

На правах рукописи

ШАМАНАЕВ Иван Владимирович

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

02.00.15 «Кинетика и катализ»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

Новосибирск – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель: кандидат химических наук  
Бухтиярова Галина Александровна

Официальные оппоненты: Пимерзин Андрей Алексеевич  
доктор химических наук, профессор,  
ФГБОУ ВО «Самарский государственный  
технический университет», заведующий  
кафедрой «Химическая технология  
переработки нефти и газа»

Чистяков Андрей Валерьевич  
кандидат химических наук, ФГБУН Ордена  
Трудового Красного Знамени Институт  
нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиева РАН, ведущий научный  
сотрудник лаборатории № 12

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Московский государственный  
университет им. М.В. Ломоносова»

Защита состоится "21" ноября 2018 г. в 16 часов  
на заседании диссертационного совета Д 003.012.01 в Федеральном  
государственном бюджетном учреждении науки Институте катализа  
им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук по  
адресу: 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального  
государственного бюджетного учреждения науки Института катализа  
им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, адрес  
сайта <http://catalysis.ru>

Автореферат разослан "23" августа 2018 г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета,  
к.х.н., доцент

А.А. Ведягин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** С каждым годом мировые нефтяные запасы снижаются, и одновременно ухудшается качество ископаемого сырья: повышается вязкость, увеличивается содержание полиароматических и серосодержащих соединений. Экологические, экономические и политические проблемы, связанные с использованием ископаемого топлива, стимулируют развитие альтернативных источников энергии. В настоящее время большое внимание уделяется использованию возобновляемого сырья растительного происхождения для производства химических продуктов и моторных топлив.

Перспективным каталитическим процессом получения моторных топлив из сырья на основе жирных кислот (непищевые масла, талловые масла, отработанные фритюрные жиры, животные жиры и другие триглицерид-содержащие среды) является гидродеоксигенация (ГДО). Поиск активных и стабильных катализаторов для процесса ГДО до сих пор остаётся актуальной проблемой. Катализаторы на основе благородных металлов проявляют высокую активность, однако быстро дезактивируются и имеют высокую стоимость. Традиционные сульфидные катализаторы гидроочистки ( $\text{NiMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{CoMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) уже используются в коммерчески-реализованных процессах ГДО (NEXBTL<sup>TM</sup>, Ecofining<sup>TM</sup>), но, несмотря на высокую активность, имеют ряд недостатков: дезактивация в присутствии продуктов реакции –  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}$ , необходимость использования серосодержащего агента для сохранения сульфидной фазы и образование нежелательных серосодержащих соединений в продуктах реакции.

В качестве альтернативных несульфидных катализаторов реакции ГДО большой интерес представляют катализаторы на основе фосфидов переходных металлов  $\text{Me}_x\text{P}_y$ , где  $\text{Me}$  –  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Mo}$  или  $\text{W}$ . Катализаторы на основе фосфидов  $\text{Ni}$  оказались одними из самых активных систем в процессах ГДО эфиров жирных кислот среди фосфидных, а также сульфидных катализаторов. Самым распространённым способом приготовления  $\text{Ni}$ -фосфидных катализаторов является метод температурно-программируемого восстановления (ТПВ) предшественников на основе фосфатов никеля при высоких температурах ( $>550$  °C) с последующей пассивацией для предотвращения окисления фосфидных частиц на воздухе. К настоящему моменту отсутствует систематическое исследование влияния условий приготовления и природы предшественника на каталитические свойства фосфидов никеля в реакции ГДО алифатических эфиров. Нет данных о влиянии этапов пассивации и ревосстановления на каталитические свойства фосфидов никеля, и не определены оптимальные условия получения активных катализаторов для реакции ГДО. Большую роль в формировании фосфида никеля также играет носитель катализатора – в отличие от относительно инертных носителей (например,  $\text{SiO}_2$ ),  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  может взаимодействовать с фосфатами при высоких температурах, что сказывается

на каталитических свойствах получаемых систем. Таким образом, установление взаимосвязи между условиями приготовления нанесённых фосфидов никеля и их физико-химическими и каталитическими свойствами является важным этапом в разработке активных Ni-фосфидных катализаторов реакции ГДО алифатических эфиров жирных кислот.

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

В соответствии с поставленной целью были сформулированы следующие задачи:

1. Исследование закономерностей формирования  $\text{Ni}_2\text{P/SiO}_2$  катализаторов, приготовленных с использованием гидрофосфата аммония и ацетата никеля ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  и  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) или фосфористой кислоты и гидроксида никеля ( $\text{H}_3\text{PO}_3$  и  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ) в качестве предшественников.

2. Выявление факторов, влияющих на активность  $\text{Ni}_2\text{P/SiO}_2$  катализаторов в реакции ГДО метилпальмитата, на основании результатов исследования влияния условий приготовления (природы предшественников, температуры прокаливания, температуры восстановления и соотношения Ni:P) на физико-химические характеристики  $\text{Ni}_2\text{P/SiO}_2$  катализаторов и их каталитические свойства.

3. Проверка возможности увеличения активности каталитической системы в реакции ГДО метилпальмитата за счёт увеличения количества кислотных центров путём сравнения активности механических смесей гранул  $\text{Ni}_2\text{P/SiO}_2$  катализатора с гранулами «инертных» материалов ( $\text{SiC}$ ,  $\text{SiO}_2$ ) или с гранулами  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

4. Разработка способов формирования  $\text{Ni}_2\text{P}$  на поверхности оксида алюминия в результате исследования влияния условий приготовления на физико-химические характеристики  $\text{Ni}_2\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  катализаторов.

5. Сравнение каталитических свойств  $\text{Ni}_2\text{P/SiO}_2$  и  $\text{Ni}_2\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  катализаторов в реакции ГДО метилпальмитата.

#### **Научная новизна работы.**

1. Впервые показано, что стадия пассивации  $\text{Ni}_2\text{P/SiO}_2$  катализаторов влияет на их каталитическую активность в реакции ГДО метилпальмитата, и для получения воспроизводимых результатов формирование фазы  $\text{Ni}_2\text{P}$  путём восстановления предшественников водородом (ТПВ) необходимо проводить *in situ* в каталитическом реакторе непосредственно перед каталитическими испытаниями.

2. Впервые показано, что в присутствии  $\text{Ni}_2\text{P/SiO}_2$  катализаторов скорость превращения эфиров жирных кислот (метилпальмитата –  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOCH}_3$  и метиллаурата –  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOCH}_3$ ) является самой медленной стадией процесса ГДО.

3. Установлена корреляция между количеством кислотных центров и активностью  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$  катализаторов в реакции ГДО метилпальмитата; предложено оригинальное объяснение, предполагающее увеличение скорости превращения метилпальмитата за счёт ускорения реакции гидролиза метилпальмитата в присутствии кислотных центров.

4. Впервые обнаружен синергетический эффект механической смеси гранул  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$  катализатора с гранулами  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в реакции ГДО метилпальмитата.

5. Предложены два способа приготовления  $\text{Ni}_2\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  катализаторов, превосходящих по активности  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$  аналог.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Обнаруженные закономерности позволили значительно улучшить активность каталитических систем на основе фосфидов никеля в реакции ГДО метилпальмитата в результате использования  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в качестве носителя; на разработанные катализаторы и способ их приготовления получен патент РФ. Кроме того, катализаторы на основе фосфида никеля являются новыми малоисследованными системами, демонстрирующими высокую каталитическую активность в ряде промышленно-важных реакций, таких, как гидрообессеривание, гидродеазотирование, гидрохлорирование, гидрирование и так далее. Установленные в работе закономерности формирования нанесённых катализаторов на основе фосфидов никеля могут использоваться в дальнейшем при проведении исследований каталитических свойств фосфидов никеля в различных реакциях.

**Методология и методы исследования.** Катализаторы готовили методом пропитки носителя ( $\text{SiO}_2$  или  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) по влагоёмкости водными растворами предшественников с последующим ТПВ (температурно-программируемое восстановление в водороде) или ТПФ (температурно-программируемое фосфидирование раствором трифенилфосфина). Образцы катализаторов, отличающиеся условиями приготовления, исследованы рядом физико-химических методов: химический анализ, адсорбция  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ -ТПВ (температурно-программируемое восстановление с контролем поглощения водорода),  $\text{NH}_3$ -ТПД (температурно-программируемая десорбция  $\text{NH}_3$ ),  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  и  $^{27}\text{Al}$  MAS ЯМР (ядерный магнитный резонанс с вращением образца под магическим углом), РФА (рентгенофазовый анализ), ПЭМ (просвечивающая электронная микроскопия), РФЭС (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия). Каталитические свойства образцов в реакции ГДО метилпальмитата определяли в проточном трубчатом реакторе. Состав продуктов реакции и содержание кислорода определяли с помощью хроматографических методов и с использованием элементного анализатора.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Особенности формирования наночастиц  $\text{Ni}_2\text{P}$  на поверхности  $\text{SiO}_2$  и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  при использовании разных предшественников: гидрофосфата

аммония и ацетата никеля ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  и  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) или фосфористой кислоты и гидроксида никеля ( $\text{H}_3\text{PO}_3$  и  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ).

2. Необходимость восстановления предшественников непосредственно в каталитическом реакторе (*in situ*) для получения воспроизводимых результатов.

3. Результаты исследования каталитических свойств  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$  и  $\text{Ni}_2\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  катализаторов в реакции ГДО метилпальмитата.

4. Корреляции между количеством кислотных центров и активностью  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$  катализаторов в реакции ГДО метилпальмитата, объясняемые ускорением реакции гидролиза метилпальмитата в присутствии кислотных центров катализатора.

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

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

Основные результаты работы докладывались на российских и международных конференциях: 12-й Конференции по химии для молодых учёных ChemCYS (Бланкенберге, Бельгия, 2014), летней школе по катализу биомассы CasCatBel (Liblice, Чехия, 2014), II-м Российском конгрессе по катализу «Роскатализ» (Самара, Россия, 2014), XII-м Европейском конгрессе по катализу (EuropaCat-XII, Казань, Россия, 2015), 7-й Международной конференции IUPAC по Зелёной Химии (Москва, Россия, 2017), и др.

**Личный вклад соискателя.** Соискатель принимал участие в постановке задач, решаемых в рамках диссертационной работы, на основании анализа литературы по тематике исследования; активно участвовал в получении, обсуждении и интерпретации полученных экспериментальных данных. В ходе выполнения работы автором лично приготовлены все катализаторы на основе фосфидов никеля, использованные для определения физико-химических и каталитических свойств; проведено тестирование катализаторов и выполнена обработка первичных экспериментальных данных; полученные результаты были представлены соискателем в виде устных докладов на конференциях, подготовлены и опубликованы статьи в научных журналах.

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

**Объём и структура работы.** Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка

литературы и приложений. Полный объём диссертации изложен на 162 страницах текста и включает 74 рисунка и 18 таблиц. Список литературы содержит 196 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулирована цель и поставлены задачи исследования.

**Глава 1** содержит обзор литературы. В ней рассмотрены свойства возобновляемого сырья и возможные способы его переработки в моторные топлива, промышленные процессы получения моторных топлив из возобновляемого сырья на основе жирных кислот (переэтерификация и ГДО), а также катализаторы, используемые для данных процессов. Обсуждается схема превращения эфиров жирных кислот в процессе ГДО. Проанализирована литература, посвящённая синтезу и исследованию катализаторов на основе фосфидов переходных металлов, описано строение и активные центры различных фаз фосфидов никеля, методы приготовления и каталитические свойства нанесённых Ni-фосфидных катализаторов в реакции ГДО эфиров жирных кислот.

На основании проведённого анализа литературы определена область исследования, задачи и подход к их решению.

В **главе 2** описаны характеристики исходных материалов, методики приготовления нанесённых на  $\text{SiO}_2$  и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Ni-фосфидных катализаторов и их обозначения, физико-химические методы исследования катализаторов, аппарата и методики проведения каталитических экспериментов и анализа продуктов реакции.

Образцы катализаторов готовили методом пропитки носителя ( $\text{SiO}_2$  или  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) по влагоёмкости водными растворами предшественников никеля и фосфора с последующим температурно-программируемым восстановлением (ТПВ) или температурно-программируемым фосфидированием (ТПФ). Для ТПВ носитель пропитывали водными растворами  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  («фосфатный» предшественник), либо  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  и  $\text{H}_3\text{PO}_3$  («фосфитный» предшественник) с последующей сушкой, прокаливанием (в случае «фосфатных» предшественников) и восстановлением в токе водорода при различных температурах (400–700 °С) и в течение разного времени (1–6 ч). Восстановление проводили либо в кварцевом реакторе (*ex situ* метод), либо непосредственно перед каталитическими испытаниями в каталитическом реакторе (*in situ* метод). Метод *ex situ* включает также пассивацию для предотвращения глубокого окисления фосфидных наночастиц на воздухе. Образцы пассивировали в токе 1 об.%  $\text{O}_2/\text{He}$  в течение 1 ч.

Для ТПФ носитель пропитывали по влагоёмкости водным раствором  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . Предшественник сушили при 110 °С в течение 3 ч и восстанавливали *in situ* в каталитическом реакторе в токе  $\text{H}_2$  при температуре

400 °С в течение 4 ч. Затем температуру реактора снижали до 100 °С и проводили ТПФ образца в токе водорода при температурах 250, 300, 350 или 380 °С в течение 3–8 ч смесью, содержащей 2.8 масс.% трифенилфосфина (PPh<sub>3</sub>) в *n*-декане.

Исследование каталитических свойств проводили в проточном трубчатом реакторе с неподвижным слоем катализатора. 0.2–1.5 мл катализатора разбавляли SiC до объёма 4.6 мл и загружали в реактор. В отдельных экспериментах в качестве разбавителей использовали SiO<sub>2</sub> или  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Восстановление оксидного предшественника катализатора проводили *in situ* в токе H<sub>2</sub> при необходимой температуре. Ревосстановление образца после пассивации, восстановленного *ex situ*, проводили в токе H<sub>2</sub> при 450 °С в течение 4–21 ч. После охлаждения реактора в токе H<sub>2</sub> до комнатной температуры поднимали температуру до 250–330 °С, повышали давление до 3.0 МПа и подавали сырьё (8–36 мл/ч, LHSV = 1.5–100 ч<sup>-1</sup>). В качестве исходной реакционной смеси использовали 10 масс.% метилпальмитата в *n*-додекане.

**Глава 3** посвящена исследованию катализаторов на основе фосфидов никеля, нанесённых на SiO<sub>2</sub>, полученных из «фосфатного» предшественника. Задачей, поставленной в данной главе, являлось исследование влияния условий формирования фосфида никеля (температура и длительность прокаливании и восстановления) и исходного соотношения Ni:P (2:1, 1:1 или 1:2) на каталитические свойства Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>/SiO<sub>2</sub> образцов в реакции ГДО метилпальмитата. Образцы катализаторов обозначали NiP\_A/SiO<sub>2</sub> (Ni~2.5–3.0 масс.%) или NiP\_Ah/SiO<sub>2</sub> (Ni~7–10 масс.%).

Прежде всего, было показано, что условия ревосстановления (температура, длительность, давление H<sub>2</sub>) образцов Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>/SiO<sub>2</sub> после пассивации и загрузки в каталитический реактор оказывают влияние на каталитические свойства в реакции ГДО метилпальмитата. Восстановление образцов непосредственно в каталитическом реакторе (*in situ*) позволяет избежать стадии пассивации, обеспечивая более высокую активность Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>/SiO<sub>2</sub> катализаторов (Рис. 1), а также воспроизводимые результаты. Поэтому в работе используется метод восстановления *in situ*.

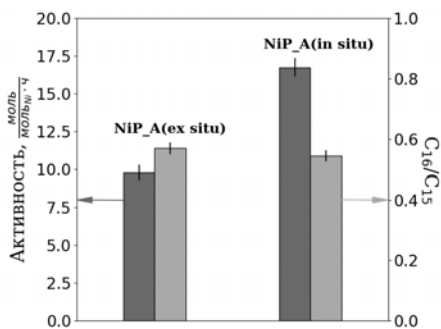


Рис. 1 — Активность и соотношение C<sub>16</sub>/C<sub>15</sub> образцов NiP\_A(*ex situ*) и NiP\_A(*in situ*) в реакции ГДО метилпальмитата. Условия реакции: T=290 °С, P<sub>H<sub>2</sub></sub>=3.0 МПа, H<sub>2</sub>/сырьё=600 Нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>, LHSV=48 ч<sup>-1</sup>.



Исследование влияния температуры прокаливания ( $T_p$ ) предшественников  $NiP\_A/SiO_2$  катализаторов на активность в реакции ГДО метилпальмитата позволило определить оптимальную температуру прокаливания – 500 °С, для получения наиболее активных катализаторов (Рис. 2). Такая температура прокаливания обеспечивает формирование однородных по размеру наночастиц фосфида никеля (Таблица 1) и чаще всего используется для получения Ni-фосфидных катализаторов в литературе.

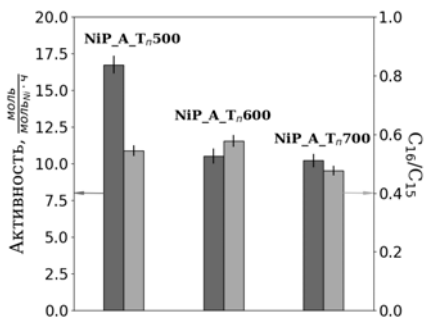


Рис. 2 — Зависимость активности в реакции ГДО метилпальмитата и соотношения  $C_{16}/C_{15}$  от температуры прокаливания катализаторов  $NiP\_A/SiO_2$ .  
Условия реакции:  $T=290$  °С,  
 $P_{H_2}=3.0$  МПа,  $H_2/сырьё=600$   $Nm^3/m^3$ ,  
 $LHSV=48$   $ч^{-1}$ .

Таблица 1 — Влияние температуры прокаливания предшественников образцов  $NiP\_A/SiO_2$  катализаторов на их физико-химические свойства.

$T_p$ , °С	Ni, масс. %	P, масс. %	Ni:P (хим. анализ)	$S_{БЭГ}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /г	РФА	$D_{ОКР}$ , нм	$D_{ПЭМ}$ , нм
500	2.80	2.22	1 : 1.5	251	0.68	Ni <sub>2</sub> P	5.5	2.3
600	2.80	2.20	1 : 1.5	254	0.69	Ni <sub>2</sub> P	4.5	2.3
700	2.81	2.30	1 : 1.6	250	0.68	Ni <sub>2</sub> P	7.0	2.9

Было показано, что температура ( $T_B$ ) и длительность ( $t_B$ ) восстановления «фосфатного» предшественника ( $NiP\_A/SiO_2$ ) оказывают влияние на каталитические свойства  $Ni_xP_y/SiO_2$  катализаторов в реакции ГДО метилпальмитата. Наиболее высокая активность и соотношение  $C_{16}/C_{15}$  достигаются в присутствии катализатора, восстановленного при температуре 600 °С в течение 1 ч (Рис. 3 и 4). Данные условия, как предполагается, способствуют формированию катализаторов с оптимальным соотношением между количеством металлических и кислотных центров.

При варьировании соотношения Ni:P (образцы обозначали  $Ni_xP_y\_A$  или  $Ni_xP_y\_Ah$ , где x:y — мольное соотношение Ni:P) наблюдалось увеличение каталитической активности  $Ni_xP_y/SiO_2$  катализаторов с увеличением содержания фосфора в рядах образцов с одинаковым количеством Ni (Таблица 2). Увеличение активности коррелирует с увеличением количества кислотных центров и количества невосстановленных фосфатных  $PO_x$  групп в образцах  $NiP\_Ah$  (Таблица 2).

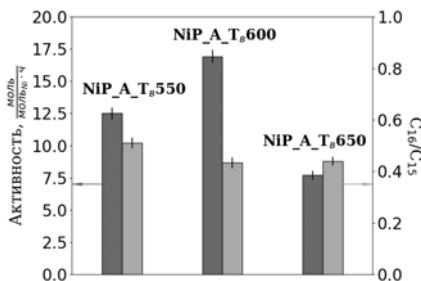


Рис. 3 — Активность и соотношение  $C_{16}/C_{15}$  NiP\_A/SiO<sub>2</sub> катализаторов, восстановленных при температурах 550, 600 и 650 °С. Условия реакции: T=290 °С, P<sub>H<sub>2</sub></sub>=3.0 МПа, H<sub>2</sub>/сырьё=600 Нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>, LHSV=48 ч<sup>-1</sup>.

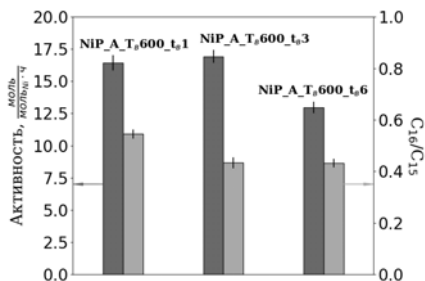


Рис. 4 — Активность и соотношение  $C_{16}/C_{15}$  NiP\_A/SiO<sub>2</sub> катализаторов, восстановленных различное время при 600 °С. Условия реакции: T=290 °С, P<sub>H<sub>2</sub></sub>=3.0 МПа, H<sub>2</sub>/сырьё=600 Нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>, LHSV=48 ч<sup>-1</sup>.

Таблица 2 — Физико-химические и каталитические свойства NiP\_Ah и NiP\_A катализаторов с различным соотношением Ni:P, а также образца сравнения Ni/SiO<sub>2</sub> в реакции ГДО метилпальмитата. Условия реакции: P<sub>H<sub>2</sub></sub>=3.0 МПа, T=290 °С, H<sub>2</sub>/сырьё=600 Нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>, LHSV=1.5–16.0 ч<sup>-1</sup>.

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

Количественная оценка содержания PO<sub>x</sub> групп в образцах NiP\_A не представляется возможной из-за низкой интенсивности сигналов в спектрах <sup>31</sup>P MAS ЯМР. Но, учитывая совпадение фазового состава и профилей H<sub>2</sub>-ТПВ для NiP\_A и NiP\_Ah образцов с одинаковым соотношением Ni:P, можно допустить увеличение содержания PO<sub>x</sub> групп для обеих серий катализаторов с увеличением содержания фосфора. Увеличение каталитической активности с увеличением содержания фосфора можно объяснить изменением количества PO<sub>x</sub> групп, и связанное с этим увеличение количества кислотных центров, которые участвуют в кислотно-катализируемых стадиях реакции ГДО метилпальмитата (гидролиз, дегидратация).

В результате выполнения работ по исследованию влияния условий приготовления Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>/SiO<sub>2</sub> катализаторов, полученных из «фосфатных»

предшественников ( $\text{NiP\_A/SiO}_2$  и  $\text{NiP\_Ah/SiO}_2$ ) на их физико-химические и каталитические свойства в реакции ГДО метилпальмитата установлены оптимальные температуры прокаливания и восстановления, оптимальная длительность восстановления и соотношение Ni:P для получения катализаторов, проявляющих максимальную активность в реакции ГДО метилпальмитата. Каталитическая активность восстановленных катализаторов в реакции ГДО метилпальмитата коррелирует с содержанием  $\text{PO}_x$  групп и содержанием кислотных центров. Влияние кислотности катализатора на активность, предположительно, связана с усмотрением кислотно-катализируемых стадий реакции ГДО метилпальмитата.

**Глава 4** посвящена исследованию закономерностей формирования фосфида никеля методом ТПВ из предшественников, полученных пропиткой  $\text{SiO}_2$  раствором, приготовленным с использованием гидроксида никеля ( $\text{Ni(OH)}_2$ ) и фосфористой кислоты ( $\text{H}_3\text{PO}_3$ ) («фосфитные» предшественники), и сравнению катализаторов, приготовленных из «фосфатных» и «фосфитных» предшественников. «Фосфитные» образцы обозначали  $\text{NiP\_I/SiO}_2$  ( $\text{Ni} \sim 2.5\text{--}3.0$  масс.%) или  $\text{NiP\_Ih/SiO}_2$  ( $\text{Ni} \sim 7\text{--}10$  масс.%).

Методом  $\text{H}_2$ -ТПВ показано, что процессы восстановления «фосфитного» предшественника начинаются при более низкой температуре (Рис. 5). Процессы восстановления начинаются с разложения фосфористой кислоты и фосфитов и протекают с образованием  $\text{H}_2$ , на что указывает наличие на кривой  $\text{H}_2$ -ТПВ пиков, направленных вниз (при температурах 350 и 550 °C). Поглощение водорода для «фосфатного» предшественника начинается только при температурах  $>600$  °C.

Анализ данных, представленных в Таблице 3, позволяет прийти к выводу, что увеличение температуры восстановления образцов  $\text{NiP\_I}$  приводит к снижению содержания фосфора, за счёт удаления фосфорсодержащих летучих соединений ( $\text{P}_2$ ,  $\text{P}_4$ ,  $\text{PH}_3$  и  $\text{P}_x\text{H}_y$ ). Более низкие значения  $S_{\text{БЭТ}}$  для образцов, восстановленных при более низких температурах, можно объяснить блокировкой пор невосстановленными фосфатными  $\text{PO}_x$  группами. Для сравнения, в Таблице 3 приведены свойства образцов  $\text{NiP\_A}$ , для которых

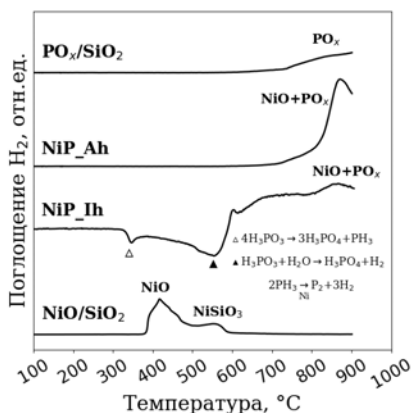


Рис. 5 — Кривые  $\text{H}_2$ -ТПВ предшественников  $\text{NiP\_Ah}$  и  $\text{NiP\_Ih}$ , а также образцов сравнения  $\text{NiO/SiO}_2$  и  $\text{PO}_x/\text{SiO}_2$ .

наблюдается снижение содержания фосфора в восстановленном катализаторе и увеличение  $S_{\text{БЭТ}}$  при увеличении температуры восстановления, как и для  $\text{NiP}_I$  образцов.

Таблица 3 — Физико-химические свойства  $\text{NiP}_I$ ,  $\text{NiP}_A$ ,  $\text{NiP}_{Ih}$  и  $\text{NiP}_{Ah}$  образцов, восстановленных при различных температурах.

Образец	$T_{\text{в}}$ , °C	Ni:P	$S_{\text{БЭТ}}$ , м <sup>2</sup> /г	РФА	$D_{\text{ОКР}}$ , нм	$D_{\text{ПЭМ}}$ , нм	$\text{PO}_x$ , ат. % (ЯМР)
$\text{NiP}_I T_{\text{в}}400$	400	1 : 1.82	240	—	—	1.7	—
$\text{NiP}_I T_{\text{в}}450$	450	1 : 1.71	242	—	—	1.8	—
$\text{NiP}_I T_{\text{в}}500$	500	1 : 1.55	236	—	—	1.9	—
$\text{NiP}_I T_{\text{в}}550$	550	1 : 1.32	229	—	—	3.6	—
$\text{NiP}_I T_{\text{в}}600$	600	1 : 1.24	266	$\text{Ni}_2\text{P}$	<2.5	2.2	—
$\text{NiP}_A T_{\text{в}}550$	550	1 : 0.75	166	$\text{Ni}_2\text{P}$	5.6	3.4	—
$\text{NiP}_A T_{\text{в}}600$	600	1 : 0.46	175	$\text{Ni}_2\text{P}$	5.8	3.2	—
$\text{NiP}_A T_{\text{в}}650$	650	1 : 0.51	219	$\text{Ni}_2\text{P}$	6.0	3.3	—
$\text{NiP}_{Ih} T_{\text{в}}400$	400	1 : 2.83	82	—	—	1.8	—
$\text{NiP}_{Ih} T_{\text{в}}450$	450	1 : 2.73	100	$\text{P}_2\text{O}_5$ , $\text{P}_4\text{O}_6$ , $\text{SiP}_2\text{O}_7$ , $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$	—	1.8	30
$\text{NiP}_{Ih} T_{\text{в}}500$	500	1 : 2.71	104	$\text{P}_2\text{O}_5$ , $\text{P}_4\text{O}_6$ , $\text{SiP}_2\text{O}_7$ , $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$	—	3.0	16
$\text{NiP}_{Ih} T_{\text{в}}550$	550	1 : 1.72	128	$\text{Ni}_2\text{P}$	4.1	3.2	12
$\text{NiP}_{Ih} T_{\text{в}}600$	600	1 : 1.37	153	$\text{Ni}_2\text{P}$	7.0	3.8	8
$\text{NiP}_{Ah} T_{\text{в}}500$	500	1 : 1.62	142	—	—	1.4	10
$\text{NiP}_{Ah} T_{\text{в}}550$	550	1 : 1.34	166	$\text{Ni}_2\text{P}$	5.2	1–100	13
$\text{NiP}_{Ah} T_{\text{в}}600$	600	1 : 1.04	175	$\text{Ni}_2\text{P}$	6.4	1–100	10
$\text{NiP}_{Ah} T_{\text{в}}650$	650	1 : 0.72	219	$\text{Ni}_2\text{P}$	5.5	1–100	7

Важным параметром фосфидных катализаторов является содержание невосстановленных фосфатных групп ( $\text{PO}_x$ ), так как эти группы обладают кислотными свойствами. Для определения количества  $\text{PO}_x$  групп и влияния температуры восстановления на их количество был применён метод  $^{31}\text{P}$  MAS ЯМР. На Рис. 6 приведены спектры  $^{31}\text{P}$  MAS ЯМР образцов  $\text{NiP}_{Ih} T_{\text{в}}450$ ,  $\text{NiP}_{Ih} T_{\text{в}}500$ ,  $\text{NiP}_{Ih} T_{\text{в}}550$  и  $\text{NiP}_{Ih} T_{\text{в}}600$ , а на Рис. 7 приведены спектры  $^{31}\text{P}$  MAS ЯМР образцов  $\text{NiP}_{Ah} T_{\text{в}}500$ ,  $\text{NiP}_{Ah} T_{\text{в}}550$ ,  $\text{NiP}_{Ah} T_{\text{в}}600$  и  $\text{NiP}_{Ah} T_{\text{в}}650$ . В приведённых спектрах  $^{31}\text{P}$  MAS ЯМР наблюдаются две основные области: область около 0 ppm, соответствующая кислородсодержащим соединениям фосфора ( $\text{PO}_x$  группам), и область с

уширенным сигналом с максимумом при  $\sim 1500$  ppm, соответствующая фазам фосфидов никеля с разным соотношением Ni:P.

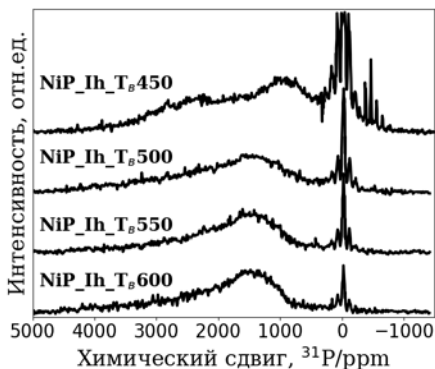


Рис. 6 — 15 кГц  $^{31}\text{P}$  MAS ЯМР спектры  $\text{NiP\_Ih}$  образцов, восстановленных при температурах 450, 500, 550 и 600 °С.

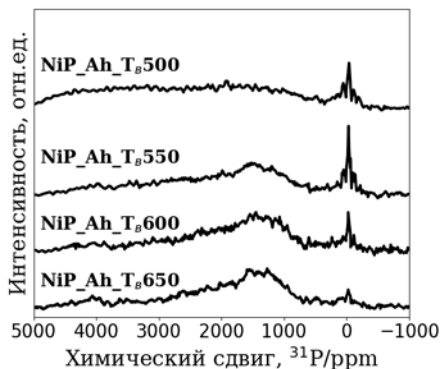


Рис. 7 — 14 кГц  $^{31}\text{P}$  MAS ЯМР спектры  $\text{NiP\_Ah}$  образцов, восстановленных при температурах 500, 550, 600 и 650 °С.

В Таблице 3 приведены содержания  $\text{PO}_x$  групп, рассчитанные по  $^{31}\text{P}$  MAS ЯМР спектрам. В случае  $\text{NiP\_Ih}$  образцов более низкие температуры восстановления способствуют более высокому содержанию фосфатных групп (до 30 ат.% при  $T_b = 450$  °С). В случае  $\text{NiP\_Ah}$  образцов, содержание фосфатных групп наименьшее для  $\text{NiP\_Ah\_Tb650}$  (7 ат.%). Для остальных образцов  $\text{NiP\_Ah}$  содержание  $\text{PO}_x$  групп практически не отличается (10–13 ат.%). Таким образом, при использовании более низких температур восстановления наблюдается более высокое содержание  $\text{PO}_x$  групп в Ni-фосфидных катализаторах. При этом данный эффект наиболее значим для предшественников образцов  $\text{NiP\_Ih}$ , тогда как для образцов  $\text{NiP\_Ah}$  температуры восстановления 500–600 °С приводят к близким значениям содержания  $\text{PO}_x$  групп.

Из-за слишком высокого содержания активного компонента конверсия метилпальмитата в присутствии образцов  $\text{NiP\_Ih}$  близка к 100 %, поэтому для сравнения каталитических свойств использовались образцы  $\text{NiP\_I}$  и  $\text{NiP\_A}$ , восстановленные при различных температурах. Для оценки и сравнения активности различных катализаторов использовалось значение скорости реакции ГДО метилпальмитата, отнесённой к массе катализатора. На Рис. 8 представлены активности образцов  $\text{NiP\_A}$  и  $\text{NiP\_I}$ , восстановленных при различных температурах, а также активность образца сравнения –  $\text{Ni/SiO}_2$ . Стоит отметить, что активность металлического катализатора в разы меньше активности всех фосфидных образцов.

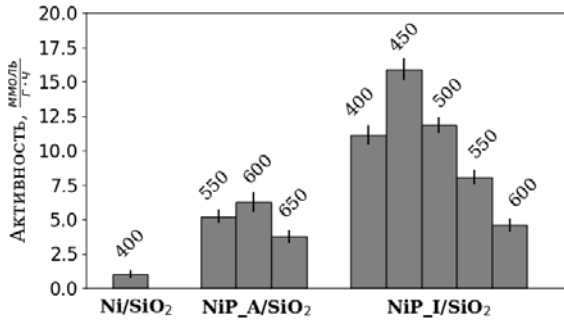


Рис. 8 — Активность в реакции ГДО метилпальмитата образцов NiP\_A и NiP\_I катализаторов, восстановленных при разных температурах, а также образца сравнения Ni/SiO<sub>2</sub>. Условия реакции: T=290 °C, P<sub>H<sub>2</sub></sub>=3.0 МПа, LHSV=48 ч<sup>-1</sup>.

Зависимость активности NiP\_A и NiP\_I катализаторов от температуры восстановления (Рис. 8) проходит через максимум (для NiP\_A при T<sub>в</sub> = 600 °C, для NiP\_I при T<sub>в</sub> = 450 °C), что может соответствовать оптимальному соотношению кислотных и металлических центров в полученных катализаторах. При этом образцы NiP\_I в основном проявляют более высокую активность, чем образцы NiP\_A.

Для подтверждения того, что образцы NiP\_A и NiP\_I имеют различное число кислотных центров на поверхности, а также того, что температура восстановления влияет на общее число кислотных центров, был применён метод NH<sub>3</sub>-ТПД. Общее число кислотных центров приведено в Таблице 4. Количество кислотных центров для образца NiP\_A\_T<sub>в</sub>600 составило 110 мкмоль/г, а для образца NiP\_I\_T<sub>в</sub>600 – 139 мкмоль/г, что на 31 и 65 % выше общего числа кислотных центров носителя соответственно.

Таблица 4 — Свойства NiP\_A и NiP\_I образцов, восстановленных при различных температурах, а также исходного носителя SiO<sub>2</sub>.

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

В результате мы видим, что как температура восстановления, так и природа предшественника («фосфитный» NiP\_I или «фосфатный» NiP\_A) влияют на содержание кислотных центров. Увеличение числа кислотных центров, в свою очередь, может способствовать ускорению кислотно-катализируемых стадий реакции ГДО метилпальмитата. Необходимо проанализировать возможные маршруты превращения метилпальмитата, чтобы понять расположение этих стадий в схеме ГДО.

Общепринятыми реакциями превращения метиловых эфиров являются гидронолиз C–O связи в метокси-группе с образованием CH<sub>4</sub> и соответствующей кислоты, а также гидронолиз эфирной C–O связи с образованием CH<sub>3</sub>OH и альдегида (Рис. 9). Также часто рассматривается гидролиз эфира с участием воды и образованием кислоты и CH<sub>3</sub>OH. Предположительно, в гидролизе участвуют кислотные P–OH группы фазы Ni<sub>2</sub>P на SiO<sub>2</sub>. Дальнейшее превращение пальмитиновой кислоты может проходить по реакции декарбоксилирования с образованием *n*-пентадекана или по реакции гидрирования с образованием гексадеканаля.

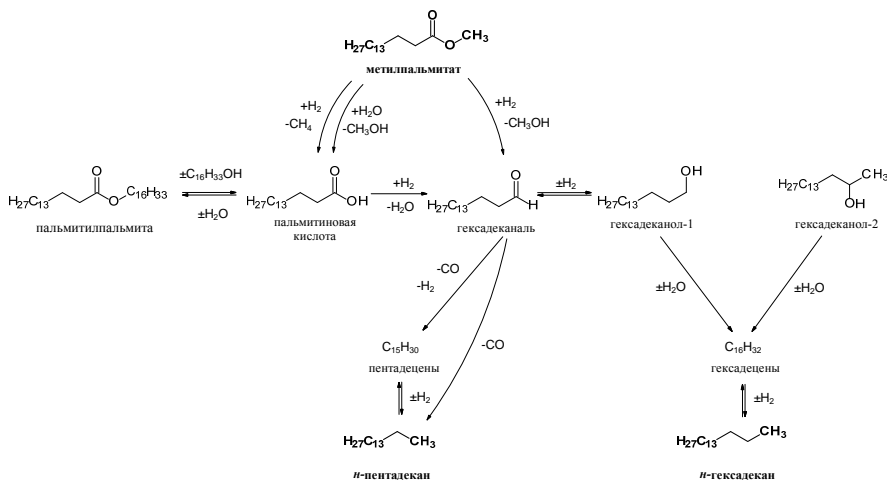


Рис. 9 — Схема реакции ГДО метилпальмитата в присутствии Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> катализатора.

Наличие декарбоксилирования в присутствии Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> катализатора маловероятно, так как CO<sub>2</sub> не наблюдается в газовых продуктах. Гексадеканаль может превращаться в C<sub>15</sub> или C<sub>16</sub> углеводороды. Реакции декарбонилирования гексадеканя дают *n*-пентадекан и пентадецены, тогда как гидрирование гексадеканя даёт гексадеканол-1, который превращается в *n*-гексадекан в результате дегидратации и последующего гидрирования. Пальмитилпальмитат также образуется в небольших количествах в результате обратимой кислотно-катализируемой реакции этерификации.

На Рис. 10 приведены зависимости конверсии метилпальмитата и кислородсодержащих соединений от температуры реакции ГДО в присутствии образца NiP\_A\_T<sub>в</sub>600. Во всём температурном диапазоне конверсии метилпальмитата и кислородсодержащих соединений практически совпадают, что указывает на более высокую скорость превращения промежуточных кислородсодержащих соединений по сравнению со скоростью их образования. Предположительно, первая стадия превращения метилпальмитата является наиболее медленной в процессе ГДО.

Высказанное предположение подтверждается в экспериментах по ГДО аналога метилпальмитата – метиллаурата (C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>COOCH<sub>3</sub>), и промежуточных соединений его превращения – лауриновой кислоты (C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>COOH), додеканала (C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>CHO) и додеканола-1 (C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>OH) (Рис. 11). Конверсия эфира (метиллаурата) при одинаковых условиях значительно ниже, чем конверсии кислоты, альдегида и спирта.

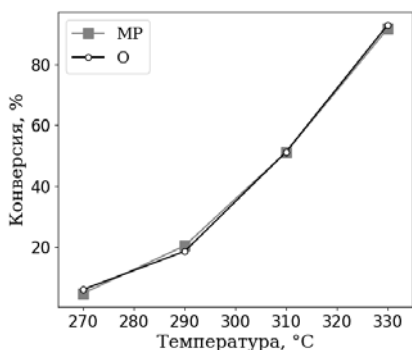


Рис. 10 — Зависимость конверсии метилпальмитата и конверсии кислородсодержащих соединений от температуры реакции ГДО в присутствии NiP\_A\_T<sub>в</sub>600. Условия реакции: P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>=3.0 МПа, LHSV=48 ч<sup>-1</sup>.

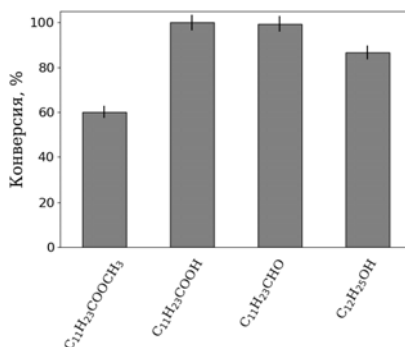


Рис. 11 — Конверсии метиллаурата, лауриновой кислоты, додеканала и додеканола-1 в присутствии Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> катализатора. Условия реакции: T=290 °C, P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>=3.0 МПа, LHSV=48 ч<sup>-1</sup>.

В случае образца NiP\_I\_T<sub>в</sub>600 (с большим количеством кислотных центров на поверхности) конверсия кислородсодержащих соединений немного отстаёт от конверсии метилпальмитата при температурах реакции 270 и 290 °C (Рис. 12). Вероятно, в этом случае скорость гидролиза метилпальмитата несколько выше, чем в случае образца NiP\_A\_T<sub>в</sub>600.

С помощью «фосфитных» предшественников (NiP\_I) можно получить большее количество кислотных центров на поверхности, чем с помощью «фосфатных» (NiP\_A). Возможно, увеличение количества кислотных центров приводит к ускорению гидролиза метилпальмитата, а скорость гидролиза определяет скорость всего процесса ГДО.



**Глава 5** посвящена подтверждению гипотезы о влиянии кислотных свойств каталитической системы на активность в реакции ГДО метилпальмитата. Для этого были проведены сравнительные исследования каталитических свойств  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$  образца в смеси (механическая смесь) с инертным материалом ( $\text{SiC}$  или  $\text{SiO}_2$ ) или  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в реакции ГДО метилпальмитата. В работе использовали катализатор  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ , приготовленный из «фосфатного» ( $\text{NiP\_A}/\text{SiO}_2$ ) предшественника с содержанием никеля  $\sim 2.5\text{--}3.0$  масс.%,  $\text{Ni}:\text{P} = 1:2$ ,  $T_{\text{п}} = 500$  °C,  $T_{\text{в}} = 600$  °C и  $t_{\text{в}} = 1$  ч.

Свойства используемых разбавителей и  $\text{NiP\_A}/\text{SiO}_2$  образца приведены в Таблице 5. Из представленных данных хорошо видно, что  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  обладает большим количеством кислотных центров по сравнению с  $\text{NiP\_A}/\text{SiO}_2$  катализатором.

На Рис. 13 приведены конверсии метилпальмитата и кислородсодержащих соединений в диапазоне температур 250–330 °C в присутствии смесей  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{--SiC}$ ,  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{--SiO}_2$  и  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{--}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Катализатор  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$  и разбавитель брали в объемном соотношении 1:8.2.

Таблица 5 — Характеристики используемых разбавителей:  $\text{SiC}$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , а также  $\text{NiP\_A}/\text{SiO}_2$  катализатора.

Характеристики	$\text{SiC}$	$\text{SiO}_2$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{NiP\_A}/\text{SiO}_2$
Размер фракции, мм	0.1÷0.2	0.1÷0.2	0.1÷0.2	0.25÷0.5
$S_{\text{БЭТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	1	300	240	262
$D_{\text{пор}}, \text{нм}$	—	10.6	13.3	10.3
$V_{\Sigma}, \text{см}^3/\text{г}$	—	0.81	0.79	0.67
Количество $\text{NH}_3$ ( $\text{NH}_3\text{-ТПД}$ ), мкмоль/г	—	84 (231 °C)	106 (237 °C), 315 (335 °C)	110 (231 °C)

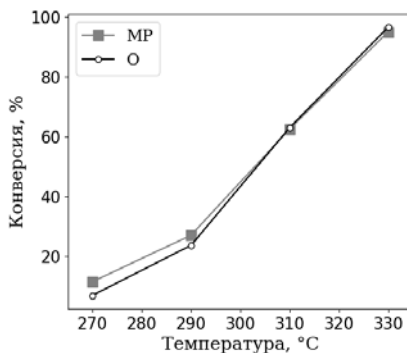


Рис. 12 — Зависимость конверсии метилпальмитата и конверсии кислородсодержащих соединений от температуры реакции ГДО в присутствии  $\text{NiP\_I\_T}_3600$ . Условия реакции:  $P_{\text{H}_2} = 3.0$  МПа,  $\text{LHSV} = 48$  ч<sup>-1</sup>.

В приведённых экспериментах, более высокая конверсия метилпальмитата и кислородсодержащих соединений достигается в присутствии  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  системы по сравнению с  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2-\text{SiC}$  и  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2-\text{SiO}_2$  системами. Температурные зависимости конверсии метилпальмитата для смесей  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2-\text{SiC}$  и  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2-\text{SiO}_2$  отличаются незначительно. Для данных систем общей особенностью является небольшое различие между кривыми конверсии метилпальмитата и кислородсодержащих соединений. Такая ситуация наблюдается, если скорость превращения метилпальмитата в присутствии  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2-\text{SiC}$  и  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2-\text{SiO}_2$  систем ниже, чем скорость последующих стадий превращения кислородсодержащих промежуточных соединений. Поэтому можно сделать вывод, что скорость превращения метилпальмитата определяет скорость реакции ГДО на  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2-\text{SiC}$  и  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2-\text{SiO}_2$  системах.

Другая закономерность наблюдается для ГДО метилпальмитата в присутствии  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  системы: активность заметно увеличивается при использовании  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в качестве разбавителя (Рис. 13). При этом наблюдается значительное отклонение конверсии кислородсодержащих соединений от конверсии метилпальмитата в присутствии  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  системы, и в продуктах реакции при температурах 250, 270 и 290 °С присутствует достаточно большое количество кислородсодержащих соединений по сравнению с описанными выше системами  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2-\text{SiC}$  и  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2-\text{SiO}_2$  (Рис. 13). Ускорение реакции ГДО метилпальмитата при использовании  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  можно объяснить тем, что в присутствии  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ускоряется реакция гидролиза метилпальмитата.

Синергизм физической смеси  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  объясняется кооперативным действием металлических центров  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$  и кислотных центров  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Обнаруженный синергетический эффект может сыграть важную роль при разработке эффективного катализатора для реакции ГДО эфиров жирных кислот. Так, для получения эффективного катализатора на основе фосфидов Ni необходимо использовать носители, обладающие

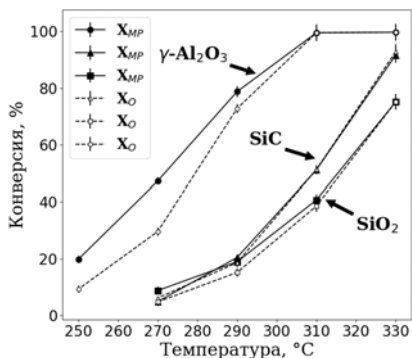


Рис. 13 — Зависимости конверсии метилпальмитата ( $X_{MP}$ ) и кислородсодержащих соединений ( $X_O$ ) в присутствии  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (круги),  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2-\text{SiO}_2$  (квадраты),  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2-\text{SiC}$  (треугольники). Условия реакции:  $P_{H_2}=3.0$  МПа,  $H_2/\text{сырьё}=600 \text{ Нм}^3/\text{м}^3$ ,  $LHSV=36 \text{ ч}^{-1}$ .

кислотными центрами. Создание такой системы требует разработки соответствующей процедуры нанесения, позволяющей сохранить кислотность носителя в условиях нанесения предшественника и его восстановления до фосфида.

В **главе 6** приведены результаты исследования формирования фосфидов Ni на поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Катализаторы готовили с использованием традиционного подхода или путем фосфидирования образца Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  раствором  $\text{PPh}_3$  в *n*-додекане в каталитическом реакторе (температурно-программируемое фосфидирование – ТПФ, NiP\_P и NiP\_Ph). Традиционный метод заключался в пропитке  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  растворами предшественников никеля и фосфора («фосфатный» – NiP\_A/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и NiP\_Ah/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , «фосфитный» – NiP\_I/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и NiP\_Ih/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  предшественники) с последующим восстановлением в водороде (ТПВ).

При использовании фосфат-содержащих предшественников (NiP\_A) для приготовления катализаторов на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  с низкой концентрацией никеля (2.5–3.0 масс.%), после восстановления на поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  формируются частицы металлического никеля; при увеличении концентрации активного компонента до 7–10 масс.% «фосфатный» метод позволяет получить фазы  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$  и  $\text{Ni}_3\text{P}$  (Таблица 6).

При использовании фосфит-содержащих предшественников (NiP\_Ih) для приготовления катализаторов, после восстановления при температуре 550–650 °С были получены образцы, содержащие кристаллическую фазу  $\text{Ni}_2\text{P}$  на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Таблица 6). Наибольшую каталитическую активность в реакции ГДО метилпальмитата проявляет образец NiP\_Ih/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , восстановленный при температуре 600 °С (Рис. 14).

Таблица 6 — Физико-химические свойства  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ni}_x\text{P}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  катализаторов.

Образец	Ni, масс. %	P, масс. %	T <sub>в</sub> , °С	S <sub>БЭТ</sub> , м <sup>2</sup> /г	Ni:P	РФА	D <sub>окр</sub> , нм	D <sub>ПЭМ</sub> , нм
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	—	—	—	240	—	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	—	—
NiP_A T <sub>в</sub> 600	2.5	2.7	600	240	1:2.0	Ni	4.5	6.2
NiP_A T <sub>в</sub> 700	2.3	2.7	700	230	1:2.2	Ni	5.5	8.2
NiP_Ah T <sub>в</sub> 550	7.3	7.6	550	127	1:2.0	Ni, Ni <sub>3</sub> P	5.5	16.1
NiP_Ah T <sub>в</sub> 600	7.3	7.6	600	130	1:2.0	Ni, Ni <sub>3</sub> P, Ni <sub>12</sub> P <sub>5</sub>	5.0, 4.0–4.5, 12.0	13.9
NiP_Ah T <sub>в</sub> 650	8.0	9.1	650	158	1:2.2	Ni <sub>3</sub> P, Ni <sub>12</sub> P <sub>5</sub>	7.6, 11.5	15.6
NiP_Ah T <sub>в</sub> 700	7.5	8.8	700	170	1:2.0	Ni <sub>12</sub> P <sub>5</sub>	17	14.2
NiP_I T <sub>в</sub> 600	2.7	2.8	600	210	1:2.0	—	—	4.5
NiP_Ih T <sub>в</sub> 550	6.6	11.6	550	115	1:3.0	Ni <sub>2</sub> P	3.8	2.8
NiP_Ih T <sub>в</sub> 600	6.4	11.3	600	120	1:3.1	Ni <sub>2</sub> P	3.8	3.1
NiP_Ih T <sub>в</sub> 650	6.5	11.5	650	101	1:3.0	Ni <sub>2</sub> P	4.4	3.6

Сравнение NiP\_Ih/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiP\_Ih/SiO<sub>2</sub> катализаторов, восстановленных при 600 °С (Рис. 15), показывает, что использование  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в качестве носителя позволяет получить более высокую активность в ГДО метилпальмитата, несмотря на сильное взаимодействие активного компонента с носителем. Образец NiP\_Ah/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (восстановленный при 650 °С) тоже превосходит NiP\_Ih/SiO<sub>2</sub> катализатор по активности, даже несмотря на то, что в NiP\_Ah/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после ТПВ формируется смесь фаз Ni<sub>3</sub>P и Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub>, которые менее активны в реакции ГДО, чем Ni<sub>2</sub>P.

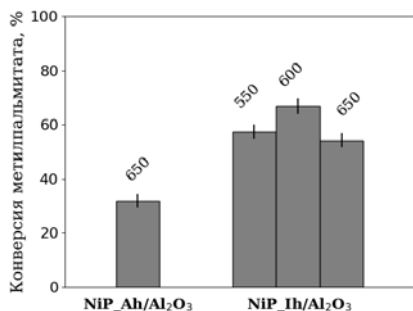


Рис. 14 — Влияние температуры восстановления NiP\_Ah/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiP\_Ih/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на конверсию метилпальмитата. Условия реакции: T=290 °С, P<sub>H<sub>2</sub></sub>=3.0 МПа, H<sub>2</sub>/сырьё=600 Нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>, LHSV=90 ч<sup>-1</sup>.

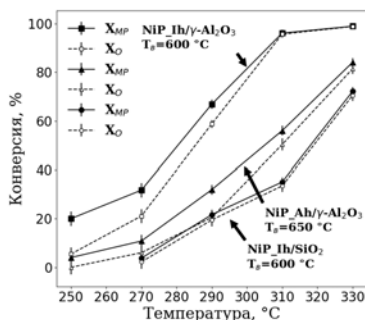


Рис. 15 — Зависимость конверсии метилпальмитата от температуры реакции в присутствии NiP\_Ih/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiP\_Ah/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiP\_Ih/SiO<sub>2</sub> катализаторов, восстановленных при 600 °С и 650 °С. Условия реакции: P<sub>H<sub>2</sub></sub>=3.0 МПа, LHSV=48 ч<sup>-1</sup>.

Разработан низкотемпературный способ получения Ni<sub>2</sub>P/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора (NiP\_Ph), методом фосфидирования раствором трифенилфосфина в каталитическом реакторе при температуре 250 °С (Таблица 7).

Таблица 7 — Физико-химические свойства Ni<sub>x</sub>P<sub>y</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов, полученных методом температурно-программируемого фосфидирования (ТПФ) раствором трифенилфосфина.

Образец	Ni, масс.%	P, масс.%	Ni:P	S <sub>БЭТ</sub> , м <sup>2</sup> /г	D <sub>пор</sub> , нм	D <sub>окр</sub> , нм	РФА	D <sub>ПЭМ</sub> , нм
NiP_P_T <sub>ф</sub> 250	1.6	0.9	1:1.1	215	11.1	—	—	2.1
NiP_Ph_T <sub>ф</sub> 250	5.3	3.5	1:1.3	190	11.5	<2.5	Ni <sub>2</sub> P	8.3
NiP_Ph_T <sub>ф</sub> 300	5.4	3.5	1:1.2	180	11.7	<2.5	Ni <sub>2</sub> P	7.8
NiP_Ph_T <sub>ф</sub> 350	5.4	3.4	1:1.2	178	12.6	<2.5	Ni <sub>2</sub> P	8.0
NiP_Ph_T <sub>ф</sub> 380	4.8	3.8	1:1.5	192	12.9	<2.5	Ni <sub>2</sub> P	7.7

T<sub>ф</sub> — температура фосфидирования.

Показано, что катализатор NiP\_Ph проявляет более высокую каталитическую активность в реакции ГДО метилпальмитата по сравнению с NiP\_Ah и NiP\_Ih образцами (Рис. 16), что может быть объяснено различием фазового состава образцов, меньшим размером частиц фосфидов никеля и отсутствием взаимодействия предшественников фосфора с  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , в отличие от образцов, приготовленных методом ТПВ «фосфатных» и «фосфитных» предшественников.

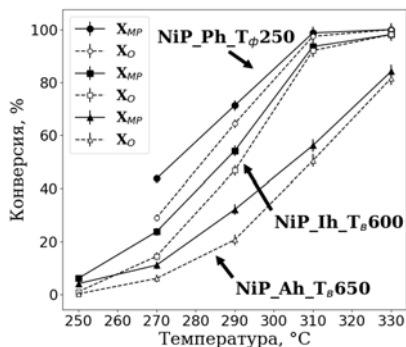


Рис. 16 — Влияние природы предшественника и способа формирования фосфида никеля на каталитическую активность  $\text{Ni}_2\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (NiP\_Ih\_T\_β600 – квадраты),  $\text{Ni}_3\text{P}-\text{Ni}_{12}\text{P}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (NiP\_Ah\_T\_β650 – треугольники) и образца  $\text{Ni}_2\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , фосфидированного при 250 °C (NiP\_Ph\_T\_φ250 – круги).  
Условия реакции:  $P_{\text{H}_2\text{O}}=3.0$  МПа,  $\text{LHSV}=48$  ч<sup>-1</sup>.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Установлено, что активность катализаторов  $\text{Ni}_x\text{P}_y/\text{SiO}_2$  в реакции ГДО метилпальмитата зависит от природы исходного фосфор-содержащего соединения (были использованы гидрофосфат аммония –  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  или фосфористая кислота –  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ) и условий восстановления предшественников, полученных путём пропитки силикагеля растворами соединений никеля и фосфора. Более высокая активность катализаторов достигается в случае использования  $\text{H}_3\text{PO}_3$  и восстановления предшественников методом *in situ*, непосредственно перед каталитическими испытаниями, в отличие от повсеместно применяемого способа, включающего последовательные стадии восстановления, пассивации и ревосстановления образцов.

2. Сопоставление результатов исследования физико-химических и каталитических свойств  $\text{Ni}_x\text{P}_y/\text{SiO}_2$  катализаторов, отличающихся условиями приготовления, позволило обнаружить взаимосвязь между изменением кислотных свойств образцов, охарактеризованных с использованием методов  $\text{NH}_3$ -ТПД и  $^{31}\text{P}$  MAS ЯМР, и их каталитической активностью в реакции ГДО метилпальмитата. Анализ маршрутов превращения метилпальмитата позволил предположить, что увеличение каталитической активности

происходит за счёт ускорения реакции гидролиза исходного эфира с образованием соответствующей кислоты на кислотных центрах катализатора.

3. Гипотеза об увеличении активности каталитической системы в реакции ГДО метилпальмитата за счёт увеличения количества кислотных центров проверена путём сравнения активности каталитических систем, представляющих механическую смесь гранул  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$  катализатора с гранулами «инертных» материалов ( $\text{SiC}$ ,  $\text{SiO}_2$ ) или с гранулами  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Впервые обнаружен синергетический эффект механической смеси  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$  катализатора и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  при их совместном использовании в реакции ГДО метилпальмитата.

4. Исследование катализаторов  $\text{Ni}_x\text{P}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , приготовленных различными способами, в реакции ГДО метилпальмитата показало, что наибольшую активность проявляют образцы, в которых активный компонент представлен фазой  $\text{Ni}_2\text{P}$ . Данная фаза может быть сформирована либо за счёт восстановления образца предшественника, приготовленного из фосфористой кислоты, либо в результате температурно-программируемого фосфидирования предварительно синтезированного образца  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в присутствии трифенилфосфина.

5. Показано, что  $\text{Ni}_2\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  катализаторы проявляют более высокую активность в реакции ГДО метилпальмитата по сравнению с нанесённым на «инертный» силикагель аналогом ( $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ ); а отличающееся на порядок количество кислород-содержащих соединений, в том числе образующихся на кислотных центрах (пальмитилпальмитат, диметиловый эфир) свидетельствует в пользу важной роли кислотных центров в процессе превращения метилпальмитата.

### ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Влияние условий приготовления на физико-химические и каталитические свойства системы  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$  / **И.В. Шаманаев**, И.В. Делий, В.П. Пахарукова, Е.Ю. Герасимов, В.А. Рогов, Г.А. Бухтиярова // Изв. Акад. Наук. Сер. Хим. — 2015. — Т. 64, № 10. — С. 2361–2370.
2. Effect of precursor on the catalytic properties of  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$  in methyl palmitate hydrodeoxygenation / **I.V. Shamanaev**, I.V. Deliy, P.V. Aleksandrov, E.Yu. Gerasimov, V.P. Pakharukova, E.G. Kodenev, A.B. Ayupov, A.S. Andreev, O.B. Lapina, G.A. Bukhtiyarova // RSC Adv. - 2016. - Vol. 6, issue 36. - P. 30372–30383.
3. HDO of Methyl Palmitate over Silica-Supported Ni Phosphides: Insight into Ni/P Effect / I.V. Deliy, **I.V. Shamanaev**, E.Yu. Gerasimov, V.P. Pakharukova, I.V. Yakovlev, O.B. Lapina, P.V. Aleksandrov, G.A. Bukhtiyarova // Catalysts. — 2017. — Vol. 7, no. 10.
4. Synergetic Effect of  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$  and  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Physical Mixture in Hydrodeoxygenation of Methyl Palmitate / **I.V. Shamanaev**, I.V. Deliy, E.Yu. Gerasimov, V.P. Pakharukova, E.G. Kodenev, P.V. Aleksandrov, G.A. Bukhtiyarova // Catalysts. — 2017. — Vol. 7, no. 11.
5. Катализатор гидродеоксигенации алифатических кислородсодержащих соединений и гидроизомеризации n-парафинов и способ его приготовления:

- RU2612303C1 / Г.А. Бухтиярова, И.В. Делий, Е.Н. Власова, **И.В. Шаманаев**, А.В. Токтарев, Г.В. Ечевский — 2017. — 29802273.
6. Optimization of Nickel Phosphide Catalysts Preparation for Methyl Palmitate Hydrodeoxygenation / **I.V. Shamanaev**, I.V. Deliy, E.Yu. Gerasimov, R.I. Kvon, V.A. Rogov, G.A. Bukhtiyarova // In abstract book of Summer School «Catalysis of Biomass» (CasCatBel). — 06/2014. — P. 8.
  7. Катализаторы гидродеоксигенации на основе фосфидов никеля / **И.В. Шаманаев**, И.В. Делий, Е.Ю. Герасимов, Р.И. Квон, В.А. Рогов, В.П. Пахарукова, Г.А. Бухтиярова // В тезисах докладов II Российского конгресса по катализу «РОСКАТАЛИЗ». — С. 234.
  8. Physicochemical and Catalytic Properties of Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>: Effect of Precursor Nature / **I.V. Shamanaev**, I.V. Deliy, E.Yu. Gerasimov, V.P. Pakharukova, V.A. Rogov, G.A. Bukhtiyarova // In abstract book of 1st Chemistry in Energy Conference. — P. 5B.
  9. Hydrodeoxygenation of Aliphatic Esters over Nickel Phosphide Catalysts / **I.V. Shamanaev**, I.V. Deliy, E.Yu. Gerasimov, V.P. Pakharukova, R.I. Kvon, V.A. Rogov, G.A. Bukhtiyarova // In abstract book of XII European Congress on Catalysis. — P. 1206–1207.
  10. Hydrodeoxygenation of Methyl Palmitate over Alumina-Supported Nickel Phosphide Catalysts: Effect of Precursor Nature / **I.V. Shamanaev**, I.M. Antonov, I.V. Deliy, E.Yu. Gerasimov, V.P. Pakharukova, G.A. Bukhtiyarova // In abstract book of Chemistry Conference for Young Scientists 2016 (ChemCYS 2016). — P. 246.
  11. SiO<sub>2</sub>-Supported Ni Phosphide Nanoparticles as Catalysts for Methyl Palmitate Hydrodeoxygenation / **I.V. Shamanaev**, I.M. Antonov, I.V. Deliy, E.Yu. Gerasimov, V.P. Pakharukova, A.S. Andreev, O.B. Lapina, G.A. Bukhtiyarova // In abstract book of The 21st International Conference on Phosphorus Chemistry. — P. 336.
  12. Особенности формирования фосфидов никеля на SiO<sub>2</sub> для процесса гидродеоксигенации метилпальмитата / **И.В. Шаманаев**, И.М. Антонов, И.В. Делий, Е.Ю. Герасимов, В.П. Пахарукова, Е.Г. Коденев, А.Б. Аюпов, А.С. Андреев, И.В. Яковлев, О.Б. Лапина, Г.А. Бухтиярова // В тезисах докладов III Российского конгресса по катализу «РОСКАТАЛИЗ». — С. 699–700.
  13. Гидродеоксигенация метилпальмитата на Ni фосфидных катализаторах: влияние метода приготовления / **И.В. Шаманаев**, И.М. Антонов, И.В. Делий, Е.Ю. Герасимов, В.П. Пахарукова, Г.А. Бухтиярова // В тезисах докладов III Российского конгресса по катализу «РОСКАТАЛИЗ». — С. 595–596.
  14. Cooperative Effect of Metal and Acid Sites of Supported Ni<sub>2</sub>P Catalysts in Methyl Palmitate Hydrodeoxygenation / I.V. Deliy, **I.V. Shamanaev**, I.M. Antonov, V.P. Pakharukova, E.Yu. Gerasimov, I.V. Yakovlev, A.S. Andreev, O.B. Lapina, G.A. Bukhtiyarova // In abstract book of 13th European Congress on Catalysis. — P. 17.
  15. Bifunctional Nature of Ni-Phosphide Catalysts for Methyl Palmitate Hydrodeoxygenation: Influence of the Amount of Active Component / **I.V. Shamanaev**, I.M. Antonov, I.V. Deliy, E.Yu. Gerasimov, V.P. Pakharukova, G.A. Bukhtiyarova // In abstract book of 7th International IUPAC Conference on Green Chemistry. — P. 123–124.
  16. Methyl Palmitate Hydrodeoxygenation over Ni-Phosphide Catalyst: Elucidation of the Reaction Scheme / **I.V. Shamanaev**, I.V. Deliy, P.V. Aleksandrov, S.I. Reshetnikov, G.A. Bukhtiyarova // In abstract book of 4th International Congress on Catalysis for Biorefineries, Catbior 2017. — P. 68–69.

ШАМАНАЕВ Иван Владимирович

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

Автореф. дисс. на соискание учёной степени кандидата химических наук.  
Подписано в печать 19.07.2018. Заказ № 38. Формат 60x84/16. Усл. Печ. л. 1.  
Тираж 100 экз.

Отпечатано в издательском отделе Института катализа СО РАН  
630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5  
<http://catalysis.ru>