

УДК 547-326

## ГИДРОКОНВЕРСИЯ РАПСОВОГО МАСЛА В УГЛЕВОДОРОДЫ НА МИКРО-МЕЗОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛАХ MFI/MCM-41, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНО-МИКРОВОЛНОВЫМ МЕТОДОМ

© 2017 г. А. Г. Дедов<sup>1</sup>, А. С. Локтев<sup>1</sup>\*, Е. А. Исаева<sup>1</sup>, А. А. Караваяев<sup>1</sup>, Ю. Н. Киташов<sup>1</sup>, С. В. Маркин<sup>1</sup>, А. Е. Баранчиков<sup>2</sup>, В. К. Иванов<sup>2</sup>, И. И. Моисеев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) им. И.М. Губкина, Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

\*E-mail: al57@rambler.ru, genchem@gubkin.ru

Поступила в редакцию 09.01.2017 г.

Впервые исследованные в реакции гидроконверсии рапсового масла катализаторы, содержащие цеолит структуры MFI и композит MFI/MCM-41, синтезированные гидротермально-микроволновым методом, позволяют получать ценные продукты нефтехимии – высокооктановые компоненты моторных топлив и олефины C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub>. Синтезированный цеолит MFI преимущественно катализирует получение ароматических углеводородов (УВ), а его инкорпорирование в матрицу мезопористого силиката MCM-41 уменьшает содержание Ару в жидком углеводородном продукте за счет возрастания выхода жидких алифатических УВ. При промотировании ионами цинка синтезированного гидротермально-микроволновым методом цеолита MFI формируется катализатор, позволяющий получать жидкие продукты, состоящие из ароматических УВ.

**Ключевые слова:** гидроконверсия рапсового масла, микро-мезопористые материалы MFI, MFI/MCM-41, гидротермально-микроволновой синтез.

**DOI:** 10.7868/S0028242117040037

Замещение ископаемых УВ возобновляемым сырьем растительного происхождения – фундаментальная научная проблема, привлекающая возрастающее внимание исследователей. В частности, перспективным представляется получение продуктов нефтехимии и компонентов моторных топлив из масел растительного происхождения, источником которых служат разнообразные сельскохозяйственные, грибные и водорослевые культуры [1, 2].

Химическая переработка масел растительного происхождения сводится, в основном, к их гидрированию, гидролизу и переэтерификации [2]. Процесс гидрирования непредельных жирнокислотных фрагментов представляет интерес для пищевой промышленности (получение твердых жиров и маргарина). Гидролиз (омыление) позволяет получать моющие средства и смазочные материалы. Процесс переэтерификации с последующим разделением сложных эфиров и глицерина ведет к получению продуктов топливного назначения (биодизель), использование которого имеет ряд ограничений (нестабильность при хранении, низкая теплотворная способность и др.). Поэтому существенный интерес представляет прямая каталитическая конверсия масел расти-

тельного происхождения (триглицеридов жирных кислот) в УВ, которые после фракционирования могут быть непосредственно использованы в качестве ценных компонентов различных видов топлив. Гидроконверсия растительных масел в топливные продукты при повышенном давлении эффективно протекает на известных катализаторах гидрообессеривания, гидрооблагораживания и др. [1–3].

Эффективными катализаторами переработки триглицеридов жирных кислот в продукты нефтехимии могут выступать высококремнеземные цеолиты структуры MFI, также известные под фирменным названием ZSM-5, комбинированные катализаторы, содержащие цеолиты этого типа и некоторые материалы упорядоченной мезопористой структуры [4–12]. Наряду с жидкими алифатическими УВ, эти катализаторы позволяют получать и такие ценные продукты нефтехимии, как ароматические УВ (Ару), олефины C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> и полиароматические УВ (ПАУ) (см. схему):

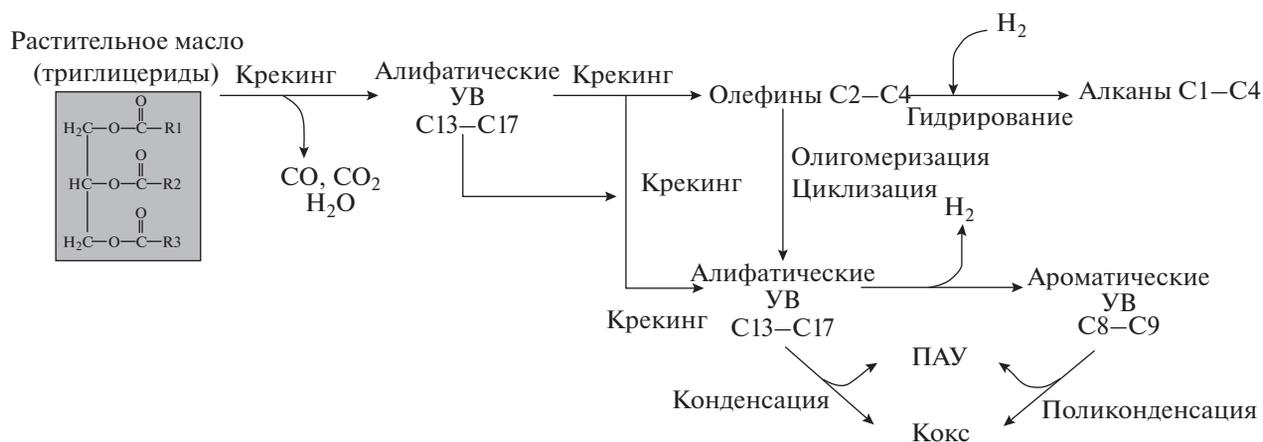


Схема. Превращения триглицеридов жирных кислот на цеолитах MFI [4].

Следует отметить, что число публикаций, содержащих данные об образовании ароматических УВ при конверсии рапсового масла на катализаторах, содержащих цеолиты типа MFI, относительно невелико. Так, в [5] на катализаторе, содержащем смесь 80 мас. % промышленного катализатора крекинга и 20 мас. % цеолита ZSM-5 при конверсии рапсового масла были получены широкие фракции углеводородов ( $T_{\text{кип}}$  до 3255°C), причем, в бензиновой фракции присутствовало 30–40 мас. % АpУ. Превращение рапсового масла в присутствии цеолита ЦВМ, модифицированного 0.6 мас. % Pd и 1 мас. % Zn при 360–420°C, давлении 50 атм, объемной скорости подачи рапсового масла 0.6–2.4 ч<sup>-1</sup> позволило получить алкан-ароматическую фракцию с выходом до 80 мас. % [6]. В [7] показано, что в ряду цеолитов типа MFI, BEA, и FAU именно цеолит MFI более эффективен в превращении рапсового масла в жидкие УВ. В [8] для этих целей предложено использовать смесь цеолита HZSM-5 и мезопористого алюмосиликата – структурного аналога мезопористого оксида кремния MCM-41. Различные мезопористые силикаты и алюмосиликаты аморфной структуры при конверсии пальмового масла позволяют получать жидкие УВ (бензиновая, керосиновая и дизельная фракции) с выходом 54–65 мас. % [9]. Смесь мезопористого алюмосиликата MCM-41 и цеолита H-Beta [10] катализировала крекинг пальмового масла с выходом жидких продуктов до 50 мас.%. Гидроконверсия рапсового масла на цеолите HЦВМ структуры MFI с SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 40 при 1 атм H<sub>2</sub>, 470–492°C приводила к образованию жидкой углеводородной фракции с выходом до 80 мас. %, в том числе, выход АpУ 44 мас. % [11, 12].

Таким образом, использование катализаторов на основе цеолитов MFI и мезопористых материалов позволяет в одну стадию перерабатывать триглицериды жирных кислот в жидкие УВ, в том числе, обогащенные АpУ. Но синтез цеолитов

MFI – длительная и энергозатратная процедура. Данные об использовании в конверсии триглицеридов жирных кислот цеолитов и мезопористых материалов, полученных ускоренным гидротермально-микроволновым методом, в литературе отсутствуют.

В настоящей работе исследована гидроконверсия рапсового масла с применением катализаторов на основе цеолита структуры MFI и микро-мезопористого композита MFI/MCM-41, синтезированных гидротермально-микроволновым методом. Использование гидротермально-микроволнового синтеза позволяет в десятки раз сократить время синтеза цеолитных и цеолитсодержащих материалов структуры MFI и MFI/MCM-41, а также влияет на их морфологические характеристики. Катализаторы на основе цеолитов, синтезированные с использованием микроволнового воздействия, представляются нам перспективными, поскольку более селективны в получении ароматических УВ из алканов C<sub>3</sub>–C<sub>4</sub> [13], а композит MFI/MCM-41, синтезированный новым гидротермально-микроволновым битемплатным методом [14], катализирует превращения изобутанола в компоненты моторных топлив [15].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Цеолит MFI с кремнеземным модулем 40 синтезировали гидротермально-микроволновым методом, описанным в [13]. Кроме того, в матрице синтезированного цеолита MFI путем щелочной обработки (десиликатизации) [16] формировали дополнительную мезопористую структуру. Также в работе был использован микро-мезопористый композит MFI/MCM-41, синтезированный новым гидротермально-микроволновым битемплатным методом, описанным в [14]. Промотирование цеолита MFI ионами цинка проводилось методом полного влагопоглощения раствора нитрата цин-

ка с последующими высушиванием и прокаливанием.

Полученные материалы были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа (РФА), дифрактометр Rigaku MiniFlex 600 (Япония), растровой электронной микроскопии (РЭМ), на электронных микроскопах Carl Zeiss NVision 40 (Германия) и JEOL JSM-6390LA (Япония), и термопрограммированной десорбции (ТПД) аммиака на приборе УСГА-101 (ООО “УНИСИТ”, Россия). Адсорбционные свойства цеолитов MFI определяли на сорбтометре ASAP 2000N Micromeritics. Расчет удельной поверхности по методу БЭТ, объема и среднего диаметра пор образцов проводили по изотермам адсорбции азота при 77К с использованием пакета программ фирмы Micromeritics, входящего в комплектацию прибора. Для определения объема микропор использовали *t*-метод де Бура и Липпенса. Величину удельной площади поверхности микро-мезопористого композита MFI/MCM-41 определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с помощью анализатора АТХ-06 (ЗАО “КАТАКОН”, Россия) с использованием модели Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) по 5 точкам в диапазоне парциальных давлений азота 0.05–0.25.

Исследовали гидроконверсию непищевого нерафинированного рапсового масла марки “Т” компании ОАО “Орелрастмасло”, анализ жирнокислотного состава которого (ГОСТ 30418) показал присутствие в его составе триглицеридов кислот (в мас. %): олеиновой – 3, эруковой – 35, гондоиновой – 9, стеариновой – 3.

Каталитическую гидроконверсию рапсового масла проводили при атмосферном давлении в обогреваемом кварцевом реакторе проточного типа с аксиально расположенным карманом для термодары. В средней части реактора помещали стационарный слой катализатора между слоями кварцевой крошки. Катализатор нагревали до рабочей температуры в токе водорода, после чего, не прекращая подачу водорода, подавали рапсовое масло. Продолжительность опытов, в зависимости от скорости подачи сырья и скорости накопления жидких продуктов, составляла от 1 до 2.5 ч. После этого подачу сырья прекращали, а реактор в течение еще 1–1.5 ч продували водородом с целью более полного вытеснения адсорбированных жидких продуктов. Жидкие продукты реакции конденсировали в приемнике, охлаждаемом погружным охладителем до –80°C. Собранные жидкие продукты взвешивали на аналитических весах с точностью до 0.001 г, а затем подвергали хроматографическому анализу.

Хроматографический анализ жидких органических продуктов и газообразных продуктов реакции выполнен на хроматографах Varian 3600

(Varian, США) и ГАЛС 311 (Россия), по методикам, описанным в [13, 15].

Продукты реакции идентифицировали методом хромато-масс-спектрометрии на приборе Agilent 5973 с газо-жидкостным хроматографом Agilent 6890 (Agilent Technologies, США) по методике, описанной в [13, 15]. Экспериментально полученные масс-спектры сопоставляли со стандартными спектрами индивидуальных веществ (библиотека масс-спектров NIST-05), а времена удерживания – с взятыми из программы Scanview 8, Varian, США. Содержание идентифицированных компонентов определяли методом внутренней нормализации.

Полноту превращения рапсового масла по его содержанию в катализате также контролировали методом ИК-Фурье-спектроскопии на приборе “Nicolet 6700” с НПВО-приставкой. Для обработки данных использовали пакет программ OMNIC Spectra Material Characterization. 100%-ная степень превращения рапсового масла доказана отсутствием в спектрах жидких продуктов характерных для чистого рапсового масла – пиков карбонильной группы при 1742–1744 см<sup>-1</sup> и валентных колебаний связи С–О эфиров высших карбоновых кислот при 1159–1162 см<sup>-1</sup>.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Впервые использованный в гидроконверсии рапсового масла синтезированный гидротермально-микроволновым методом цеолит MFI с кремнеземным модулем 40 в зависимости от условий реакции оказался способен образовывать как жидкие УВ, обогащенные АрУ, так и олефины C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> (табл. 1).

При 605°C увеличение скорости подачи сырья (*W*) с 1 до 3.5 г/г кат ч<sup>-1</sup> повышает выход жидких УВ с 19 до 29–31%, в том числе АрУ до 27–30%. Одновременно выход олефинов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub>, возрастает с 35 до 45 мас. %. При 620°C увеличение *W* с 1.1 до 3.4 г/г кат ч<sup>-1</sup> наоборот, вызывает уменьшение выхода жидких УВ с 37 до 25–28%, в том числе АрУ с 36 до 25–27%. Однако выход олефинов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> снова возрастает – с 29 до 39–43 мас. %. Сочетание относительно невысокой температуры 500°C при высокой *W* 3.6 г/г кат в ч увеличило выход жидких УВ до 48%, в том числе АрУ до 43%. Выход олефинов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub>, уменьшился до 27 мас. %, а газообразных продуктов в целом до 42 мас. %. Испытанный нами ранее аналогичный по составу цеолит НЦВМ структуры MFI, полученный традиционным гидротермальным методом, показал выход жидких УВ 80 мас. %, выход АрУ 44 мас. % [11, 12]. Меньшая селективность по АрУ цеолита НЦВМ по сравнению с микроволновым аналогом может быть связана с наличием большого количества кислотных центров – 1287 ммоль/г

**Таблица 1.** Результаты гидроконверсии рапсового масла на цеолите MFI, синтезированном гидротермально-микроволновым методом

№ опыта	1	2	3	4	5	6	7
$T, ^\circ\text{C}$	605			620			500
$W, \text{ г/г кат-ра в ч}$	1.0	1.8	3.5	1.1	2.4	3.4	3.6
Конверсия, %	100	100	100	100	100	100	100
Выход продуктов реакции, мас. %.							
Жидкие алифатические УВ	0	1	2	1	0	1	5
Бензол	4	8	6	10	6	6	5
Толуол	7	13	11	15	9	10	12
Ксилолы	3	7	8	7	4	6	15
АpУ C <sub>9+</sub>	5	2	2	4	6	5	11
СО + СО <sub>2</sub>	12	11	11	12	12	12	6
Метан	8	5	3	7	8	6	0
Этан	9	5	3	6	7	6	1
Этилен	17	18	18	16	19	17	7
Пропан	3	4	4	4	2	1	4
Пропилен	14	14	18	11	15	18	13
Бутан	1	1	1	1	1	0	4
Бутены	4	4	7	2	5	8	7
Вода	12	6	5	3	5	3	9
Кокс, смолы	1	1	1	1	1	1	1
Суммарный выход, мас. %							
Жидкие УВ	19	31	29	37	25	28	48
АpУ	19	30	27	36	25	27	43
Олефины C <sub>2</sub> –C <sub>4</sub>	35	36	45	29	39	43	27
Газы	68	62	65	59	69	68	42

(в микроволновом цеолите – 685 ммоль/г) и диффузионными ограничениями, вызванными необычно крупными размерами частиц микроволнового цеолита MFI (рисунок а, б).

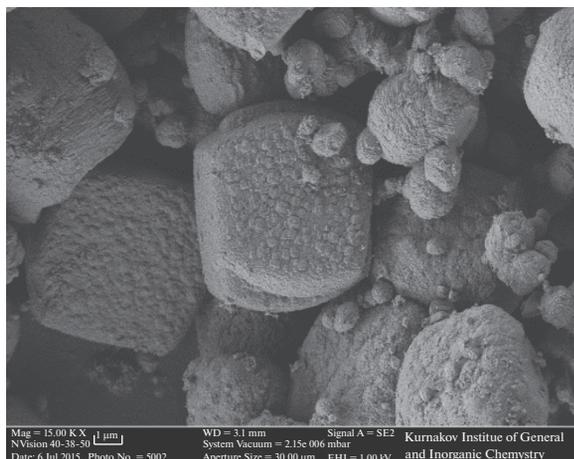
Впервые испытанный в гидроконверсии рапсового масла микро-мезопористый композит MFI/MCM-41, синтезированный нами гидротермально-микроволновым методом, показал результаты, приведенные в табл. 2.

Повышение температуры от 495 до 585°C при  $W = 1.8 \text{ г/г кат в ч}$  не повлияло на сравнительно высокий выход олефинов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> – 42–43 мас. %. При 495°C суммарный выход жидких УВ составил 37 мас. %, при этом преобладали жидкие алифатические УВ – выход 18 мас. %. В то же время, выход АpУ не превышал 27 мас. % при 537°C. Увеличение  $W$  до 2.5–2.8 г/г кат в ч уменьшило выход олефинов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub>, который в интервале температур 495–530°C составлял 27–38 мас. %. Выход АpУ существенно не изменился и составил 23–26 мас. %. В то же время, наблюдался более высокий суммарный выход жидких УВ, который при

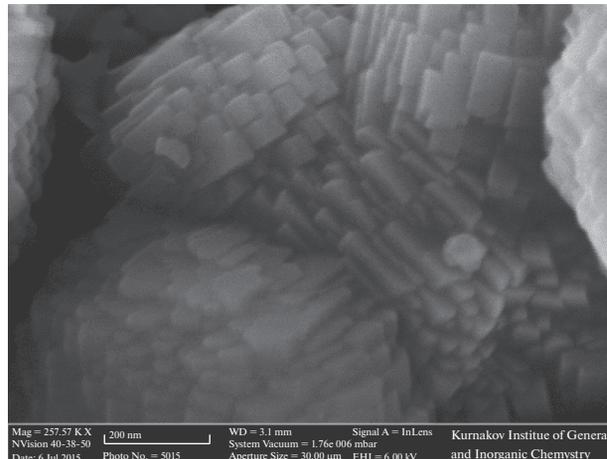
506°C достиг 48 мас. %, причем выход жидких алифатических углеводородов увеличился до 23 мас. %, а образование газообразных продуктов не превышало 42 мас. %.

Использование другого подхода к формированию микро-мезопористой структуры – щелочной обработки синтезированного нами цеолита MFI, привело к получению катализатора, мало отличавшегося от исходного цеолита MFI, несмотря на отмеченные далее отличия физико-химических характеристик этих катализаторов. Катализатор после щелочной обработки при 610°C и  $W = 0.7\text{--}1.5 \text{ г/г кат в ч}$  показал выход жидких УВ 26 мас. %, в том числе АpУ 25 мас. %, и олефинов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> 31–36 мас. %. Образовывалось большое количество газообразных продуктов – до 70 мас. %, с высоким содержанием алканов C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>. То есть процедура формирования дополнительной мезопористой структуры в цеолите MFI путем щелочной обработки (десиликатизации) не оказала существенного влияния на результаты гидроконверсии рапсового масла.

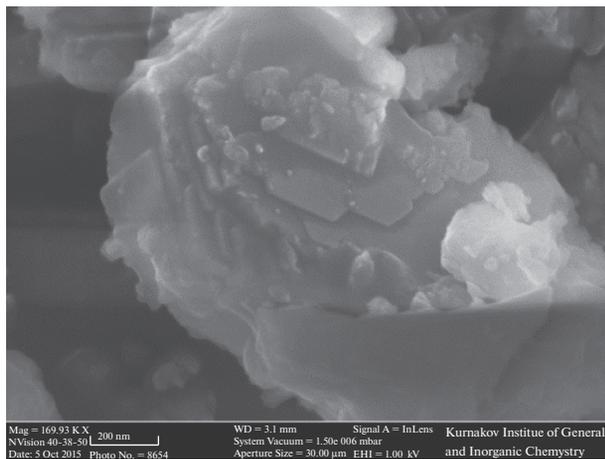
(a)



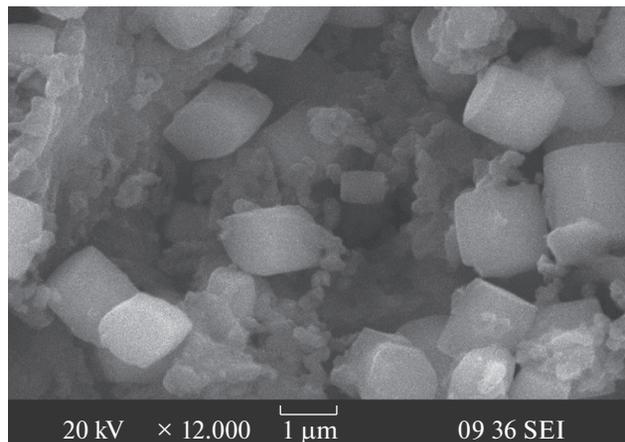
(б)



(в)



(г)



РЭМ-микрофотографии цеолита MFI (а, б), цеолита MFI, промотированного 2 мас. % Zn (в) и композита MFI/MCM-41 (г), синтезированных гидротермально-микроволновым методом.

Совместная кристаллизация на стадии гидротермально-микроволнового синтеза цеолита MFI и мезопористого силиката MCM-41 ведет к уменьшению ароматизирующей активности цеолита и образованию жидких углеводородов с высоким выходом — до 48 мас. %, содержащих сопоставимые количества алифатических и ароматических углеводородов (табл. 2). При варьировании условий эксперимента этот катализатор позволяет с высоким выходом (43 мас. %) получать олефины  $C_2-C_4$ , также являющиеся ценными продуктами нефтехимии.

Введение в синтезированный гидротермально-микроволновым методом цеолит MFI ионов цинка, промотора процесса ароматизации УВ [13], наоборот, повышает выход АрУ (табл. 3). При  $610^\circ C$  с выходом 47 мас. % образуются жидкие УВ, на 100% состоящие из АрУ.

Особенности поведения в катализе гидроконверсии рапсового масла синтезированных и исследованных нами катализаторов могут быть связаны с особенностями их морфологии, пористой структуры и кислотных свойств. Принадлежность цеолита, синтезированного гидротермально-микроволновым методом, к типу MFI доказана методом РФА (характеристические рефлексы при  $2\theta$   $8-9^\circ$  и  $23-25^\circ$ ). Щелочная обработка не повлияла на структуру MFI, но привела к уменьшению интенсивности указанных рефлексов.

На рентгенограмме синтезированного MFI/MCM-41 [14] наряду с рефлексами цеолита MFI дополнительно присутствуют рефлексы при  $2\theta$   $2.3-4.4^\circ$ , характерные для MCM-41.

На РЭМ-микрофотографиях синтезированного ускоренным гидротермально-микроволновым методом цеолита MFI наблюдаются овальные частицы необычно большого размера 4–5 мкм (ри-

**Таблица 2.** Результаты гидроконверсии рапсового масла на композите MFI/MCM-41, синтезированном гидротермально-микроволновым битемплатным методом

№ опыта	1	2	3	4	5	6
T, °C	495	537	585	495	506	530
W, г/г кат-ра в ч	1.8	1.8	1.8	2.5	2.5	2.8
Конверсия %	100	100	100	100	100	100
Выход продуктов реакции, мас. %						
Жидкие алифатические УВ	18	7	4	16	23	14
Бензол	2	1	3	1	2	3
Толуол	4	2	3	2	3	3
Ксилолы	4	2	3	2	3	3
АрУ C <sub>9+</sub>	6	19	12	17	8	13
СО + СО <sub>2</sub>	6	8	10	10	8	9
Метан	1	3	7	2	2	2
Этан	2	3	7	3	2	2
Этилен	5	9	14	6	6	6
Пропан	2	2	2	2	1	1
Пропилен	19	20	16	15	8	16
Бутан	2	1	1	1	2	1
Бутены	18	14	11	10	7	10
С5 газы	0	0	2	3	6	6
Вода	6	4	2	5	6	6
Кокс	2	2	2	4	4	1
Суммарный выход, мас. %						
Жидкие УВ	37	34	26	39	48	40
АрУ	19	27	22	23	25	26
Олефины C <sub>2</sub> –C <sub>4</sub>	42	43	43	34	27	38
Газы	55	60	70	52	42	53

сунок а), сформированные ассоциатами призматических кристаллитов (рисунок б). На микрофотографии MFI/MCM-41 видны аналогичные по форме частицы цеолита MFI меньшего размера – 1 мкм, окруженные аморфной матрицей мезопористого оксида кремния MCM-41 (рисунок г). Промотирование цеолита MFI цинком привело к формированию на поверхности частиц цеолита аморфной фазы, предположительно, оксида цинка (рисунок в).

Исследование адсорбционных характеристик катализаторов (табл. 4) показало, что цеолит MFI, полученный с использованием микроволнового воздействия, характеризуется наличием микро-мезопористой структуры: доля микропор и мезопор в суммарном объеме пор составила 54 и 46% соответственно. Проведение щелочной обработки привело не только к увеличению доли мезопор с 46 до 64%, но и к небольшому увеличению удельной поверхности с 264 до 291 м<sup>2</sup>/г. Промотирование цинком вызвало незначительное

уменьшение удельной поверхности и уменьшение доли мезопор.

Удельная поверхность впервые синтезированного гидротермально-микроволновым методом композита MFI/MCM-41 была значительно больше, чем у цеолитов, и составила 680 м<sup>2</sup>/г. Основной вклад в величину удельной поверхности и объем пор данного материала вносят мезопоры, что указывает на низкое содержание цеолита MFI в композите. Методом ВЖН установлено бимодальное распределение мезопор в MFI/MCM-41: основная часть мезопор имеет размер порядка 3.8 нм, в то же время присутствует небольшое количество мезопор размером около 20 нм.

Характеристики кислотных свойств катализаторов по данным ТПД аммиака представлены в табл. 5. Центры адсорбции аммиака, характеризующиеся интервалами температур десорбции аммиака 95–245°C, отнесены к слабым кислотным центрам; к центрам средней силы – с интервалами температур десорбции аммиака 266–520°C; к

сильнокислотным центрам – с интервалами температур десорбции аммиака 540–707°C. Видно, что всех катализаторах преобладало содержание кислотных центров средней силы. Данные табл. 5 показывают, что после десиликатизации цеолита MFI существенно возросло суммарное количество кислотных центров и доля сильнокислотных центров. Однако после экспериментов по гидроконверсии рапсового масла и регенерации суммарная кислотность MFI и MFI<sub>дс</sub> уменьшилась до сопоставимых значений 304 и 270 мкмоль/г.

Промотирование цеолита MFI 2 мас. % ионов Zn существенно уменьшило суммарное количество кислотных центров и содержание сильнокислотных центров и центров средней силы.

Микро-мезопористый композит MFI/MCM-41 характеризовался наименьшим суммарным количеством кислотных центров (что может быть связано с низким содержанием фазы цеолита MFI), но значительной долей в их числе сильнокислотных центров.

Таким образом, можно ожидать, что наблюдавшиеся отличия кислотных свойств свежеприготовленных катализаторов будут нивелироваться при протекании гидроконверсии рапсового масла и окислительной регенерации. Более существенными факторами, определяющими каталитические свойства новых катализаторов, являются особенности морфологии (размеры частиц цеолита), различия в пористой структуре MFI и MFI/MCM-41, а также в природе льюисовских кислотных центров (MFI + Zn).

**Таблица 3.** Результаты гидроконверсии рапсового масла на синтезированном гидротермально-микроволновым методом цеолите MFI, промотированном 2 мас. % цинка ( $T = 610^\circ\text{C}$ )

W, г/г кат-ра в ч	1	3.2
Выход продуктов реакции, мас. %		
Жидкие алифатические УВ	0	0
Бензол	18	13
Толуол	19	17
Ксилолы	6	9
АрУ C <sub>9+</sub>	4	8
СО + СО <sub>2</sub>	14	16
Метан	8	6
Этан	13	7
Этилен	6	9
Пропан	3	3
Пропилен	2	6
Бутан	0	0
Бутены	0	1
Вода	6	4
Кокс. смолы	1	1
Суммарный выход, мас. %		
Жидкие УВ	47	47
АрУ	47	47
Олефины C <sub>2</sub> –C <sub>4</sub>	8	16
Газы	46	48

**Таблица 4.** Удельная поверхность и пористая структура катализаторов

Катализатор	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г			Объем пор, см <sup>3</sup> /г		Доля в суммарном объеме пор, %	
	БЭТ	микропоры*	мезопоры**	микропоры*	мезопоры**	микро	мезо
MFI	264	153	40	0.07	0.06	54	46
MFI <sub>дс</sub>	291	197	68	0.09	0.16	36	64
MFI + 2%Zn	242	179	31	0.08	0.05	64	36
MFI/MCM-41	680	143	537	0.02	0.35	5	95

\* t-метод; \*\* метод ВЖН, по адсорбции.

**Таблица 5.** Кислотные свойства катализаторов по данным ТПД аммиака

Катализатор	Количество кислотных центров, мкмоль/г	Содержание кислотных центров различной силы, %		
		слабые	средние	сильные
MFI	685	8	59	33
MFI <sub>дс</sub> *	998	9	50	41
MFI + 2%Zn	390	22	52	26
MFI/MCM-41	340	11	54	35

\* Цеолит MFI после щелочной обработки (десиликатизации).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проделанной работы показано, что впервые исследованные в реакции гидроконверсии рапсового масла катализаторы, содержащие синтезированные гидротермально-микроволновым методом цеолит структуры MFI и композит MFI/MCM-41, позволяют получать ценные продукты нефтехимии – высокооктановые компоненты моторных топлив и олефины  $C_2-C_4$ . В целом, синтезированные катализаторы гидроконверсии рапсового масла, не содержащие благородных металлов, при атмосферном давлении проявили высокую активность в получении жидких углеводородов. Использованные методики существенно сокращают время синтеза цеолита MFI и композита MFI/MCM-41. Синтезированный цеолит MFI преимущественно катализирует получение ароматических УВ, а его инкорпорирование в матрицу мезопористого силиката MCM-41 уменьшает содержание ArU в жидком углеводородном продукте за счет возрастания выхода жидких алифатических УВ. В то же время, за счет протомирования синтезированного ускоренным гидротермально-микроволновым методом цеолита MFI ионами цинка формируется высокоселективный катализатор, позволяющий получать фракцию жидких продуктов, на 100% состоящую из ароматических УВ.

Авторы выражают благодарность чл-корр. РАН Гехману А. Е. (ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН) за помощь в хромато-масс-спектрометрических исследованиях, Черняку С.А., МГУ им. М.В. Ломоносова (исследования методом растровой электронной микроскопии), Беловой М.В., МГУ им. М.В. Ломоносова, (исследование термодесорбции аммиака), а также РФФИ (грант 16-03-00273), Президиуму РАН (программа П № 25 “Фундаментальные аспекты химии углеродной энергетики”) и Минобрнауки России (базовая часть государственного задания “Организация проведения научных исследований”, анкета № 1422) за финансовую поддержку работы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беренблом А.С., Данишевский В.Я., Кузнецов П.С., Кацман Е.А., Шамсиев Р.С. // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 5. С. 433 [Petrol. Chemistry/ 2016 .V. 56. № 5. P. 663].
2. Яковлев В.А., Хромова С.А., Бухтияров В.И. // Успехи химии. 2011. Т. 80. № 10. С. 955.
3. Подиков М.В., Яндиева Ф.А., Чистяков А.В., Губанов М.А., Гехман А.Е., Моисеев И.И. // ДАН. 2012. Т. 447. № 5. С. 534.
4. Botas J.A., Serrano D.P., García A., Ramos R. // Applied Catalysis B: Environmental. 2014. V. 145. P. 205.
5. Dupain X., Costa D.J., Schaverien C.J., Makkee M., Moulijn J.A. // Applied Catalysis B: Environmental. 2007. V. 72. № 1–2. P. 44.
6. Подиков М.В., Чистяков А.В., Губанов М.А., Мурзин В.Ю., Букина З.М., Колесниченко Н.В., Хаджиев С.Н. // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 1. С. 50. [Petrol. Chemistry/ 2013 .V. 53. № 1. P. 46].
7. Chen D., Tracy N.I., Crunkleton D.W., Price. G.L. // Applied Catalysis A: General. 2010. V. 384. P. 206.
8. Twaiq F.A., Mohamad A.R., Bhatia S. // Fuel Processing Technology. 2004. V. 85. № 11. P. 1283.
9. Twaiq F.A., Mohamad A.R., Bhatia S. // Microporous and Mesoporous Materials. 2003. V. 64. P. 95.
10. Ooi Y.-S., Zakaria R., Mohamed A.R., Bhatia S. // Applied Catalysis A: General. 2004. V. 274. P. 15.
11. Дедов А.Г., Локтев А.С., Гехман А.Е., Косакова Т.В., Исаева Е.А., Карташева М.Н., Моисеев И.И. // Химическая технология. 2011. Т. 12. № 11. С. 654.
12. Дедов А.Г., Косакова Т.В., Исаева Е.А., Локтев А.С., Моисеев И.И. // Пат. 2470004 РФ. Б.И. 2012. № 35.
13. Дедов А.Г., Локтев А.С., Левченко Д.А., Караваев А.А., Спесивцев Н.А., Пархоменко К.В., Голиков С.Д., Иванов В.К., Ишмурзин А.В., Фомкин А.А., Моисеев И.И. // Химическая технология. 2014. № 5. С. 268.
14. Дедов А.Г., Локтев А.С., Караваев А.А., Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Тюменова С.И., Моисеев И.И. // ДАН. 2016. Т. 468. № 5. С. 530.
15. Дедов А.Г., Локтев А.С., Караваев А.А., Карташева М.Н., Маркин С.В., Моисеев И.И. // ДАН. 2016. Т. 471. № 3. С. 303.
16. Abello S., Bonilla A., Perez-Ramirez J. // Applied Catalysis A: General. 2009. V. 364. № 1–2. P. 191.