

Hydrodeoxygenation of oleic acid on supported platinum catalysts based on mixed MgAl oxides

**Aleksandr A. Nepomniashchii, Ludmila A. Buluchevskaya,
Evgeniy A. Buluchevskiy, Aleksandr V. Lavrenov**

Гидродеоксигенация олеиновой кислоты на нанесенных платиновых катализаторах на основе смешанных MgAl-оксидов

**А. А. Непомнящий, Л. А. Булучевская,
Е. А. Булучевский, А. В. Лавренов**

Приготовление носителей

Синтез СДГ с соотношением $Mg^{2+}/Al^{3+} = 1, 2, 3$ и 4 проводили методом соосаждения. Для этого водный раствор, содержащий $Mg(NO_3)_2$ и $Al(NO_3)_3$ (1 моль/л), приливали при интенсивном перемешивании к раствору Na_2CO_3 (2 моль/л) при постоянном значении рН 10 и температуре $60\text{ }^\circ\text{C}$. После завершения дозирования раствора солей полученную суспензию оставляли при перемешивании в условиях синтеза на 1 ч, а затем помещали в сушильный шкаф, прогретый до $60\text{ }^\circ\text{C}$ на 18 часов для старения осадка. По окончании старения осадок отделяли от маточного раствора и промывали дистиллированной водой до нейтрального значения рН в промывной воде, отфильтровывали и сушили при $80\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 16 часов.

Методы исследования носителей и катализаторов

Термический анализ СДГ проводили в области температур $20\text{--}650\text{ }^\circ\text{C}$ на приборе STA-449C Jupiter ("Netzch", Германия). Измерения выполняли в потоке (35 мл/мин) смеси O_2 (22 ± 1 об.%) и Ar со скоростью нагрева образцов $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$. Чувствительность термовесов – 0,1 мкг.

Фазовый состав носителей исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) на порошковом дифрактометре D 8 Advance («Bruker») в монохроматическом CuK_α излучении ($\lambda = 1.5406\text{ \AA}$) с использованием позиционно-чувствительного детектора Lynxeye. Образцы сканировали при комнатной температуре в области углов 2θ от 5 до 80° с шагом сканирования 0.05° и временем накопления 2 с в каждой точке, напряжении 40 кВ и токе накала 40 мА. Расшифровку полученных дифрактограмм проводили с использованием базы данных порошковой дифракции ICDD PDF-2 (2006 г.).

Температурно-программируемое восстановление (ТПВ) проводили на хемосорбционном анализаторе AutoChem II 2920 («Micromeritics») с детектором по теплопроводности в температурной области $35\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью нагрева измерительной ячейки с образцом $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ с использованием калибровочной смеси 10 об.% H_2 в аргоне. Для определения дисперсности

металлов использовали метод импульсной хемосорбции CO. Хемосорбцию проводили после ТПВ и охлаждения образца в потоке инертного газа до комнатной температуры. Смесь 10 об.% CO-He импульсами через равные промежутки времени подавалась в поток инертного газаносителя. При расчете дисперсности Pt принималась стехиометрия CO: Pt = 1: 1.

Исследование каталитических свойств образцов

Гидродеоксигенацию олеиновой кислоты проводили в автоклавном реакторе периодического действия объемом 250 мл. В реактор загружали катализатор (0,50 г), сырье (2,5 г) и н-декан (60,0 г) в качестве растворителя. Перед испытанием реактор трижды продували аргоном, а после создавали начальное давление водорода 4,0 МПа. Далее реактор нагревали до 350 °С и выдерживали в течение 5 часов. Смесь в реакторе перемешивали механической мешалкой со скоростью 1000 об/мин. Жидкие продукты идентифицировали с использованием газового хроматографа ГХ-1000 («Хромос»), снабженного капиллярной колонкой (Restek Rtx-5, длина 30 м, внутренний диаметр 0,32 мм, толщина фазы 0,25 мкм) и пламенно-ионизационным детектором. Относительное содержание соединений в жидких продуктах рассчитывали на основе площадей пиков ГХ.

Конверсию олеиновой кислоты и селективность по продукту рассчитывали по формулам (1), (2) соответственно:

$$X (\%) = (C_0 - C_t) / C_0 \quad (1)$$

$$S_i (\%) = C_i / \sum C_i, \quad (2)$$

где C_0 , C_t и C_i – начальная концентрация олеиновой кислоты (мас. %), концентрация олеиновой кислоты к моменту времени t (t, ч) и концентрация i -го компонента в продуктах соответственно.

Соотношение deCO_x/HDO рассчитывали по следующему уравнению (3):

$$\text{deCO}_x/\text{HDO} = C_{17}/C_{18} \times 100 \%, \quad (3)$$

где C_{17} и C_{18} – массовые концентрации гексадекана и октадекана в продуктовой смеси соответственно.

Таблица S1. Химический состав носителей MgAlO_{x-y}, определенный методом АЭС-ИСП^a

Table S1. The elemental composition of MgAlO_{x-y} supports determined by ICP-AES^a

Образец	Mg (мас.%)	Al (мас.%)	Mg/Al (мольн.)
MgAlO _{x-1}	24.4	29.2	0.93
MgAlO _{x-2}	32.9	20.9	1.75
MgAlO _{x-3}	38.5	14.5	2.95
MgAlO _{x-4}	42.1	11.1	4.22

^a Содержание Na в образцах ниже предела обнаружения используемого метода АЭС-ИСП.

Таблица S3. Состав газообразных продуктов (мас.%) в реакции гидродеоксигенации олеиновой кислоты на катализаторах 3Pt/MgAlO_x-γ^a

Table S3. Composition of oleic acid hydrodeoxygenation gaseous products (wt.%) on 3Pt/MgAlO_x-γ catalysts^a

Образец\Компонент	CO ₂ (%)	CO (%)	CH ₄ (%)	C ₂ -C ₄ (%)
3Pt/MgAlO _x -1	12.9	76.9	3.5	6.7
3Pt/MgAlO _x -2	37.0	42.4	8.0	12.7
3Pt/MgAlO _x -3	14.0	38.9	16.2	30.9
3Pt/MgAlO _x -4	16.7	74.1	4.3	4.8

^a Условия реакции: температура 350 °С, давление 4 МПа, продолжительность 5 ч, масса катализатора 0,50 г, масса олеиновой кислоты 2,5 г, растворитель – н-декан (60,0 г).

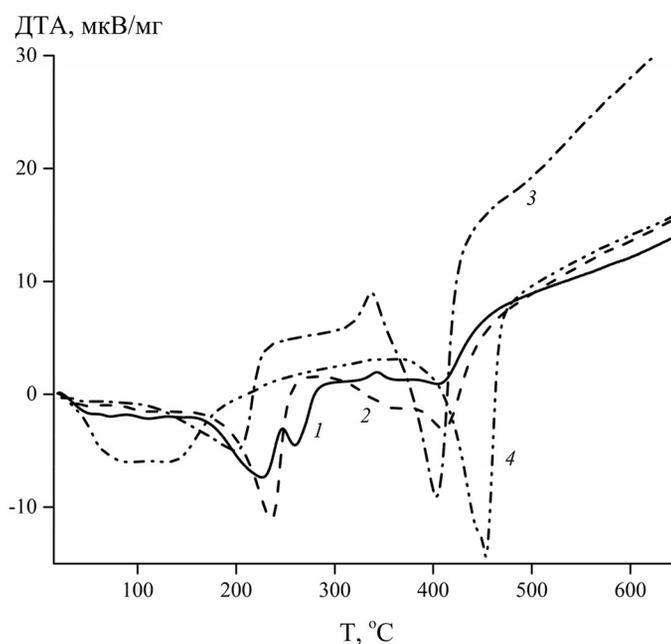


Рис. S3. ДТА-кривые, полученные для синтезированных слоистых двойных гидроксидов MgAl-γ с соотношением Mg²⁺/Al³⁺: 0.93 (1), 1.75 (2), 2.95 (3) и 4.22 (4)

Fig. S3 DTA-curves obtained for the synthesized layered double hydroxides MgAl-γ with the Mg²⁺/Al³⁺ ratio: 0.93 (1), 1.75 (2), 2.95 (3) and 4.22 (4)

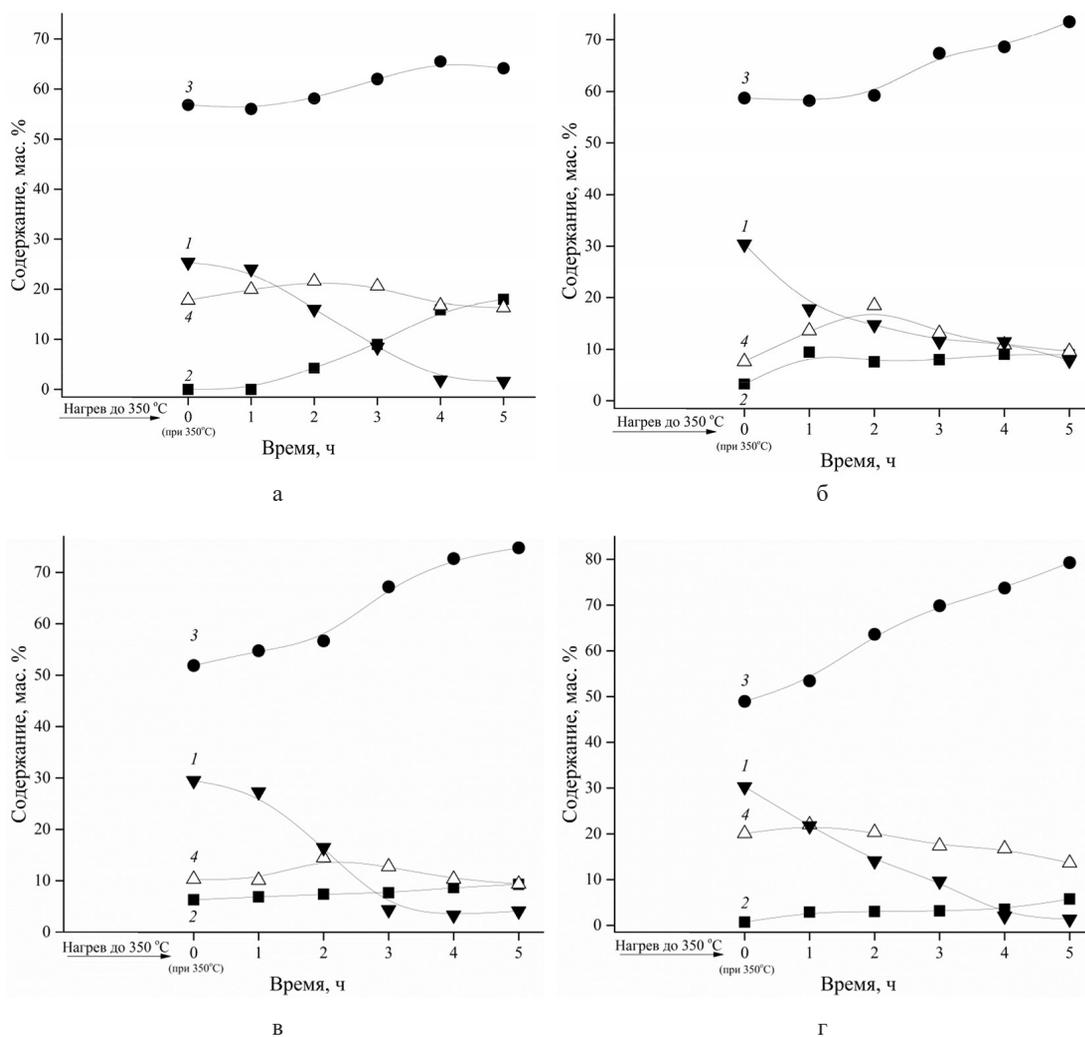


Рис. S5. Состав жидких продуктов (мас.%) в реакции гидродеоксигенации олеиновой кислоты для 3Pt/MgAlO_{x-y} катализаторов с соотношением Mg²⁺/Al³⁺ 0.93 (а), 1.75 (б), 2.95 (в) и 4.22 (г). 1 – стеариновая кислота; 2 – углеводороды C₅-C₁₄; 3 – углеводороды C₁₅-C₁₈; 4 – кислородсодержащие соединения

Fig. S5. Composition of oleic acid hydrodeoxygenation liquid products (wt.%) on 3Pt/MgAlO_{x-y} catalysts with the Mg²⁺/Al³⁺ ratio of 0.93 (a), 1.75 (б), 2.95 (в) and 4.22 (г). 1 – stearic acid; 2 – hydrocarbons C₅-C₁₄; 3 – hydrocarbons C₁₅-C₁₈; 4 – oxygen-containing compounds