

- ния трех-, четырех- и пентавалентного ванадия, 1966, а.с. 186754.
7. Нехорошева Н.И., Полотнюк О.Я., Александров Г.А., Боресков Г.К., Дзисько В.А., Гриднев Ю.М., Самахов А.А., Тарасова Д.В., Тихова А.С. а.с. 297282.
 8. Полотнюк О.-В.Я. Аэродинамические аспекты повышения эффективности технологических процессов. Современные проблемы механики гетерогенных сред. Сб. трудов конференции к 15-летию основания ИПРИМ РАН. М.: ИПРИМ РАН, 2005. Т. II. С. 236—242.
 9. Александров Г.А. Исследование процесса окисления нафталина на ванадий-калий-сульфат-силикагелевом катализаторе в условиях газового промотирования: дис. ... канд. техн. наук, 1974.

УДК 66.011

ПРОБЛЕМЫ СТАБИЛЬНОСТИ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРОДЕОКСИГЕНАЦИИ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА БИОМАССЫ

© 2012 г. В.А. Яковлев¹,
М.В. Быкова^{1,2}, С.А. Хромова^{1,2}

¹ Институт катализа СО РАН, Новосибирск

² Новосибирский государственный университет

Введение

В настоящее время наблюдается повышенный интерес к использованию органических веществ растительного происхождения в качестве альтернативного топлива, а также для получения других полезных продуктов [1, 2]. Однако многие из применяемых процессов химической переработки древесного сырья уступают по производительности и эффективности известным технологиям нефтепереработки и нефтехимии, требуют крупногабаритного оборудования и высоких энергетических затрат. Одной из наиболее перспективных технологий переработки древесины является пиролиз, использование которого позволяет получать из биомассы топливо: горючий газ, древесный уголь, жидкие продукты, а также сырье для химической промышленности [3, 4]. Для повышения доли жидких продуктов термическую деструкцию био-

полимеров проводят в условиях быстрого пиролиза, когда частицы биомассы быстро нагреваются ($> 1000\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$) при контакте с твердым теплоносителем, а продукты пиролиза быстро охлаждаются вне зоны пиролиза [5]. Выход жидких продуктов достигает 70 мас.% от исходной сухой биомассы [6]. Жидкие продукты пиролиза биомассы, называемые также бионефтью, представляют собой сложную смесь кислородорганических соединений, элементный состав которой близок к составу исходной биомассы. Бионефть обладает более высокой волюметрической энергетической емкостью (21 МДж/л для бионефти и 13,4 МДж/л для древесных пеллет [7, 8]), чем древесина, ее проще транспортировать и перерабатывать. Особенный интерес может представлять ее переработка совместно с нефтяными фракциями на стандартном нефтеперерабатывающем оборудовании. Однако для этого необходима предварительная переработка бионефти, чтобы избавиться от таких ее нежелательных свойств, как высокая вязкость и кислотность ($\text{pH} = 3$), низкая термическая стабильность, которая выражается в склонности к реполимеризации. Эти недостатки связаны с высоким содержанием в бионефти кислорода, и для повышения ее качества необходима

Яковлев В.А. – канд. хим. наук, зав. лабораторией каталитических процессов переработки возобновляемого сырья Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Тел.: (383) 330-62-54. E-mail: yakovlev@catalysis.ru

Быкова М.В. – аспирант, мл. науч. сотрудник того же института. Тел.: (383) 326-96-52. E-mail: bykova@catalysis.ru

Хромова С.А. – канд. хим. наук, науч. сотрудник того же института. Тел.: (383) 326-96-52. E-mail: khromova@catalysis.ru

разработка технологий, основанных на процессе гидродеоксигенации (ГДО) [9].

На настоящий момент разработка процесса гидродеоксигенации бионефти в основном ориентируется на применение 3 типов катализаторов: 1) традиционных сульфидированных катализаторов сероочистки $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [10, 11]; 2) катализаторов на основе благородных металлов (Rh, Ru, Pt и Pd), нанесенных на углеродные носители, а также TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 и цеолиты β , ZSM-5 и MCM-41 [12–17]; 3) гетерогенных катализаторов на основе переходных металлов несulfидной природы типа Ni-3266 (50 % $\text{Ni}/\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$) [11], Ni—Mo—B [18], карбидов и нитридов Mo и W [19–22], фосфидных катализаторов $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$, $\text{Co}_2\text{P}/\text{SiO}_2$, WP/SiO_2 [23], а также никелевого катализатора, модифицированного различными соединениями металлов [24]. Несмотря на то, что сульфидированные катализаторы являются наиболее изученными, существуют определенные сложности, связанные с их использованием. Так, в работах [25–28] отмечается необходимость вводить в реакционную смесь сульфидирующий агент для повышения стабильности сульфидированных катализаторов, поскольку содержание серы в бионефти недостаточно для поддержания катализатора в активном состоянии. В отсутствие серосодержащих добавок при гидродеоксигенации бионефти катализаторы $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ быстро теряют серу, восстанавливаются, что в свою очередь приводит к зауглероживанию катализатора. Добавки сульфидирующих агентов (тиофен, H_2S , CS_2) не решают проблем низкой эффективности данных типов катализаторов, так как при этом снижается общая активность сульфидированных катализаторов за счет конкурирующей адсорбции сульфидирующих добавок на активные центры катализатора [29, 30]. Кроме того, данный подход вызовет загрязнение модельных соединений и реальной бионефти серосодержащими соединениями продуктов гидродеоксигенации. Тем не менее, данный тип катализаторов на настоящий момент наиболее широко представлен в литературе как катализатор гидрооблагораживания продуктов быстрого пиролиза биомассы и заслуживает отдельного рассмотрения.

Второй тип катализаторов гидродеоксигенации на основе благородных металлов лишен в целом недостатков, свойственных сульфидированным катализаторам [31, 32]. Катализаторы на основе благородных металлов проявляют высокую активность

в гидродеоксигенации как ароматических и алифатических модельных кислородсодержащих соединений, так и реальной бионефти. Преимуществом таких катализаторов также является относительно высокая стабильность за счет того, что они меньше подвержены дезактивации в результате закоксовывания, чем сульфидированные катализаторы гидрообессеривания. Вместе с тем, процесс коксования катализаторов на основе благородных металлов также имеет место. Поскольку в данном случае в основном используются катализаторы, нанесенные на углеродные носители, то возникает проблема с их регенерацией через отжиг. Учитывая их высокую стоимость, применение катализаторов на основе благородных металлов в крупнотоннажном процессе гидрооблагораживания бионефти с целью получения углеводородов топливного назначения представляется маловероятным, и данные катализаторы не являются предметом рассмотрения настоящего обзора.

Наиболее перспективным типом катализаторов гидродеоксигенации продуктов пиролиза биомассы является недорогой катализатор несulfидной природы. Поскольку одним из наиболее распространенных типов катализаторов гидрирования являются никелевые [33], то очевидно, что при разработке других типов катализаторов гидрооблагораживания бионефти основной поиск ведется среди никелевых систем. Данные системы также рассмотрены в настоящем обзоре. Следует отметить, что продукты быстрого пиролиза биомассы (бионефть) обладают рядом свойств и особенностей, которые необходимо учитывать при разработке как процесса их переработки, так и катализатора для этого процесса. В связи с этим представляется необходимым в первую очередь рассмотреть свойства смеси кислородорганических соединений, образующейся при быстром пиролизе измельченной древесины.

Состав и свойства бионефти

Элементный состав получаемых в процессе быстрого пиролиза жидких продуктов (бионефть) незначительно отличается от состава исходной растительной биомассы. Бионефть представляет собой сложную многокомпонентную смесь более 400 различных органических соединений [34] — алифатических и ароматических спиртов, эфиров, кетонов, карбоновых кислот, сахаров и др., которые являются продуктами деполимеризации и дефрагментации компонентов растительной биомассы — целлюло-

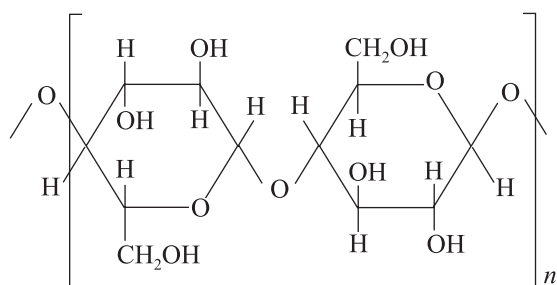


Рис. 1. Структурная формула мономера целлюлозы [35]

зы, гемицеллюлозы и лигнина в процессе пиролиза. Целлюлоза является линейным полисахаридом, построенным из звеньев $C_6H_{10}O_5$ (рис. 1), и имеет представленную структуру.

Гемицеллюлоза представляет собой разветвленные полисахариды, в основном построенные из звеньев $C_5H_8O_4$ с более короткими, чем у целлюлозы, цепочками. Ароматическая структура лигнина состоит из комбинации фенилпропановых структурных единиц, которые связаны друг с другом посредством эфирных и углерод-углеродных связей (рис. 2). Из функциональных групп в лигнине преобладают метоксильные и фенольные.

По составу бионефть существенно отличается от традиционных топлив и не удовлетворяет требованиям, предъявляемым к жидким моторным топливам. Она имеет более низкую калорийность, чем дизельное топливо, высокую вязкость и кислотность, а также нестабильна при хранении и склонна к полимеризации, особенно при термообработке [36]. Высокая кислотность и, как следствие, агрессивность бионефти делает ее непригодной для использования

в двигателях внутреннего сгорания. Все эти свойства обусловлены высоким содержанием кислорода (см. табл. 1), который входит в состав практически всех органических соединений — компонентов бионефти, а также воды. Однако жидкость, полученная при пиролизе растительной биомассы, имеет и некоторые преимущества перед нефтью. К ним относится низкое содержание в бионефти соединений азота и серы ($< 0,01\%$ [37]).

Ниже приведены данные по химическому составу бионефти, полученной при пиролизе измельченной древесины сосны обыкновенной при температуре 520°C и временах контакта 1–2 с [38]. Видно, что основными компонентами бионефти являются водорастворимые сахара, карбоновые кислоты, спирты, альдегиды и кетоны. Чтобы более детально идентифицировать состав бионефти, обычно используют ее предварительную обработку (экстракция водой водорастворимых компонентов). При экстракции в основном переходят в водную фазу водорастворимые органические компоненты (алифатические карбоновые кислоты, спирты, сахара) — продукты термодеструкции целлюлозы и гемицеллюлозы [39].

Соединения	Содержание, мас. %
Кислоты, спирты.....	7,6
Альдегиды, кетоны, мономеры лигнина	14,8
Вода.....	24,7
Сахара.....	34,6
Экстрактивные вещества	3,8
Низкомолекулярный лигнин.....	11,4
Высокомолекулярный лигнин.....	3,0

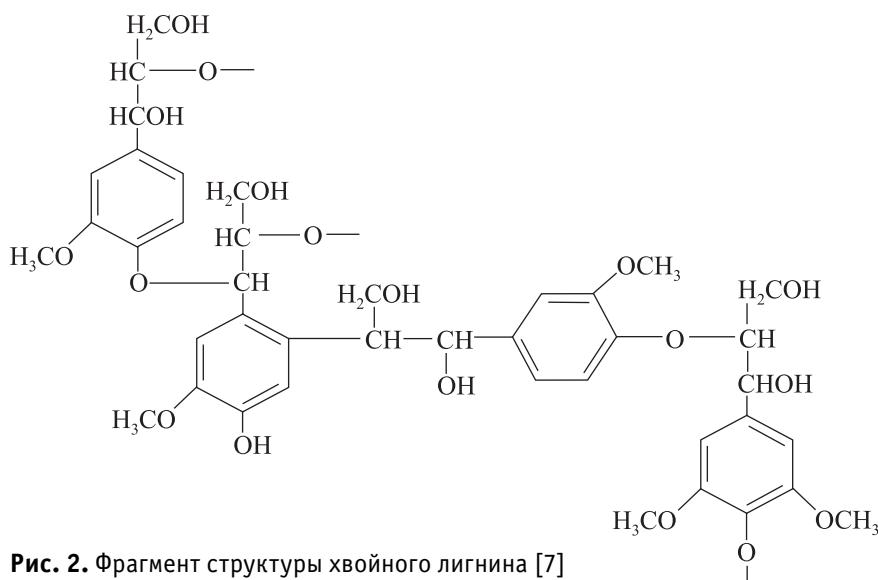


Рис. 2. Фрагмент структуры хвойного лигнина [7]

На рис. 3 отражены структурные формулы некоторых соединений — компонентов бионефти.

В органической фазе большинство идентифицированных компонентов представляют собой фенолы с кето- и альдегидными группами в ароматическом кольце, т.е. являются продуктами термического разложения лигнина и основными компонентами водонерастворимой части бионефти. Кроме того, практически все функциональные группы-заместители содержат в своем составе атомы кислорода. Часть продук-

Таблица 1
Элементный состав и свойства тяжелого
дизельного топлива и бионефти, полученной
при пиролизе древесины [6]

Характеристики	Бионефть	Тяжелые нефтяные фракции
Содержание воды, мас. %	15–30	0,1
pH	2,5	–
Плотность, г/см ³	1,2	0,94
Содержание атомов элементов, %:		
С	54–58	85
Н	5,5–7,0	11
О	35–40	1,0
N	0–0,2	0,3
Зольность, мас. %	0–0,2	0,1
Теплота сгорания (МДж/кг)	16–19	40
Вязкость при 50 °С, мПа·с	40–100	180

Сульфидированные катализаторы гидродеоксигенации продуктов пиролиза биомассы

Процесс гидродеоксигенации (ГДО) имеет много общего с такими промышленными подходами гидрооблагораживания нефти, как гидрообессеривание или очистка нефти от соединений азота. Несмотря на то, что содержание кислорода в составе нефтяных фракций обычно не превышает 1 мас.%, процесс гидродеоксигенации кислородорганических компонентов нефти также реализуется при гидроочистке в присутствии традиционных сульфидированных катализаторов.

Именно общность процессов гидродеоксигенации и гидродесульфидирования, а также высокий уровень проработанности технологии гидроочистки нефтепродуктов определили для исследователей первоначальный выбор катализаторов гидродеоксигенации бионефти в пользу традиционных сульфидированных катализаторов нефтепереработки — Ni—Mo и Co—Mo систем, нанесенных на Al_2O_3 [40—42]. Природа сульфидированных катализаторов определяет их удельную активность в различных процессах гидрогенолиза. В качестве примера можно привести ряды активности типичных сульфидированных катализаторов гидроочистки нефтепродуктов для таких процессов, как гидродесульфидирование, гидродеазотирование, гидродеоксигенация и гидрирование. Как видно из данных, приведенных ниже, наибольшей активностью в реакции гидродеоксигенации обладают Ni—Mo и Co—Mo катализаторы.

Процесс Активность катализаторов

Гидродесульфидирование.....Co—Mo > Ni—Mo >
> Ni—W > Co—W

ГидродеазотированиеNi—Mo = Ni—W >
> Co—Mo > Co—W

Гидродеоксигенация.....Ni—Mo > Co—Mo >
> Ni—W > Co—W

Гидрирование олефиновNi—W > Ni—Mo >
и ароматических соединений > Co—Mo > Co—W

Так, в патенте [43] для гидродеоксигенации были использованы никелевый и Co—Mo/ Al_2O_3 катализаторы. На Ni катализаторе процесс проводили при 250 °C и давлении водорода 14 МПа, и при объемной скорости подачи бионефти (LHSV) 0,32—0,45 ч⁻¹ содержание кислорода в бионефти снизилось с 45 % до

20—25 мас.%. Использование Co—Mo катализатора позволило достигнуть аналогичного результата при 270 °C. Однако оба катализатора быстро дезактивировались в результате зауглероживания. Для решения проблемы закоксовывания катализаторов гидродеоксигенации была предложена двухступенчатая схема переработки бионефти [44]. На первом этапе процесс проводится в присутствии Ni или Co—Mo катализатора при пониженных температурах (250—300 °C) с получением стабилизированных продуктов с содержанием кислорода 26—27 %. На данном этапе алифатические и ароматические кислородсодержащие соединения теряют часть кислородных групп, и снижается их способность полимеризоваться при более высоких температурах. Именно в этом и заключается эффект стабилизации. На второй стадии смесь обрабатывается водородом при 14 МПа и температуре 350 °C на сульфидированном Co—Mo/ Al_2O_3 катализаторе до снижения содержания кислорода до 2—3 мас.%. В двухступенчатом процессе сульфидированный катализатор обладает большей стабильностью, поскольку кислотность бионефти после проведения первой стадии снижается, что является положительным фактором, поскольку γ - Al_2O_3 растворяется в кислой среде. Интересный подход был применен в работе Zhang с соавт. [10], которые разделили жидкие продукты пиролиза на две фазы — водную и органическую. Органическую часть подвергли гидродеоксигенации в присутствии Co—Mo—P/ γ - Al_2O_3 катализатора при давлении водорода 2 МПа и температуре 360 °C (было показано, что эта температура является оптимальной для данного процесса и реагентов). В этих условиях удалось снизить содержание кислорода с 42 до 3 мас.%.

Приведенные выше примеры показывают, что, учитывая многокомпонентность бионефти, для эффективной ее деоксигенации необходимо более детальное исследование данного процесса с использованием как модельных соединений [30, 45, 46], так и их смесей [47—50]. Это позволило бы определить реакционную способность каждого типа кислородорганических компонентов бионефти по отдельности, а также влияние других параметров процесса на активность и стабильность сульфидированных катализаторов.

Не вдаваясь в подробности механизма гидродеоксигенации на сульфидированных катализаторах гидроочистки, необходимо отметить некоторые его особенности. Были исследованы закономерности протекания реакций гидродеоксигенации для отде-

льных классов соединений — компонентов бионифи: производных фенола [51, 52], бензофурана [53, 54], алифатических соединений [55, 56]. Полученные данные по селективности образования продуктов показали наличие двух параллельных маршрутов протекания реакции, одним из которых является прямая гидродеоксигенация без гидрирования ароматического кольца, вторым — гидрирование бензольного кольца без удаления кислорода.

В работе [57] описаны два типа активных центров, участвующих в указанных процессах. Центры, на которых протекает гидрирование ароматического кольца, обладают электроноакцепторными свойствами, и на них реагент адсорбируется плоскостью — π -системой кольца; центры второго типа имеют электронодонорный характер, на них реагент адсорбируется вертикально к поверхности катализатора, через гетероатом. Те же закономерности были получены и в работе [58], посвященной изучению кинетики гидродеоксигенации моно- и диметилзамещенных фенолов на промышленном сульфидированном $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторе при 300 °С и 5 МПа H_2 . Кроме того, при добавлении H_2S значительно снижалась селективность образования толуола, что свидетельствует о разном влиянии сероводорода на скорость протекания реакции по первому и второму маршрутам. Кинетические исследования подтвердили предположение авторов о том, что за протекание реакции по обоим маршрутам отвечают разные активные центры катализатора: на центрах для прямой гидродеоксигенации происходит адсорбция реагента σ -связью атома кислорода и разрыв связей $\text{C}-\text{O}$, на активных центрах второго типа — адсорбция π -связью ароматического кольца и его гидрирование. По мнению авторов работы [59], так же как и в случае гидродесульфидирования, удаление кислорода из ароматических соединений может происходить как до, так и после гидрирования бензольного кольца, что не противоречит положению о существовании двух типов активных центров.

Деактивацию сульфидированных катализаторов в процессе гидродеоксигенации кислородсодержащих органических соединений обычно связывают с их зауглероживанием и образованием продуктов с большой молекулярной массой, а также замещением серы в сульфидной структуре кислородом. Кроме того, вода, образующаяся в ходе реакции, также может являться слабым ингибитором реакции гидродеоксигенации [60]. Принимая во внимание наличие описанных выше двух типов активных цен-

тров, представляет интерес рассмотрение влияния различных факторов (H_2O , коксообразование и др.) на их стабильность.

Вода является одним из продуктов реакции гидродеоксигенации, в виде H_2O удаляется кислород из кислородсодержащих соединений, и если она образуется в значительных количествах (при высоких степенях конверсии), ее влияние на протекание процесса может быть заметно. По мнению Viljava с соавт. [29], неселективное блокирование активных центров водой должно снижать скорость образования продуктов по обоим маршрутам реакции в отсутствие сульфидирующего агента. Однако в работе Vogelzang с соавт. [25], где была исследована стабильность и активность $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Ni-Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в сульфидной и оксидной форме в гидродеоксигенации 1-нафтола при 225 °С и 12 МПа H_2 , дезактивация, которую авторы работы связывают с присутствием воды, образующейся в ходе реакции, сопровождалась изменением селективности образования продуктов, причем скорость их образования по ГДО-маршруту (гидрогенолиз $\text{C}-\text{O}$ связи) уменьшалась быстрее, чем для маршрута гидрирования кольца. Этот эффект был более ярко выражен в случае сульфидной формы катализатора. После прокаливании в водороде при температуре 400 °С активность катализаторов практически восстанавливалась, что подтверждает предположение авторов о том, что активные центры катализатора блокируются при адсорбции воды. С другой стороны, полученные авторами данные подтверждают положение о наличии двух типов активных центров — ГДО и гидрирования как для сульфидных, так и для оксидных форм катализатора. Центры электронодонорного характера, отвечающие за прямой гидрогенолиз $\text{C}-\text{O}$ связи, подвергаются влиянию воды в большей степени, чем электроноакцепторные центры второго типа.

В работе [55] также исследовалось влияние воды на активность промышленных сульфидированных $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в реакции гидродеоксигенации алифатических сложных эфиров — метилового и этилового эфиров гептановой кислоты. В реактор подавался водород, насыщенный парами воды. Таким образом, при максимальном содержании воды молярное отношение эфир/вода составляло 1,6. Во всех экспериментах катализатор со временем дезактивировался, снижение активности составляло около 10 % за 4 ч. При добавлении в реакционную смесь воды конверсия

снижалась во всех случаях, добавление сероводорода повышало активность катализаторов; при добавлении же одновременно воды и H_2S конверсия повышалась до значения, достигаемого в отсутствие воды и сероводорода. Несмотря на то, что присутствие воды снижает конверсию реагентов, главными причинами дезактивации авторы считают потерю катализатором серы и закоксовывание (содержание углерода составляло 6,3 мас.% для NiMo и 7,5 мас.% для CoMo после 3 ч реакции). Также и Bredenberg с соавт. [26] отмечают, что не только присутствие воды оказывает влияние на стабильность сульфидных катализаторов. При гидродеоксигенации некоторых ароматических соединений на промышленном сульфидированном катализаторе $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ в температурном интервале 350—400 °С и в отсутствие растворителя, т.е. когда в реактор подавались чистые кислородсодержащие реагенты, дезактивация катализатора происходила достаточно быстро, в течение нескольких часов. Авторы связывают это с влиянием образующейся в ходе реакции воды на катализатор, потерей серы активными центрами и закоксовыванием катализатора. Odebunmi с соавт. [49], напротив, не наблюдали влияния воды на дезактивацию. Они проводили реакцию гидродеоксигенации *o*-, *m*- и *n*-крезолов на промышленном сульфидированном $\text{CoMo}/\gamma\text{—Al}_2\text{O}_3$ катализаторе при давлении водорода 68 атм и $t = 400$ °С, в качестве растворителя использовали *n*-гексадекан, при этом в реактор дополнительно подавали воду. Основными продуктами превращения всех крезолов были толуол и метилциклогексан. Результаты показали, что вода не оказывает заметного ингибирующего действия на протекание реакции, так как степень превращения *m*-крезола не зависела от присутствия воды.

Поскольку сульфидированные катализаторы для предотвращения потери ими активности необходимо поддерживать в сульфидной форме [26—28, 61], представляет интерес исследование влияния сульфидирующих агентов (обычно в качестве таких агентов используют H_2S или CS_2) на стабильность катализаторов и селективность образования продуктов реакции по двум описанным выше маршрутам. В большинстве работ, посвященных этому вопросу, отмечается негативное влияние сульфидирующих агентов на активность катализаторов в гидродеоксигенации, причем присутствие их не влияет или лишь в незначительной степени влияет на конверсию исходного вещества, в то время как се-

ллективность образования целевых продуктов снижается. Например, Bredenberg с соавт. [26] показали, что в процессе гидродеоксигенации модельного соединения анизол на сульфидированном CoMo/C катализаторе в присутствии сероводорода степень деоксигенации значительно снижается, причем подавляется реакция гидрогенолиза $\text{C}_{\text{ар}}\text{—O}$ связи с образованием ароматических соединений, в то время как на гидрирование ароматического кольца H_2S оказывается слабое влияние. Это также подтверждает предположение о существовании двух типов активных центров катализатора, принимающих участие в процессе гидродеоксигенации. Senol с соавт. [62], как и большинство исследователей, полагают, что процесс гидрогенолиза C—O связи протекает на координационно-ненасыщенных активных центрах. Именно с этим они связывают наблюдаемый в проведенных экспериментах ингибирующий эффект H_2S на протекание реакций, приводящих к образованию углеводов из фенола. Ими было исследовано влияние сульфидирующего агента H_2S на активность промышленных $\text{NiMo}/\gamma\text{—Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CoMo}/\gamma\text{—Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в гидродеоксигенации модельных соединений бионефти — ароматических и алифатических соединений. Было обнаружено, что сероводород подавляет реакции гидрогенолиза и гидрирования на NiMo катализаторе, а на CoMo в основном реакцию гидрогенолиза в том случае, когда в качестве реагента использовали фенол. Ингибирующее влияние H_2S авторы связывают с конкурентной адсорбцией фенола и сероводорода на координационно-ненасыщенных активных центрах. Ferrari с соавт. [28] исследовали влияние парциального давления сероводорода и температуры сульфидирования на активность и селективность CoMo/C катализаторов в реакции гидродеоксигенации. Углеродный носитель имел удельную поверхность 1100 м²/г. Данный носитель был выбран для того, чтобы избежать дезактивации катализатора в результате закоксовывания, как это происходит с оксидом алюминия из-за наличия на его поверхности кислотных центров. Для реакции использовали смесь модельных соединений — гваякол, этиловый эфир декановой кислоты и 4-метилацетофенон. ГДО проводили при температуре 270 °С для гваякола и этилового эфира декановой кислоты и при 200 °С для 4-метилацетофенона, давление водорода составляло 7 МПа. Продуктами реакции превращения гваякола были фенол, катехол, бензол, циклогексан и циклогексен. Было показано, что давление

сероводорода не оказывает влияния на степень превращения гваякола на CoMo/C катализаторе. Однако сероводород подавляет реакцию прямого гидрогенолиза C–O_{ар} связи, тем самым оказывая влияние на селективность процесса. Viljava с соавт. [27] исследовали влияние сульфидирующего агента (H₂S) на активность и стабильность CoMo катализатора в реакции гидродеоксигенации фенола и анизол. Было показано, что в присутствии сероводорода степень деоксигенации значительно снижается, причем подавляется реакция гидрогенолиза с образованием ароматических соединений, в то время как на гидрирование ароматического кольца H₂S оказывает слабое влияние. С другой стороны, имеются данные об отсутствии какого-либо влияния H₂S и на селективность, например, Huuska с соавт. [61] было исследовано влияние H₂S на активность катализаторов в гидродеоксигенации анизол (в реакционную смесь подавали 0,5 об.% CS₂, который в условиях реакции превращался в H₂S). Используемая в этих экспериментах концентрация CS₂ в 10 раз превышала обычную его концентрацию, необходимую для поддержания катализатора в сульфидном состоянии. Результаты тестов показали, что увеличение концентрации сульфидирующего агента не влияет ни на степень превращения анизол, ни на селективность образования продуктов его превращения. В целом данные указанных выше работ дополняют друг друга, из чего можно заключить, что основную роль в реакции гидродеоксигенации кислородароматических соединений играют координационно-ненасыщенные центры, на которых реализуются элементарные акты как гидрирования ароматического кольца, так и гидрогенолиза C–O связи.

Gandarias с соавт. [63] проводили исследование активности и стабильности NiMo катализатора, модифицированного фосфором, в сульфидной и восстановленной форме в процессе гидродеоксигенации фенола. Снижение активности восстановленного NiMo катализатора после 1100 мин проведения реакции они связывают с зауглероживанием катализатора. В случае сульфидного NiMo катализатора активность возрастала с увеличением времени реакции при низких температурах, а при высоких — снижалась. Такое поведение авторы объясняют следующим образом: в восстановленной форме NiMo катализатор более активен, чем в сульфидной, при низких температурах и в отсутствие доноров серы он теряет серу, и его активность возрастает. При высоких температурах (300–350 °C) положительный эффект от поте-

ри катализатором серы компенсируется снижением активности в результате зауглероживания, которое происходит более интенсивно при высоких температурах, чем при низких. Вuи с соавт. [64] проводили исследование стабильности CoMo и NiMo катализаторов на различных носителях в сульфидной и восстановленной форме в процессе гидродеоксигенации гваякола. Авторы отмечают, что использование в качестве носителя γ -Al₂O₃ приводит к повышению выхода продуктов метилирования фенола, которое связано с присутствием на поверхности носителя льюисовских кислотных центров. Кроме того, в случае γ -Al₂O₃ наблюдается высокий выход продуктов с высокой молекулярной массой, являющихся предшественниками углеродных отложений.

Таким образом, дезактивацию сульфидированных катализаторов в процессе гидродеоксигенации кислородсодержащих органических соединений связывают с их зауглероживанием и образованием продуктов с большой молекулярной массой, а также замещением серы в сульфидной структуре кислородом. Носителем для сульфидированных катализаторов обычно является γ -Al₂O₃, из-за присутствия на его поверхности кислотных центров такие катализаторы достаточно быстро дезактивируются в результате закоксовывания даже при проведении реакции со смесью модельных соединений. Углеродные носители лишены этого недостатка, но при их использовании затруднительна регенерация катализаторов. Используемые в качестве добавок сульфидирующие агенты (тиофен, H₂S, CS₂) не решают проблем низкой эффективности данных типов катализаторов, так как отмечается при этом снижение общей активности сульфидированных катализаторов за счет конкурирующей адсорбции сульфидирующих добавок на активные центры катализатора. Кроме того, данный подход приводит к загрязнению серосодержащими соединениями продуктов гидродеоксигенации как модельных соединений, так и реальной бионефти. Учитывая отмеченное выше негативное влияние воды на сульфидированные катализаторы, перспективность применения их в процессах гидродеоксигенации бионефти с высоким содержанием воды также вызывает сомнения. В связи с этим актуальность разработки несulfидных катализаторов гидродеоксигенации бионефти представляется очевидной, при этом необходимо учитывать склонность их к зауглероживанию, стабильность в кислой среде в присутствии воды и возможность регенерации катализатора.

Несульфидные никельсодержащие катализаторы гидродеоксигенации

Представленные выше особенности сульфидных катализаторов в реакции гидродеоксигенации модельных кислородорганических соединений и реальной бионефти подтолкнуло исследователей к поиску новых типов катализаторов для ее гидрооблагораживания. Одним из таких подходов было тестирование оксидных форм традиционных катализаторов гидроочистки нефтепродуктов в гидродеоксигенации продуктов пиролиза биомассы. Данные экспериментов Vogelzang с соавт. [25] по гидродеоксигенации 1-нафтола свидетельствуют о том, что активность $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Ni-Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в несульфидной форме выше, чем в сульфидной. В то же время противоположные результаты были получены в другой работе [27], где использовался промышленный катализатор гидроочистки (Ketjenfine 742-1.3Q, «Akzo Chemie»), содержащий 4,4 мас.% CoO и 15 мас.% MoO_3 на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, в сульфидной и оксидной формах. Результаты тестирования катализатора в гидродеоксигенации анизола при 1,5 МПа H_2 и 250 °С показали более высокую начальную степень его конверсии на сульфидированном катализаторе (88,2 %), чем на катализаторе в оксидной форме (63,3 %), причем степень деоксигенации, т.е. выход продуктов, не содержащих кислород, на сульфидном катализаторе составляла 10,4 %, в то время как на оксидном аналоге таких продуктов не обнаружено. Было показано, что на оксидном катализаторе превращение анизола в фенол связано с присутствием кислотных центров на поверхности оксида алюминия. Процесс гидродеоксигенации, судя по всему, в данном случае не реализуется, поскольку при 250 °С не происходит восстановление NiO до Ni^0 , который и обеспечивает активность катализатора в реакциях гидрирования и гидродеоксигенации. Кроме того, необходимо отметить, что реакционная способность кислородароматических соединений гораздо ниже, чем алифатических кислородорганических соединений. Bunch с соавт. [30] сравнили активность $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в восстановленной и сульфидированной форме в реакции гидродеоксигенации бензофурана. Во всем интервале исследуемых температур (200–320 °С) конверсия бензофурана на восстановленном образце была выше, чем на сульфидированном; например, при температуре 200 °С конверсия составляла, соответственно, 80 % и 35 %. Тем не менее, при этом деоксигенация не наблюда-

лась, а образовывались продукты частичного гидрирования бензофурана с раскрытием пятичленного цикла без удаления кислорода. При повышении температуры до 320 °С выход продуктов раскрытия пятичленного кольца увеличивался, а степень деоксигенации также была близка к нулю. Следовательно, вне зависимости от состояния биметаллической Ni-Mo или Co-Mo фазы (сульфидированное, оксидное или восстановленное), данный тип катализаторов для гидродеоксигенации бионефти неперспективен и требуется использование других типов катализаторов гидрогенолиза.

Традиционные никелевые катализаторы гидрирования также рассматривались в качестве катализаторов гидрооблагораживания бионефти. Так, например, никелевый катализатор Ni-1404, содержащий 68 % никеля, проявляет примерно такую же активность, как и сульфидированный $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатор при гидродеоксигенации бионефти при 340 °С и давлении водорода 16,8 МПа [65]. Однако после нескольких часов никелевый катализатор дезактивировался и показывал более низкую активность, чем сульфидированный. При этом основным продуктом гидрооблагораживания бионефти была легкая бензиновая фракция с $t_{\text{кип}} = 50\div 225$ °С. Судя по всему, причиной падения активности никелевого катализатора являлось коксование никелевой фазы. Кроме того, в присутствии Ni-1404 катализатора выход нежелательных продуктов, а именно легких углеводородов состава $\text{C}_1\text{—C}_4$, достигает 15 %, что снижает выход целевых продуктов и увеличивает потребление H_2 . В то же время на сульфидированных катализаторах выход углеводородов $\text{C}_1\text{—C}_4$ составил всего 1–2 %. Высокий выход газообразных продуктов был также получен в работе [11] при гидродеоксигенации бионефти при 400 °С в присутствии никеля Ренея.

Как отмечалось выше [44], перспективной является 2-стадийная переработка бионефти, когда первая стадия проводится при более низкой температуре (250–280 °С), что дает возможность избежать преждевременного коксования катализатора, а также реполимеризации кислородорганических компонентов. На первой стадии при низкой температуре содержание кислорода в биожидакости снижается с 35–45 мас.% до 22–28 %, а соотношение H/C составляет ~1,5. Вторая стадия проводится при более высоких температурах (350–360 °С), что позволяет получать продукты с низким содержанием кислорода (2–3 %) и H/C ~1,7. При этом нессульфидированные

катализаторы типа Ni-3266 (50 % Ni/SiO₂—Al₂O₃) использовались только на первой стадии гидрообработки, основной целью которой была частичная деоксигенация и насыщение водородом продуктов переработки. Как было показано в работе [66], использование Ni-3266 при повышенных температурах (310—340 °С) вызвало забивание проточного реактора продуктами коксообразования. Необходимо отметить, что при гидрооблагораживании бионефти типичные никелевые катализаторы гидрирования более склонны к закоксовыванию, чем сульфидированные катализаторы гидроочистки. Кроме того, поскольку реакция гидродеоксигенации на поверхности катализатора реализуется по окислительно-восстановительному механизму, то необходимы соответствующие реакционные условия для обратного восстановления поверхностно-окисленного никеля. При пониженных температурах (250—280 °С — температура предлагаемой первой стадии) процесс обратимого восстановления окисленного никеля в составе монометаллического катализатора представляется маловероятным [67], что в свою очередь приведет к выщелачиванию активного компонента никелевых катализаторов.

В связи с этим никелевые катализаторы для процессов гидродеоксигенации бионефти попадают в двойственную ситуацию, когда, с одной стороны, они не должны использоваться при низкой температуре для предотвращения выщелачивания, а с другой стороны, они быстро коксуются при повышенных температурах. Таким образом, для повышения активности и стабильности несulfидных катализаторов (в том числе никельсодержащих систем) необходимо применять особые подходы к разработке эффективных катализаторов гидрооблагораживания бионефти, включая нетрадиционные способы приготовления и модифицирование катализатора различными соединениями.

Примером этому являются никелевые и кобальтовые катализаторы, приготовленные восстановлением соответствующих солей раствором боргидрида натрия NaBH₄ [18, 68—70]. Получаемые таким способом аморфные катализаторы привлекают к себе внимание в течение последних 20 лет благодаря своей высокодисперсной морфологии и высокой концентрации координационно-ненасыщенных центров. Данные катализаторы были испытаны также в реакциях гидрирования [70, 71] и гидродехлорирования [72, 73], где была показана их высокая активность в реакции гидрогенолиза. Очевидно, что дан-

ные катализаторы должны обладать определенной активностью и в реакции гидродеоксигенации, что и было показано в работах [18, 68—70]. При восстановлении солей Ni и Co боргидридом натрия происходит образование аморфной высокодисперсной фазы состава Ni₂B, Co₂B, которая и отвечает за высокую активность данных катализаторов в реакциях гидрогенолиза при мягких условиях. Кроме того, Wang с соавт. методом РФЭС было показано [18], что активность биметаллической системы Ni—Mo—В зависит от количества Mo⁺⁴ фазы, которая образуется в результате восстановления NaBH₄ гептамолибдата аммония: Mo⁺⁶ → Mo⁺⁴. Отмечается синергическое влияние Ni и Mo в реакции гидродеоксигенации фенола, из чего следует предположить, что активные центры Ni отвечают за активацию водорода, а Mo⁺⁴ — за дополнительную активацию кислород-органических соединений. Также было показано, что, как и в случае сульфидированных катализаторов, оптимальным соотношением является Ni/Mo = 1/2. Тем не менее, повышение температуры до 250 °С вызывает резкое падение активности боридного катализатора за счет его спекания. Повысить термостабильность боридных катализаторов может либо нанесение активного компонента на носитель [74], либо стабилизация соединениями других переходных металлов. Так, например, в работе [68] исследовалось влияние добавок Co и La (15 % к Ni) к Ni—Mo—В катализатору с последующим тестированием в гидродеоксигенации фенола при 4,0 МПа Н₂. При введении Co и La в катализатор уменьшался средний размер частиц аморфной фазы и увеличивалась площадь удельной поверхности — с 38,4 м²/г для Ni—Mo—В до 52,7 м²/г для Co—Ni—Mo—В и 116,6 м²/г для La—Ni—Mo—В. Также при помощи метода РФА по степени кристаллизации аморфных образцов при температуре 275 °С было показано повышение термической стабильности, которая в большей степени увеличивается при введении La, чем Co. В реакции гидродеоксигенации фенола наибольший выход деоксигенированных продуктов при 250 и 275 °С (91,2 и 73,9 % соответственно) обеспечил Co—Ni—Mo—В катализатор. Однако при повышении температуры реакции до 275 °С общая степень превращения фенола снижалась, что указывает, по-видимому, на спекание аморфной фазы катализатора в течение 10 ч реакции либо на интенсификацию процесса коксования катализатора.

Последующая работа того же коллектива авторов [69] посвящена исследованию влияния состава

Со—Мо—В катализатора через варьирование соотношения Со/Мо на его активность в гидродеоксигенации фенола, бензальдегида и ацетофенона. Наибольшей активностью обладает катализатор с соотношением Со/Мо = 1/3, что близко к оптимальному соотношению металлов для традиционного сульфидированного катализатора сероочистки Со—Мо/Al₂O₃ [75]. Методами ЭМ и РФА также было показано, что данный катализатор проявляет термическую стабильность при прокаливании (300 °С) и сохраняет свое рентгеноаморфное состояние. Вместе с тем необходимо отметить, что гидрооблагораживание бионефти необходимо проводить при более высоких температурах (300—400 °С), а также предполагать многократный отжиг закоксованных катализаторов во время регенерации при температурах 500—600 °С. Будут ли стабильны боридные системы при таких температурах? Вопрос остается пока без ответа. Однако данное направление разработки катализаторов гидродеоксигенации бионефти, безусловно, является перспективным и заслуживает продолжения.

При рассмотрении катализаторов гидродеоксигенации продуктов пиролиза биомассы безусловно привлекает внимание цикл работ, посвященный исследованию карбидов и нитридов Мо и W в качестве катализаторов гидродесульфидирования, гидрирования и гидродеоксигенации [19—22], которые позиционируются в первую очередь как катализаторы гидроочистки нефтепродуктов. На примере β-Mo₂C показано, что при одновременной реализации всех трех указанных процессов на поверхности катализатора присутствуют 2 типа активных центров. Карбид молибдена отвечает за активность в процессах гидрирования и гидродеоксигенации. Вторым типом активных центров является карбосульфид молибдена, которому приписывают активность во всех трех процессах. Следует отметить, что присутствие всего 2 % бензофурана в реакционной смеси в качестве субстрата для деоксигенации снижает в 2 раза скорость гидрирования кумола при 250 °С и 5,1 МПа H₂. Тем не менее, было показано, что кислородорганика является обратимым ингибитором реакции гидрирования, в то время как серосодержащие соединения (на примере дибензотиофена) — каталитическим ядом для Mo₂C как катализатора гидрирования кумола. Учитывая, что бионефть имеет низкое содержание серы, можно говорить о перспективности данных типов катализаторов, наряду с никелевыми системами, для гидрооблагораживания бионефти.

Отдельно следует рассмотреть применение фосфидных катализаторов, нанесенных на SiO₂, в реакции гидродеоксигенации кислородорганических соединений [23, 76]. Данный тип катализаторов готовился методом пропитки SiO₂ растворами солей соответствующих переходных металлов и фосфата аммония с последующим прокаливанием и восстановлением *in situ* в H₂, который детально описан в работах [77—79]. В работе [23] представлены результаты исследования гидродеоксигенации гваякола (2-метоксифенола) при 300 °С и 0,1 МПа H₂ в проточном реакторе при различных временах контакта. В качестве катализаторов использовались Ni₂P/SiO₂, Fe₂P/SiO₂, MoP/SiO₂, Co₂P/SiO₂ и WP/SiO₂, которые сравнивались с коммерческими катализаторами 5 % Pd/Al₂O₃ («BASF Catalysts, In.») и CoMoS («Haldor Topsoe»). При достаточно длительном времени контакта (τ = 20,2 мин) был определен относительный ряд активности фосфидных катализаторов, который выглядит следующим образом: Ni₂P/SiO₂ > Co₂P/SiO₂ > Fe₂P/SiO₂ > WP/SiO₂ > MoP/SiO₂. Основными продуктами при этом были бензол и фенол. Тестирование катализаторов при разных температурах (200—300 °С) в течение 100 ч показало, что Ni₂P/SiO₂ и Co₂P/SiO₂ обладают много большей активностью и стабильностью, чем остальные катализаторы. Падение активности катализаторов связывалось с их закоксовыванием, которое было наиболее ярко выражено для Fe₂P/SiO₂. Три фосфидных катализатора (Ni₂P/SiO₂, Co₂P/SiO₂, WP/SiO₂) были выбраны для сравнения с коммерческими катализаторами 5 % Pd/Al₂O₃ и CoMoS/Al₂O₃, результаты тестирования которых представлены в табл. 2.

Как и следовало ожидать, ограничение времени контакта с 20,2 до 0,339 мин значительно уменьшило конверсию гваякола для всех катализаторов. Продукт полной деоксигенации — бензол наблюдался в незначительной степени только в присутствии Ni₂P/SiO₂. Парциальная деоксигенация гваякола до фенола и метоксибензола имела место в присутствии Ni₂P/SiO₂ и CoMo/Al₂O₃. В случае остальных катализаторов основным продуктом был пирокатехин C₆H₄(OH)₂, который не является целевым продуктом деоксигенации. При малых временах контакта ряд относительной активности катализаторов в реакции гидродеоксигенации выглядит несколько по-иному, чем при τ = 20,2 мин, а именно: Ni₂P/SiO₂ > WP/SiO₂ > CoMo/Al₂O₃ > Co₂P/SiO₂ > 5 % Pd/Al₂O₃. В целом следует отметить перспективность данного типа катализаторов благодаря высокой термостабильности

Таблица 2

Сравнение активностей фосфидных катализаторов на основе переходных металлов и промышленных катализаторов в ГДО гваякола ($\tau = 0,339$ мин, $LHSV = 59$ ч⁻¹, 300 °С [23])

Образец	Ni ₂ P/SiO ₂	Co ₂ P/SiO ₂	WP/SiO ₂	5 % Pd/Al ₂ O ₃	CoMo/Al ₂ O ₃
Конверсия, %	19	35	12	70	1
Селективность, %:					
фенол	28	1	12	0	0
бензол	4	0	0	0	0
метоксибензол	38	0	0	0	100
катехол	0	99	88	100	0
крезол	30	0	0	0	0

Таблица 3

Активность Ni-Cu/ δ -Al₂O₃ катализаторов в реакции ГДО анизол при 300 °С, 1,0 МПа Н₂ и $LHSV = 6$ ч⁻¹ [24]

Образец *	Конверсия анизол (X_A), %	Степень деоксигенации **, мол. %	Выход деоксигенированных продуктов (ДП), мол. %	Удельная активность, 10 ⁷ ·моль ДП/с·г _{Ni-Cu}
Кварц	2,8	0	0	—
δ -Al ₂ O ₃	11,8	0	0	—
20,8Ni/ δ -Al ₂ O ₃	66,1	97,8	64,6	5,0
16Ni2Cu/ δ -Al ₂ O ₃	78,6	95,9	75,4	7,3
13,8Ni6,83Cu/ δ -Al ₂ O ₃	73,8	90,6	66,9	6,4
13,3Ni11,8Cu/ δ -Al ₂ O ₃	70,3	82,8	58,2	6,1
5,92Ni18,2Cu/ δ -Al ₂ O ₃	76,9	72,8	56,0	6,9
24,5Cu/ δ -Al ₂ O ₃	95,3	1,0	1,0	0,2
* Цифры в обозначении катализаторов соответствуют весовому проценту содержания переходного металла в катализаторе.				
** Степень деоксигенации соответствует селективности образования деоксигенированных продуктов (циклогексан, бензол, метилциклогексан, толуол).				

как фосфидной, так и фосфатной фаз упомянутых переходных металлов, что является немаловажным фактором для предотвращения спекания активного компонента при повышенных температурах целевого процесса, а также на стадии агломерации.

Авторами работ [24, 80—82] были предложены биметаллические никель-медные катализаторы гидродеоксигенации, которые проявили высокую активность как в процессе гидрирования, так и гидродеоксигенации ароматических и алифатических кислородсодержащих соединений. На первом этапе разработки катализаторов гидродеоксигенации продуктов пиролиза биомассы были выбраны типичные модельные соединения — анизол (метоксибензол) и гваякол, а после определенного скрининга катализаторов — носитель δ -Al₂O₃, прокаленный

при 1000 °С. Была приготовлена серия Ni—Cu катализаторов с различным соотношением Ni/Cu, которые были протестированы в реакции ГДО анизол при 300 °С и 1,0 МПа Н₂ в проточном реакторе (табл. 3). Инертным разбавителем для катализатора служил кварцевый песок.

В табл. 4 представлены данные по селективности образования продуктов ГДО анизол на катализаторах Ni—Cu/ δ -Al₂O₃. Образец 24,5Cu показал самую высокую конверсию анизол (см. табл. 3), но при этом очень низкую степень деоксигенации (1 %), основными продуктами были фенолы. Достижимое в случае Ni—Cu катализаторов более высокое отношение алифатические/ароматические углеводороды, чем в случае Ni катализатора, указывает на то, что Ni—Cu системы более активны в гидрировании аро-

Таблица 4

Селективность (%) образования продуктов в реакции ГДО анизола на катализаторах Ni–Cu/ δ -Al₂O₃ при 300 °С, 1,0 МПа H₂ и LHSV = 6 ч⁻¹

Продукт	Состав активного компонента, масс. %					
	24,5Cu	5,92Ni18,2Cu	13,3Ni11,8Cu	13,8Ni6,83Cu	16Ni2Cu	20,8Ni
Циклогексан	0	29,2	27,7	32,8	24,3	14,9
Бензол	0	28,6	42,2	43,5	59,9	72,5
Метилциклогексан	1,0	7,8	5,3	5,5	8,8	2,4
Толуол	0	7,1	7,5	8,8	2,9	8,1
Циклогексанол	0	0	2,3	5,9	2,3	0
Циклогексанон	0	2,7	0	0	1,8	0
Фенолы	99	22,6	13,3	1,2	0	2,2
Другие продукты	0	1,9	1,6	2,3	0	0

матического кольца анизола. Относительно низкий выход алифатических кислородсодержащих продуктов конверсии анизола (циклогексанол и циклогексанон) на серии образцов Ni–Cu/ δ -Al₂O₃ (0–4,4 %) свидетельствует о том, что процесс разрыва связи O–C_{ар} либо преобладает над гидрированием бензольного кольца, либо предшествует ему.

Оптимальное соотношение между конверсией и степенью деоксигенации получено при использовании образца с небольшой добавкой меди — 16 % Ni 2 % Cu/ δ -Al₂O₃. Исследования данной серии образцов методами ТПВ и РФА показали, что из-за введения меди в никельсодержащие катализаторы образуется твердый раствор Ni_{1-x}Cu_x, что является одной из причин восстановления NiO при более низких температурах (410 °С для Ni/ δ -Al₂O₃ и 270–330 °С для NiCu/ δ -Al₂O₃). Таким образом, введение меди в состав никелевого катализатора позволяет восстанавливаться оксиду никеля, переводя его в активное состояние в условиях целевого процесса. Серия Ni–Cu/ δ -Al₂O₃ образцов также была протестирована в реакции гидродеоксигенации бионефти (производитель VTT, Эспоо, Финляндия) в Университете Гронингена (Нидерланды) [24]. Процесс проводился при начальном давлении 11 МПа H₂ в автоклаве. Температура в течение первого часа составляла 150 °С, затем ее повышали до 350 °С и проводили процесс при этой температуре еще 3 ч. Результаты экспериментов представлены в виде диаграммы Ван Кревелена, характеризующей элементный состав продуктов ГДО в виде соотношений O/C и H/C (рис. 4). Из них следует, что с увеличением содержания никеля в образце (за исключением 20,8Ni) увеличивается соотношение H/C в продуктах реакции,

что является положительным фактором для гидрооблагораживания бионефти, поскольку при этом уменьшается вязкость и молекулярный вес получаемых продуктов. Увеличение соотношения H/C свидетельствует о повышении активности исследуемых образцов в реакции гидрирования, тот же эффект наблюдался и при гидродеоксигенации анизола.

Исследование данной серии катализаторов после ГДО бионефти показало, что во всех образцах изменяются фазовый состав и размер кристаллитов активных компонентов. В составе исходных NiCu/ δ -Al₂O₃ катализаторов предшественники активных компонентов представляют собой оксиды NiO и CuO, причем с повышением содержания Ni и Cu в образцах увеличивается размер кристаллитов соот-

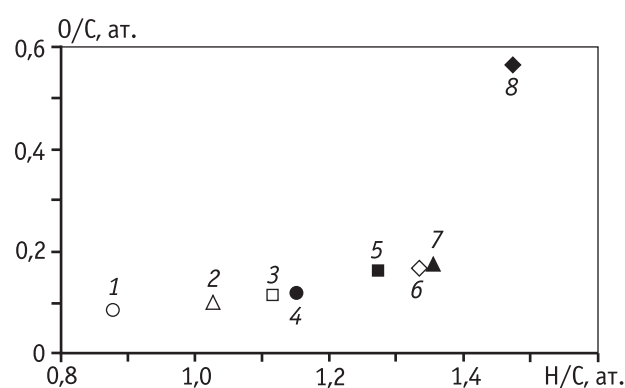


Рис. 4. Диаграмма Ван Кревелена для продуктов гидродеоксигенации бионефти на катализаторах NiCu/Al₂O₃ в автоклаве при 11 МПа H₂, температурный режим: 150 °С (1 ч) + 350 °С (3 ч)

1 – без катализатора; 2 – 24,5Cu; 3 – 20,8Ni; 4 – 5,92/18,2Ni/Cu; 5 – 13,3/11,8Ni/Cu; 6 – 13,8/6,83Ni/Cu; 7 – 16,2/2,0Ni/Cu; 8 – бионефть (VTT)

ветствующих оксидов. После реакции с бионефтью происходит восстановление предшественников активных компонентов до металлического состояния, кроме того наблюдается значительный рост размера частиц, содержащих никель, по сравнению с исходным, что связано со спеканием частиц в ходе реакции. В отличие от никельсодержащих частиц размер кристаллитов меди уменьшается после проведения реакции, что объясняется диспергированием меди после восстановления в результате образования никель-медной фазы. Методом ТГА было определено содержание углерода в образцах $\text{NiCu}/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов после гидродеоксигенации бионефти:

Состав активного компонента	Содержание углеродных отложений, мас. %
24,5Cu	24,4
5,92Ni18,2Cu	15,6
13,3Ni11,8Cu	15,6
13,8Ni6,83Cu	19,3
16Ni2Cu	8,9
20,8Ni	15,0

На основании результатов испытания был сделан вывод, что используемые Ni—Cu катализаторы нужно совершенствовать для повышения их стабильности к агломерации активного компонента, а также к закоксовыванию. Исследования различных носителей в условиях, приближенных к ГДО бионефти (высокая кислотность, присутствие воды), показали перспективность таких носителей, как $\text{CeO}_2\text{—ZrO}_2$, ZrO_2 , TiO_2 [24]. Поэтому была приготовлена серия Ni—Cu катализаторов на различных носителях, проведено их тестирование в ГДО бионефти при тех же условиях, что и серия $\text{NiCu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов. Результаты экспериментов представлены на рис. 5. Массовая доля никеля в случае катализаторов $\text{NiCu}/\text{C}(1)$ и $\text{NiCu}/\text{C}(2)$ составляла около 18 %, меди — около 8, в остальных случаях содержание никеля составляло 8, меди — 3 %.

Для сравнения приведены данные для промышленного катализатора Ru/C (5 % Ru, Sigma-Aldrich). Видно, что при близкой степени деоксигенации (чему соответствует примерно одинаковое значение атомного отношения О/С в продуктах реакции), наибольшее значение соотношения Н/С в серии Ni—Cu катализаторов достигается на NiCu/ZrO_2 и NiCu/TiO_2 и составляет соответственно 1,37 и 1,43.

Очевидно, что следующим этапом разработки катализаторов гидродеоксигенации бионефти должно

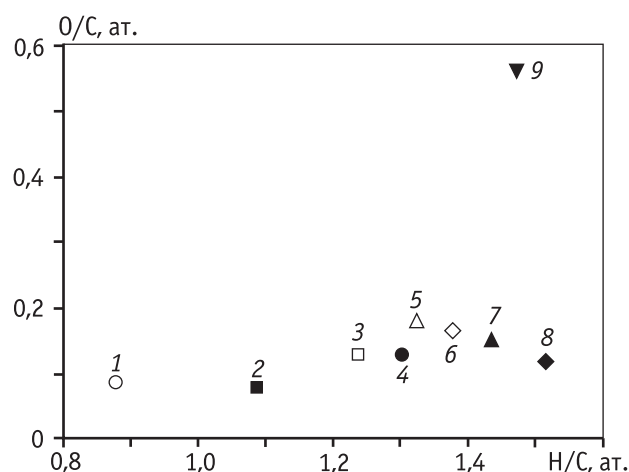


Рис. 5. Диаграмма Ван Кревелена для продуктов гидродеоксигенации бионефти на NiCu катализаторах с различным носителем при 11 МПа H_2 , температурный режим: 150 °С (1 ч) + 350 °С (3 ч)

1 – без катализатора; 2 – NiCu/C (2); 3 – NiCu/SiO_2 ; 4 – NiCuCeO_2 ; 5 – NiCu/C (1); 6 – NiCu/ZrO_2 ; 7 – NiCu/TiO_2 ; 8 – Ru/C ; 9 – бионефть

быть многоцикловое тестирование катализаторов с промежуточной регенерацией путем отжига углеродных отложений. Выявленные закономерности будут использованы при дальнейшей оптимизации состава катализатора для повышения его термостабильности.

Влияние свойств бионефти на эффективность ее гидрооблагораживания

Особенностями бионефти являются высокая вязкость, многокомпонентность с высоким содержанием высокомолекулярных соединений, низкая термостабильность, в связи с чем в процессе ее гидрооблагораживания, наряду с типом используемого катализатора, существенную роль играют геометрия реактора, давление, температура процесса [83—86].

Venderbosch с соавт. [85] предложили механизм каталитического гидрооблагораживания продуктов пиролиза биомассы с учетом особенностей бионефти. Согласно данному механизму, превращение пиролизной жидкости (бионефть) может осуществляться по 2 направлениям:

1) в отсутствие катализатора и/или водорода при температурах выше 175 °С интенсивно протекают реакции реполимеризации с образованием высокомолекулярных соединений и последующим коксообразованием;

2) в присутствии катализатора при температурах 175–250 °С и высоком давлении водорода (20 МПа) происходит стабилизация пиролизной жидкости главным образом за счет реакций гидрирования, а также за счет частичной гидродеоксигенации. При этом образуется продукт, который может подвергаться дальнейшему облагораживанию посредством гидродеоксигенации и гидрокрекинга при температурах выше 250 °С без существенного вклада нежелательного процесса реполимеризации.

Недавние эксперименты, проведенные Wildschut с соавт. [87], показали, что аналогичные процессы наблюдаются в случае гидрообработки глюкозы, модельного соединения углеводной фракции бионефти. Гидрообработка глюкозы проводилась в водном растворе при 250 °С и 10 МПа H_2 в присутствии катализатора Ru(Pd)/C в автоклаве с интенсивным перемешиванием. При термической обработке в отсутствие катализатора образовывались нерастворимые в воде гумины (кокс). В присутствии катализатора осуществлялось гидрирование глюкозы с образованием полиолов (сорбитол). Venderbosch с соавт. [88] предложили упрощенную температурную зависимость скорости превращения компонентов бионефти (моль/мин) с учетом процессов: массопереноса водорода из газовой фазы в жидкую, гидрирования (R_{hyd}) и полимеризации компонентов бионефти (R_{pol}) (рис. 6). При этом принимались во внимание следующие факты:

1. Скорость массопереноса водорода из газовой фазы в жидкую определяется как $k_{g-1}a_1\Delta c_{H_2}$, где k_{g-1} — коэффициент диффузии, a_1 — площадь контакта фаз, Δc_{H_2} — разница между концентрацией водорода в газовой и жидкой фазах. Соответственно массоперенос водорода зависит от геометрии реактора и реакционных параметров (T и P_{H_2}). В случае статических реакторов (автоклавы) с перемешиванием важна скорость перемешивания, которая влияет на $k_{g-1}a_1$, в то время как для проточных реакторов с неподвижным слоем катализатора важным является процесс смачивания частиц катализатора, влияющий на a_1 . Для обеих систем, наряду с размером частиц катализатора и температурой, важно парциальное давление водорода P_{H_2} , поскольку оно напрямую влияет на параметр Δc_{H_2} . Температура оказывает гораздо меньшее влияние на процесс массопереноса водорода, чем давление, и проявляется через изменение коэффициента диффузии k_{g-1} при энергии активации в диапазоне 10–40 кДж/моль.

2. Скорость реакций гидрирования R_{hyd} (моль/($m^3_{реакт} \cdot c$)) является функцией выражения кинетической скорости k_r (моль/($m^2_s \cdot c$)), которая, в свою очередь, определяется концентрацией водорода и концентрациями реагентов в составе бионефти. Кроме того, R_{hyd} является функцией площади доступной поверхности катализатора a_s , отнесенной к объему реактора ($m^2_s/m^3_{реакт}$). В случае, представленном на рис. 6, принимается, что в реакции участвует только внешний приповерхностный слой частицы катализатора, площадь доступной поверхности катализатора пропорциональна площади поверхности частицы катализатора $a_s = \sim 6/d_{пар}$, где $d_{пар}$ — диаметр частицы катализатора.

3. Скорость полимеризации реагентов в составе бионефти R_{pol} зависит главным образом от их концентрации C_{oil} и от температуры. Порядок реакции полимеризации по данным реагентам > 1 (до 2 или 3). Было показано, что реакции гидрирования протекают уже при температурах < 150 °С и продукты данных превращений менее подвержены полимеризации.

Жирная линия на рис. 6 представляет собой зависимость эффективной скорости превращения

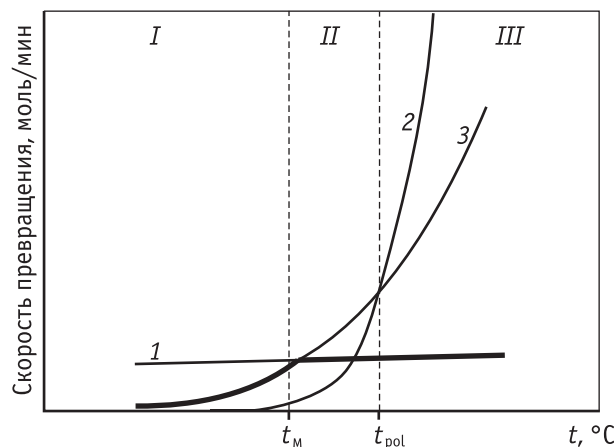


Рис. 6. Зависимость скорости превращения компонентов бионефти (моль/мин) по реакциям гидрирования (R_{hyd}) и полимеризации (R_{pol}) от температуры с учетом влияния массопереноса водорода из газа в жидкость. Жирной линией отмечена эффективная скорость превращения. t_M и t_{pol} — критические температуры на границах соответствующих областей: реакций гидрирования ($t < t_M$); гидрирование лимитируется массопереносом ($t_M < t < t_{pol}$); доминируют реакции полимеризации ($t > t_{pol}$) [88]

I — гидрирование, II — гидрирование, лимитируемое массопереносом, + полимеризация, III — гидрирование, лимитируемое массопереносом, + интенсивная полимеризация

1 — массоперенос H_2 газ-жидкость (реактор, t , C_{H_2});

2 — полимеризация (R_{pol}) $R_{pol} = k_{pol} \propto f(t, C_{oil})$;

3 — гидрирование (R_{hyd}) $R_{hyd} = k_r a_s \propto 6/d_{пар} \propto f(t, C_{H_2})$

компонентов бионефти от температуры как при использовании реакторов периодического действия, так и проточных систем. Следует выделить 3 интервала температур: 1) от комнатной температуры до t_M ; 2) между t_M и t_{pol} ; 3) $> t_{pol}$. В первом температурном интервале начальная скорость превращения реагентов лимитируется реакциями гидрирования, скорости которых из-за низких температур являются также достаточно низкими. Между t_M и t_{pol} скорость превращения по реакциям гидрирования повышается, но в данном температурном интервале процесс лимитируется скоростью массопереноса. При температурах несколько ниже t_{pol} растет скорость полимеризации, которая также лимитируется процессом массопереноса. В случае проведения процесса в автоклаве скорость массопереноса может быть повышена за счет увеличения скорости перемешивания. При температурах выше t_{pol} реакции полимеризации становятся доминирующими, что, безусловно, является нежелательным.

Учитывая вышесказанное, можно предположить, что наиболее эффективным способом гидродеоксигенации является постепенное повышение температуры при гидрооблагораживании бионефти. На статических реакторах данный подход осуществляется простым повышением температуры реактора. При реализации проточного режима гидрооблагораживания бионефти целесообразно использовать последовательное соединение нескольких реакторов, работающих при различных температурах. Принимая во внимание, что продукты реакций гидрирования менее склонны к полимеризации, необходимо учесть, что при очень быстром росте температуры третий режим процесса (интенсивная реполимеризация) будет достигаться до того, как в достаточной мере пройдут реакции гидрирования (области 1 и 2), и это приведет к значительной полимеризации и затем к коксованию. Авторы работы [88] отмечают, что при протекании реакций полимеризации блокируется внутренняя поверхность частиц катализатора и активной остается лишь внешняя поверхность частиц.

В целом наиболее важным фактором, сдерживающим интенсификацию гидрооблагораживания бионефти, является ее склонность к реполимеризации при повышенных температурах. Таким образом, необходимо свести к минимуму процессы полимеризации с одновременным повышением скоростей гидрирования, гидродеоксигенации и процессов массопереноса. Для достижения поставленных целей требуется:

- повысить скорость массопереноса газ—жидкость, например, увеличением площади контакта газовой и жидкой фаз (a_1), повышением коэффициента диффузии k_{g-1} и/или повышением Δc_{H_2} через повышение парциального давления H_2 . Как отмечалось выше, данные требования могут быть реализованы при использовании определенной геометрии реактора, небольшого размера частиц катализатора, а также при использовании растворителей (лучше неполярных), в которых водород растворяется лучше, чем в самой бионефти;

- повысить скорости реакций гидрирования и гидродеоксигенации посредством увеличения «эффективной» поверхности катализатора, уменьшив диаметр частиц катализатора, а также посредством повышения концентрации водорода, растворенного в жидкой фазе, омывающей частицу катализатора. Эффективность целевых химических превращений, безусловно, можно повысить, увеличив время контакта (реакции) до достижения тех степеней деоксигенации и гидрирования, при которых продукты превращения бионефти не будут склонны к полимеризации при последующем повышении температуры;

- уменьшить скорость полимеризации возможно применением пониженных температур и растворителей, стабильных к процессам полимеризации.

Заключение

На настоящий момент определились основные тенденции переработки биомассы в продукты топливного назначения, и быстрый пиролиз с получением бионефти занимает в данной области ключевое место. При этом главными подходами дальнейшей переработки бионефти являются фракционирование с выделением ценных химических продуктов, газификация с целью получения синтез-газа и гидрооблагораживание, которое включает в себя процессы гидродеоксигенации и гидрирования. Основной целью гидрооблагораживания бионефти является снижение содержания в ней кислорода, поскольку высокое содержание кислорода обуславливает такие свойства бионефти, как высокая вязкость, нелетучесть, агрессивность, несмешиваемость с ископаемым топливом, нестабильность и склонность к полимеризации.

Наиболее перспективным подходом гидрооблагораживания бионефти представляется 2-ступенчатая гидрообработка при повышенных давлениях водорода (5—10 МПа), когда на первой стадии при

150—250 °С происходит частичная деоксигенация и гидрирование компонентов бионефти, что, в свою очередь, повышает термостабильность частично деоксигенированных продуктов при дальнейшей гидрообработке при более высоких температурах — 300—380 °С. При этом целесообразно использовать подходы, приведенные в конце главы «Влияние свойств бионефти на эффективность ее гидрооблагораживания».

Специфические свойства бионефти, в частности, высокое содержание воды и высокая кислотность, предъявляют к катализатору гидрооблагораживания бионефти дополнительное требование — стабильность в условиях гидротермальной обработки в кислой среде ($\text{pH} = 3\div 4$).

На настоящий момент однозначно показано, что традиционные катализаторы гидроочистки нефтепродуктов — сульфидированные $\text{Ni-Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Co-Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ — не подходят для гидрооблагораживания из-за низкого содержания серы в исходной бионефти. Введение в нее соединений серы для реактивации сульфидных катализаторов не решает проблемы, так как при этом продукты гидродеоксигенации загрязняются серосодержащими компонентами.

В процессах гидрооблагораживания бионефти высокоэффективны катализаторы на основе благородных металлов, особенно Rh, Pt и Ru катализаторы, нанесенные на углеродные носители. Данные типы катализаторов лишены недостатков сульфидированных катализаторов сероочистки, однако возникают проблемы с их регенерацией, и они слишком дороги для применения в технологиях получения биотоплив из бионефти.

В настоящее время поиск катализаторов гидродеоксигенации, лишенных недостатков сульфидированных систем и имеющих невысокую стоимость, ориентирован на никелевые системы. Никелевые катализаторы склонны к быстрому коксованию при повышенных температурах, однако проведение процесса при пониженных температурах (150—250 °С) приведет к растворению никелевой фазы в продуктах переработки бионефти, поскольку окисленный никель на поверхности катализатора не способен сам по себе восстанавливаться при таких температурах. Перед исследователями стоит задача, с одной стороны, модифицировать никелевый катализатор различными компонентами, чтобы понизить температуру восстановления никельсодержащей фазы до температуры целевой реакции. С другой

стороны, требуется стабилизировать активный никельсодержащий компонент на носителе особыми подходами приготовления катализатора и/или введением стабилизирующих добавок для повышения термостабильности катализатора в целом, поскольку, учитывая специфику бионефти, необходимо ориентироваться на процесс ее гидрооблагораживания, при котором катализаторы любого типа будут быстро дезактивироваться через коксование. При этом высокая термостабильность катализаторов гидродеоксигенации необходима для многократной их регенерации без потери активности. Дополнительным требованием к катализаторам гидродеоксигенации бионефти является стабильность носителя в условиях гидротермальной обработки в кислой среде. Основным подходом для достижения указанных требований является модификация никелевых систем элементами — Cu, Mo, La, Co, Fe, B, P. При этом исследователи ориентируются на использование стабильных носителей катализаторов (C, ZrO_2 , TiO_2 , SiO_2) либо полный отказ от них. Намечившиеся тенденции в области разработки катализаторов гидрооблагораживания бионефти позволяют сделать вывод, что интенсивность разработок новых типов катализаторов гидродеоксигенации продуктов переработки биомассы будет возрастать с ориентацией на несulfидные каталитические системы. В случае успеха в разработке никельсодержащих катализаторов гидродеоксигенации бионефти следует ожидать более интенсивного развития таких областей биоэнергетики, как получение жидких моторных топлив из древесины, маслянистых культур как пищевого, так и неп пищевого назначения, липидов микроводорослей.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007—2012 гг.» (Государственный контракт № 16.516.11.6049)

Литература

1. Варфоломеев С.Д., Ефременко Е.Н., Крылова Л.П. // Успехи химии. 2010. Т. 79. № 6. С. 544.
2. Моисеев И.И. // Теоретическая и прикладная химия. 2010. Т. 46. № 6. С. 360.
3. Bridgwater A.V., Meier D., Radlein D. // Organic Geochemistry. 1999. V. 30. № 12. P. 1479.
4. Bridgwater A.V., Peacocke G.V.C. // Renewable and Sustainable Energy Rev. 2000. V. 4. № 1. P. 1.

5. Zhang Q., Chang J., Wang T., Xu Y. // *Energ. Convers. Manag.* 2007. V. 48. P. 87.
6. Гелетуа Г.Г., Железная Т.А. // *Экотехнологии и энергосбережение*. 2000. № 2. С. 3.
7. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. *Химия древесины и синтетических полимеров*. СПб.: СПбЛТА, 1999.
8. Igathinathane C., Tumuluru J.S., Sokhansanj S., Bi X., Lim C.J., Melin S., Mohammad E. // *Bioresource Technol.* 2010. V. 101. P. 6528.
9. Mercader F.de Miguel, Groeneveld M.J., Kersten S.R.A., Venderbosch R.H., Hogendoorn J.A. // *Fuel*. 2010. V. 89. P. 2829.
10. Zhang S., Yan Y., Li T., Ren Z. // *Bioresource Technol.* 2005. V. 96, № 5. P. 545.
11. Elliott D.C. // *Energy Fuels*. 2007. V. 21. № 3. P. 1792.
12. Bejblova M., Zamostny P., Cervený L., Cejka J. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2005. V. 296. № 2. P. 169.
13. Дундич В.О., Яковлев В.А. // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2009. Т. 17. № 5. С. 527.
14. Prochazkova D., Zamostny P., Bejblova M., Cervený L., Cejka J. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2007. V. 332. № 1. P. 56.
15. Lunzer S., Kramer R. // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2000. V. 130. P. 2303.
16. Wildschut J., Melián-Cabrera I., Heeres H.J. // *Appl. Catal. B: Environ.* 2010. V. 99. № 1—2. P. 298.
17. Centeno A., Maggi R., Delmon B. // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1999. V. 127. P. 77.
18. Wang W.Y., Yang Y.Q., Bao J.G., Luo H.A. // *Catal. Commun.* 2009. V. 11. № 2. P. 100.
19. Furimsky E. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2003. V. 240. № 1—2. P. 1.
20. Dhandapani B., Clair T. St., Oyama S.T. // *Appl. Catal. A: Gen.* 1998. V. 168. № 2. P. 219.
21. Ramanathan S., Oyama S.T. // *J. Phys. Chem.* 1995. V. 99. № 44. P. 16365.
22. Lucy T.E., Clai T.P.S., Oyama S.T. // *J. Mater. Res.* 1998. V. 13. P. 2321.
23. Zhao H.Y., Li D., Bui P., Oyama S.T. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2011. V. 391. P. 305.
24. Хромова С.А. Исследование процессов каталитической деоксигенации модельных соединений бионефти: Дис...канд. хим. наук. Новосибирск: Институт катализа им. Г.К. Борескова, 2010.
25. Vogelzang M.W., Li C.-L., Schuit G.C.A., Gates B.C., Petrake L. // *J. Catal.* 1983. V. 84. P. 170.
26. Bredenberg J.B.-S., Huuska M., Rätty J., Korpio M. // *J. Catal.* 1982. V. 77. № 1. P. 242.
27. Viljava T.-R., Komulainen R.S., Krause A.O.I. // *Catal. Today*. 2000. V. 60. P. 83.
28. Ferrari M., Bosmans S., Maggi R., Delmon B., Grange P. // *Catal. Today*. 2001. V. 65. № 2—4. P. 257.
29. Viljava T.-R., Komulainen S., Selvam T., Krause A.O.I. // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1999. V. 127. P. 145.
30. Bunch A.Y., Wang X., Ozkan U.S. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2007. V. 270. № 1—2. P. 264.
31. Mahfud F.H., Ghijsen F., Heeres H.J. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2007. V. 264. № 1—2. P. 227.
32. Furimsky E. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2000. V. 199. № 2. P. 147.
33. Навалихина М.Д., Крылов О.В. // *Успехи химии*. 1998. Т. 67. № 7. С. 656.
34. Huber G.W., Corma A. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. V. 46. P. 7184.
35. Фегнел Д., Вегенер Г. *Древесина: химия, ультраструктура, реакции*. М.: Лесная промышленность, 1988. С. 56.
36. Maggi R., Delmon B. // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1997. V. 106. P. 99.
37. Bridgwater A.V. // *Appl. Catal. A: Gen.* 1994. V. 116. P. 5.
38. Oasmaa A., Kuoppala E., Solantausta Y. // *Energy Fuels*. 2003. V. 17. № 2. P. 433.
39. Luo Z., Wang S., Liao Y., Zhou J., Gu Y., Cen K. // *Biomass Bioenergy*. 2004. V. 26. № 5. P. 455.
40. Grange P., Vanhaeren X. // *Catal. Today*. 1997. V. 36. P. 375.
41. Durand R., Geneste P., Moreau E.C., Pirat J.L. // *J. Catal.* 1984. V. 90. P. 147.
42. Laurent E., Delmon B. // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1994. V. 88. P. 459.
43. Пат. 4795841 (US), 1989.
44. Elliott D.C., Baker E.G. // *Energy from biomass & wastes* X. Chicago: IGT, 1986. P. 765.
45. Lee C.-L., Ollis D.F. // *J. Catal.* 1984. V. 87. № 2. P. 325.
46. Senol O.I., Viljava T.R., Krause A.O.I. // *Catal. Today*. 2005. V. 100. № 3—4. P. 331.
47. Satterfield C.N., Yang S.H. // *J. Catal.* 1983. V. 81. № 2. P. 335.
48. Lee C.-L., Ollis D.F. // *J. Catal.* 1984. V. 87. № 2. P. 332.
49. Odebunmi E.O., Ollis D.F. // *J. Catal.* 1983. V. 80. № 1. P. 65.
50. Odebunmi E.O., Ollis D.F. // *J. Catal.* 1983. V. 80. № 1. P. 76.
51. Wandas R., Surygala J., Sliwka E. // *Fuel*. 1996. V. 75. № 6. P. 687.
52. Viljava T.-R., Krause A.O.I. // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1997. V. 106. P. 343.
53. Zhang X., Watson E.J., Dullaghan C.A., Gorun S.M., Sweigart D.A. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999. V. 38. № 15. P. 2206.

54. *Furimsky E.* // *Appl. Catal.* 1983. V. 6. P.159.
55. *Senol O.I., Viljava T.-R., Krause A.O.I.* // *Catal. Today.* 2005. V. 106. № 1—4. P.186.
56. *Senol O.I., Ryymin E.-M., Viljava T.-R., Krause A.O.I.* // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2007. V. 268. № 1—2. P. 1.
57. *Moreau C., Geneste P.* // *Theoretical Aspects of Heterogeneous Catalysis* / J.B. Moffat (Editor). New York: Van Nostrand-Reihold, 1990. P. 256.
58. *Gevert B.S., Otterstedt J.-E., Massoth F.E.* // *Appl. Catal.* 1987. V. 31. P. 119.
59. *Angelici R.J.* // *Polyhedron.* 1997. V. 16. № 18. P. 3073.
60. *Furimsky E.* // *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1983. V. 25 P. 421.
61. *Huuska M., Rintala J.* // *J. Catal.* 1985. V. 94. P. 230.
62. *Senol O.I., Ryymin E.-M., Viljava T.-R., Krause A.O.I.* // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2007. V. 277. P. 107.
63. *Gandarias I., Barrio V.L., Requies J., Arias P.L., Cambra J.F., Guemez M.B.* // *Inter. J. Hydrogen Energy.* 2008. V. 33. P. 3485.
64. *Bui V.N., Laurenti D., Delichère P., Geantet C.* // *Appl. Catal. B: Environ.* 2011. V. 101. P. 246.
65. *Elliott D.C., Baker E.G.* // *Biotechnol. Bioeng. Symp.* 1984. V. 14. P. 159.
66. *Elliott D.C., Baker E.G.* *Catalytic Hydrotreating of Biomass Liquefaction Products to Produce Hydrocarbon Fuels.* Interim Report No. PNL-5844. Richland: Pacific Northwest National Laboratory, 1986.
67. *Ermakova M.A., Ermakov D.Yu.* // *Appl. Catal. A: Gen.* 2003. V. 245. P. 277.
68. *Wang W.Y., Yang Y.Q., Luo H.A., Liu W.Y.* // *Catal. Commun.* 2010. V. 11. № 9. P. 803.
69. *Wang W.Y., Yang Y.Q., Luo H.A., Hu T., Liu W.Y.* // *Catal. Commun.* 2011. V. 12, № 6. P. 436.
70. *Li H.X., Li H., Zhang J., Dai W., Qiao M.H.* // *J. Catal.* 2007. V. 246. № 2. P. 301.
71. *Wu Z., Zhang M., Li W., Mu S., Tao K.* // *J. Mol. Catal. A.* 2007. V. 273. № 1—2. P. 277.
72. *Yakovlev V.A., Simagina V.I., Trukhan S.N., Likholobov V.A.* // *Kinetics and Catalysis.* 2000. V. 41. № 1. P. 25.
73. *Yakovlev V.A., Terskikh V.V., Simagina V.I., Likholobov V.A.* // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2000. V. 153. № 1—2. P. 231.
74. *Yakovlev V.A., Simagina V.I., Likholobov V.A.* // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1998. V. 65. № 1. P. 177.
75. *Ahmed K.W., Ali S.A., Ahmed S., Al-Saleh M.A.* // *React. Kinet. Mech. Cat.* 2011. V. 103. P. 113.
76. *Oyama S.T., Gott T., Zhao H., Lee Y.K.* // *Catal. Today.* 2009. V. 143. P. 94.
77. *Aronsson B., Lundstrom T., Rundqvist S.* *Borides, Silicides and Phosphides.* London: Methuen, 1965.
78. *Oyama S.T.* // G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp (Editors) / *Handbook of Catalysis.* Weinheim: Springer-Verlag, 2008
79. *Oyama S.T., Wang X., Lee Y.-K., Chun W.-J.* // *J. Catal.* 2004. V. 221. № 2. P. 263.
80. *Yakovlev V.A., Khromova S.A., Sherstyuk O.V., Dundich V.O., Ermakov D.Yu., Novopashina V.M., Lebedev M.Yu., Bulavchenko O., Parmon V.N.* // *Catal. Today.* 2009. V. 144. P. 362.
81. *Дундич В.О., Хромова С.А., Ермаков Д.Ю., Лебедев М.Ю., Новопашина В.М., Систер В.Г., Ямчук А.И., Яковлев В.А.* // *Кинетика и катализ.* 2010. Т. 51. № 5. С. 728.
82. *Быкова М.В., Булавченко О.А., Ермаков Д.Ю., Лебедев М.Ю., Яковлев В.А., Пармон В.Н.* // *Катализ в промышленности.* 2010. № 5. С.45.
83. *Sheu Yu-H.E., Anthony R.G., Soltes E.J.* // *Fuel Process. Tech.* 1988. V. 19. № 1. P. 31.
84. *Adjaye J.D., Bakhshi N.N.* // *Biomass and Bioenergy.* 1995. V. 8. № 4. P. 265.
85. *Venderbosch R.H., Ardiyanti A.R., Wildschut J., Oasmaa A., Heeres H.J.* // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2010. V. 85. P. 674.
86. Patent application N2005292 (NL), priority 30.08.2010.
87. *Wildschut J., Arentz J., Rasrendra C.B., Venderbosch R.H., Heeres H.J.* // *Environ. Prog. Sustain. Energy.* 2009. V. 28. № 3. P. 450.
88. *Venderbosch R.H., Heeres H.J.* *Pyrolysis Oil Stabilisation by Catalytic Hydrotreatment in Biofuel's Engineering Process Technology*, Edited by Marco Aurélio dos Santos Bernardes, Open access, Intech, ISBN 978-953-307-480-1, 2011.