D. Binary alloy surface compositions from bulk alloy thermodynamic data // Surface Science. -1974. - V. 45. - N 2. - P. 377-408.

[191] Somorjai G.A., L.Y. Introduction to Surface Chemistry and Catalysis. – A Wiley: Interscience Publication John Wiley & Sons, inc, , 1994. – p.

[192] Sakurai, T., Hashizume, T., Kobayashi, A., Sakai, A., Hyodo, S., Kuk, Y., Pickering, H. Surface segregation of Ni-Cu binary alloys studied by an atom-probe // Physical Review B. – 1986. – V. 34. – N 12. – P. 8379-8390.

[193] Choi, Y.H., Lee, W.Y. Effect of second metals and Cu content on catalyst performance of Ni–Cu/SiO<sub>2</sub> in the hydrodechlorination of 1,1,2-trichloroethane into vinyl chloride monomer // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. -2001. - V. 174. - N 1-2. - P. 193-204.

[194] Massoth, F.E., Politzer, P., Concha, M.C., Murray, J.S., Jakowski, J., Simons, J. Catalytic Hydrodeoxygenation of Methyl-Substituted Phenols: Correlations of Kinetic Parameters with Molecular Properties // The Journal of Physical Chemistry B. – 2006. – V. 110. – N 29. – P. 14283-14291.

[195] Gevert, B.S., Eriksson, M., Eriksson, P., Massoth, F.E. Direct hydrodeoxygenation and hydrogenation of 2,6- and 3,5-dimethylphenol over sulphided CoMo catalyst // Appl. Catal. A. – 1994. – V. 117. – N 2. – P. 151-162.

[196] Gevert, B.S., Otterstedt, J.E., Massoth, F.E. Kinetics of the HDO of methyl-substituted phenols // Applied Catalysis. – 1987. – V. 31. – N 1. – P. 119-131.

[197] Huang, T.-J., Jhao, S.-Y. Ni-Cu/samaria-doped ceria catalysts for steam reforming of methane in the presence of carbon dioxide // Applied Catalysis A: General. – 2006. – V. 302. – N 2. – P. 325-332.

[198] Beelen, J.M., Ponec, V., Sachtler, W.M.H. Reactions of cyclopropane on nickel and nickel-copper alloys // Journal of Catalysis. – 1973. – V. 28. – N 3. – P. 376-380.

[199] Campbell, J.S., Emmett, P.H. The catalytic hydrogenation of ethylene on nickel-copper and nickel-gold alloys // Journal of Catalysis. – 1967. – V. 7. – N 3. – P. 252-262.

[200] Wang, Y., Gao, T. Alloy Formation and Strength of Ni-Cu Interaction in Ni-Cu/ZnO Catalysts // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 2000. – V. 70. – N 1. – P. 91-96.

[201] Lang, N.D., Ehrenreich, H. Itinerant-Electron Theory of Pressure Effects on Ferromagnetic Transition Temperatures: Ni and Ni-Cu Alloys // Physical Review. – 1968. – V. 168. – N 2. – P. 605-622.

[202] Gandarias, I., Requies, J., Arias, P.L., Armbruster, U., Martin, A. Liquid-phase glycerol hydrogenolysis by formic acid over  $Ni-Cu/Al_2O_3$  catalysts // Journal of Catalysis. – 2012. – V. 290. – N - P. 79-89.

[203] Cadenhead, D.A. The microcatalytic hydrogenation of benzene over groups VIII and Ib metals and alloys // Journal of Physical Chemistry. – 1966. – V. 70. – N 11. – P. 3558-3566.

[204] Hall, W.K., Emmett, P.H. The hydrogenation of benzene over copper-nickel alloys // Journal of Physical Chemistry. -1958. - V. 62. - N.7. - P. 816-821.

[205] Xu, Y., Wang, T., Ma, L., Zhang, Q., Wang, L. Upgrading of liquid fuel from the vacuum pyrolysis of biomass over the Mo–Ni/ $\gamma$ -Al2<sub>O</sub>3 catalysts // Biomass and Bioenergy. – 2009. – V. 33. – N 8. – P. 1030-1036.

[206] Mentus, S., Tomić-Tucaković, B., Majstorović, D., Dimitrijević, R. Gel-combustion synthesis of NiO–MoO<sub>3</sub> mixtures and their reduction to Ni–Mo alloys // Materials Chemistry and Physics. -2008. - V. 112. - N 1. - P. 254-261.

[207] Court, J., Damon, J.P., Masson, J., Wierzchowski, P. Hydrogenation of Glucose with Bimetallic Catalysts (NiM) of Raney Type // Studies in Surface Science and Catalysis / Ed. J. Barrault C. Bouchoule D. Duprez C. Montassier M. Guisnet and G. Pérot. - Elsevier, 1988. - P. 189-196.

[208] Duan, Y., Wu, Y., Zhang, Q., Ding, R., Chen, Y., Liu, J., Yang, M. Towards conversion of octanoic acid to liquid hydrocarbon via hydrodeoxygenation over Mo promoter nickel-based catalyst // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2015. – V. 398. – N – P. 72-78.

[209] Vagin, A.I., Burmistrova, N.V., Erofeev, V.I. Reduction kinetics of NiO-MoO<sub>3</sub> catalysts // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 1985. – V. 28. – N 1. – P. 47-52.

[210] Madeira, L.M., Portela, M.F., Mazzocchia, C., Kaddouri, A., Anouchinsky, R. Reducibility of undoped and Cs-doped  $\alpha$ -NiMoO<sub>4</sub> catalysts: Kinetic effects in the oxidative dehydrogenation of n-butane // Catalysis Today. – 1998. – V. 40. – N 2–3. – P. 229-243.

[211] Kipnis, M.A., Agievskij, D.A. Phase composition of NiMoO<sub>4</sub> reduction products // Kinetika i Kataliz. – 1981. – V. 22. – N 6. – P. 1567-1573.

[212] Rodriguez, J.A., Chaturvedi, S., Hanson, J.C., Brito, J.L. Reaction of  $H_2$  and  $H_2S$  with CoMoO<sub>4</sub> and NiMoO<sub>4</sub>: TPR, XANES, Time-Resolved XRD, and Molecular-Orbital Studies // The Journal of Physical Chemistry B. – 1999. – V. 103. – N 5. – P. 770-781.

[213] Brito, J., Laine, J., Pratt, K. Temperature-programmed reduction of Ni-Mo oxides // Journal of Materials Science. – 1989. – V. 24. – N 2. – P. 425-431.

[214] Sanders, J.V., Pratt, K.C. The relationship of structure and activity of NiMo sulfides to composition of the precursor oxides // Journal of Catalysis. -1981. - V. 67. - N 2. - P. 331-347.

[215] Brito, J., Barbosa, A.L., Albornoz, A., Severino, F., Laine, J. Nickel molybdate as precursor of HDS catalysts: Effect of phase composition // Catalysis Letters. – 1994. – V. 26. – N 3-4. – P. 329-337.

[216] McCarroll, W.H., Katz, L., Ward, R. Some Ternary Oxides of Tetravalent Molybdenum1,2 // Journal of the American Chemical Society. – 1957. – V. 79. – N 20. – P. 5410-5414.

[217] Зеликман, А.Н. Молибден. – Москва: Металлургия, 1970. – 440 р.

[218] Rodriguez, J., Kim, J., Hanson, J., Brito, J. Reduction of CoMoO<sub>4</sub> and NiMoO<sub>4</sub> in situ Time-Resolved XRD Studies // Catalysis Letters. – 2002. – V. 82. – N 1-2. – P. 103-109.

[219] Alders, D., Voogt, F.C., Hibma, T., Sawatzky, G.A. Nonlocal screening effects in 2*p* x-ray photoemission spectroscopy of NiO (100) // Physical Review B. – 1996. – V. 54. – N 11. – P. 7716-7719.

[220] Shalvoy, R.B., Reucroft, P.J., Davis, B.H. Characterization of coprecipitated nickel on silica methanation catalysts by X-ray photoelectron spectroscopy // Journal of Catalysis. – 1979. – V. 56. – N 3. – P. 336-348.

[221] van Veenendaal, M.A., Sawatzky, G.A. Nonlocal screening effects in 2p x-ray photoemission spectroscopy core-level line shapes of transition metal compounds // Physical Review Letters. – 1993. – V. 70. – N 16. – P. 2459-2462.

[222] Lorenz, P., Finster, J., Wendt, G., Salyn, J.V., Žumadilov, E.K., Nefedov, V.I. Esca investigations of some NiO/SiO<sub>2</sub> and NiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 1979. – V. 16. – N 3. – P. 267-276.

[223] Occelli, M.L., Psaras, D., Suib, S.L., Stencel, J.M. Metal contaminant effects on the properties of a silica-rich fluid cracking catalyst // Applied Catalysis. – 1986. – V. 28. – N – P. 143-160.

[224] Dube, C.E., Workie, B., Kounaves, S.P., Robbat Jr, A., Levant Aksu, M., Davies, G. Electrodeposition of metal alloy and mixed oxide films using a single-precursor tetranuclear copper-nickel complex // Journal of the Electrochemical Society. – 1995. – V. 142. – N 10. – P. 3357-3365.

[225] Carley, A.F., Jackson, S.D., O'Shea, J.N., Roberts, M.W. The formation and characterisation of  $Ni^{3+}$  – an X-ray photoelectron spectroscopic investigation of potassium-doped Ni(110)–O // Surface Science. – 1999. – V. 440. – N 3. – P. L868-L874.

[226] DeCanio, S.J., Cataldo, M.C., DeCanio, E.C., Storm, D.A. Evidence from XPS for the stabilization of high-valent molybdenum by addition of potassium in  $MoAl_2O_3$  catalysts // Journal of Catalysis. – 1989. – V. 119. – N 1. – P. 256-260.

[227] Galtayries, A., Wisniewski, S., Grimblot, J. Formation of thin oxide and sulphide films on polycrystalline molybdenum foils: characterization by XPS and surface potential variations // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. -1997. -V. 87. -N 1. -P. 31-44.

[228] Olsson, C.O.A., Mathieu, H.J., Landolt, D. Angle-resolved XPS analysis of molybdenum and tungsten in passive films on stainless steel PVD alloys // Surface and Interface Analysis. -2002. - V. 34. - N 1. - P. 130-134.

[229] Bianchi, C.L., Cattania, M.G., Villa, P. XPS characterization of Ni and Mo oxides before and after "in situ" treatments // Applied Surface Science. -1993. -V. 70–71, Part 1. -N – P. 211-216.

[230] Óvári, L., Kiss, J., Farkas, A.P., Solymosi, F. Surface and Subsurface Oxidation of Mo<sub>2</sub>C/Mo(100): Low-Energy Ion-Scattering, Auger Electron, Angle-Resolved X-Ray Photoelectron, and Mass Spectroscopy Studies // The Journal of Physical Chemistry B. – 2005. – V. 109. – N 10. – P. 4638-4645.

[231] Odebunmi, E.O., Ollis, D.F. Catalytic hydrodeoxygenation: I. Conversions of o-, p-, and m-cresols // Journal of Catalysis. – 1983. – V. 80. – N 1. – P. 56-64.

[232] Kukushkin, R.G., Bulavchenko, O.A., Kaichev, V.V., Yakovlev, V.A. Influence of Mo on catalytic activity of Ni-based catalysts in hydrodeoxygenation of esters // Applied Catalysis B: Environmental. – 2015. – V. 163. – N 0. – P. 531-538.

[233] Mars, P., Van Krevelen, D.W. Oxidation carried out by means of vanadium oxide catalysts // Spec. Suppl. Chem. Eng. Sci. – 1954. – V. 3. – N – P. 41-57.

[234] Wang, W.-y., Yang, Y.-q., Bao, J.-g., Luo, H.-a. Characterization and catalytic properties of Ni–Mo–B amorphous catalysts for phenol hydrodeoxygenation // Catalysis Communications. – 2009. – V. 11. – N 2. – P. 100-105.

[235] Chaudhury, S., Mukerjee, S.K., Vaidya, V.N., Venugopal, V. Kinetics and mechanism of carbothermic reduction of  $MoO_3$  to  $Mo_2C$  // Journal of Alloys and Compounds. – 1997. – V. 261. – N 1–2. – P. 105-113.

[236] Alconchel, S., Pierini, B., Sapina, F., Martinez, E. Monitoring the carburization of molybdenum bimetallic nitrides and oxynitrides with  $CH_{4/}H_{2/}Ar$  mixtures: identification of a new carbonitride // Dalton Transactions. – 2009. – V. – N 2. – P. 330-339.

[237] Chouzier, S., Afanasiev, P., Vrinat, M., Cseri, T., Roy-Auberger, M. One-step synthesis of dispersed bimetallic carbides and nitrides from transition metals hexamethylenetetramine complexes // Journal of Solid State Chemistry. – 2006. – V. 179. – N 11. – P. 3314-3323.

[238] Wan, C., Regmi, Y.N., Leonard, B.M. Multiple Phases of Molybdenum Carbide as Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction // Angewandte Chemie. – 2014. – V. 126. – N 25. – P. 6525-6528.

[239] Reinke, P., Oelhafen, P. The molybdenum–carbon interface: formation and electronic structure of the carbide layer // Surface Science. – 2000. – V. 468. – N 1–3. – P. 203-215.

[240] Oshikawa, K., Nagai, M., Omi, S. Characterization of Molybdenum Carbides for Methane Reforming by TPR, XRD, and XPS // The Journal of Physical Chemistry B. – 2001. – V. 105. – N 38. – P. 9124-9131.

[241] Nagai, M., Zahidul, A.M., Matsuda, K. Nano-structured nickel-molybdenum carbide catalyst for low-temperature water-gas shift reaction // Applied Catalysis A: General. – 2006. – V. 313. – N 2. – P. 137-145.

[242] Xiang, M., Li, D., Li, W., Zhong, B., Sun, Y. Synthesis of higher alcohols from syngas over K/Co/β-Mo<sub>2</sub>C catalysts // Catalysis Communications. – 2007. – V. 8. – N 3. – P. 503-507.

[243] Kang, J., Han, R., Wang, J., Yang, L., Fan, G., Li, F. In situ synthesis of nickel carbidepromoted nickel/carbon nanofibers nanocomposite catalysts for catalytic applications // Chemical Engineering Journal. – 2015. – V. 275. – N 0. – P. 36-44.

## Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю к.х.н. Хромовой Софье Александровне и заведующему лабораторией каталитических процессов переработки возобновляемого сырья д.х.н., Яковлеву Вадиму Анатольевичу за помощь в работе над диссертацией.

Автор также глубоко признателен коллегам, без участия которых выполнение настоящей работы было бы невозможно:

- сотрудникам ЛКППВС ИК СО РАН за помощь в организации работы и ценные советы по интерпретации результатов;
- к.ф.-м.н. В.В. Каичеву и А.А. Сараеву за исследование образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии;
- к.х.н. О.А. Булавченко за исследование образцов методом рентгенофазового анализа;
- к.ф.-м.н. Е.Ю. Герасимову и А.В. Ищенко за исследование образцов методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения;
- Т.Я. Ефименко за адсорбционные исследования текстуры образцов;
- **Н.П. Яцко** и **Л.А. Сергеевой** за данные элементного анализа образцов методом оптической эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой;
- С.А. Селищевой за данные элементного анализа HCNS-О образцов;
- Д.Ю. Ермакову за помощь в получении данных термопрограммируемого восстановления образцов и хемосорбции СО;
- д.х.н. С.И. Решетникову, к.т.н. С.Г. Заварухину и П.В. Александрову за помощь в построении формальной кинетической модели гидродеоксигенации анизола.

Отдельную благодарность автор выражает своим родителям Смирновой Татьяне Николаевне и Смирнову Анатолию Ивановичу за развитие интереса к науке и неоценимую поддержку во всех начинаниях.