

УДК 544.32;544.431;544.476;544.18

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ КРУПНОТОННАЖНЫХ ПРОДУКТОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ И ЖИРОВ (ОБЗОР)

© 2016 г. А. С. Беренблум, В. Я. Данюшевский, П. С. Кузнецов, Е. А. Кацман, Р. С. Шамсиев

Московский технологический университет, институт тонких химических технологий

E-mail: berenblyum@gmail.com

Поступила в редакцию 14.02.2015 г.

Рассмотрено современное состояние каталитической химии и технологии получения крупнотоннажных продуктов — биотоплив, высших олефинов и высших жирных спиртов — из возобновляемого сырья — непищевых масел и жиров. Дан анализ достижений в области фундаментальных исследований и промышленного использования непищевых масел и жиров. Представлена динамика роста производства биодизеля и биокеросина за последние годы. Описаны различные виды сырья и катализаторы деоксигенации. Обсуждены современные представления о механизмах этого процесса, основанные на результатах кинетических и квантово-химических исследований на модельных кислотах и каталитических центрах. Обсуждены новые пути селективного получения олефинов из растительных масел и жиров путем декарбонилирования высших жирных кислот на катализаторах Cu и Ni. Рассмотрены промышленные процессы и катализаторы гидрогенизации высших жирных кислот и эфиров до соответствующих спиртов. Проанализированы имеющиеся в литературе данные по механизмам этих реакций.

Ключевые слова: деоксигенация, стеариновая кислота, высшие жирные спирты, высшие олефины, катализаторы, механизмы химических реакций.

DOI: 10.7868/S0028242116050026

Перспективы использования возобновляемого сырья несомненно связаны с величиной достоверных мировых запасов нефти и ее стоимостью на мировом рынке. Несмотря на наблюдающуюся в последнее время высокую волатильность ее цены, внимание к этому сырью не только не ослабевает, но и показывает устойчивый рост [1].

Одним из перспективных видов возобновляемого сырья являются непищевые растительные масла и жиры. Сейчас уже очевидно, что из триглицеридов (ТГ) и высших жирных кислот (ВЖК), которые составляют их основу, можно получать путем каталитической деоксигенации¹ такие ценные крупнотоннажные продукты, как моторные топлива (в основном дизельное и авиационное), высшие олефины (ВО) и высшие жирные спирты (ВЖС).

¹ Здесь и далее под деоксигенацией понимается удаление кислорода из жирных кислот, их эфиров и других производных в виде CO (декарбонилирование), CO₂ (декарбоксилирование) и H₂O (декарбонилирование, гидродеоксигенация) с образованием углеводородов. Гидродеоксигенация приводит к удалению кислорода только в виде воды. В настоящий обзор не включены работы по окислительному декарбоксилированию кислот, например персульфат ионом.

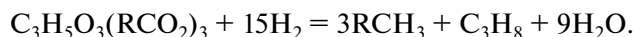
Цель настоящего обзора — анализ текущих достижений в этой области, который охватывает появившиеся в последнее время результаты фундаментальных исследований и практического использования непищевых масел и жиров для производства крупнотоннажных химических продуктов.

Биодизель и биокеросин. Это направление является одним из наиболее быстро развивающихся [2–5]. По данным Scopus количество публикаций по получению биотоплив из жирных кислот в 2013 г. превысило 600. С другой стороны, если в 1995 г. производство биодизеля из масел и жиров практически отсутствовало, то уже в 2010 г. было произведено 9.57 млн т биодизеля, включая биодизель II-го поколения (углеводородного состава). В 2011 г. только в Европе построено 254 завода, суммарная мощность которых составляла 22.1 млн т в год. В 2012 г. суммарная мощность этих заводов достигла 23.5 млн т в год. Отметим, что, тем не менее, существующие промышленные мощности практически вдвое превышают объем производства биодизеля [6].

Уменьшение потребления биодизеля I-го поколения (эфирного состава) в основном из-за низкого качества привело к снижению его произ-

водства. В то же время растет производство биодизеля II-го поколения. Прогноз производства в ЕС на 2020 г. составляет около 20 млн т. Ожидается рост доли биотоплив в транспортных топливах до 10%. Мировое производство биодизеля в 2013 г. составляло около 25 млн т [7], прогноз на 2020 г. — около 57 млн м³ в год [8].

Наиболее перспективными для промышленного использования являются непищевые масла из таких масленосных растений, как водоросли, рыжик (*Camelina sativa*), эрука посевная (*Eruca sativa* Mill), ятрофа (*Jatropha*), а также древесные отходы (обесканифоленное талловое масло). В качестве жировых отходов предпочтительны для переработки отработанные жарочные масла общепита (yellow grease), жиры, уловленные из сточных вод (brown grease), и топленые животные жиры [3]. Основным промышленным процессом получения углеводородных биотоплив в настоящее время является гидродеоксигенация эфиров (в основном ТГ жирных кислот) [3, 9], протекающая по следующему уравнению основной реакции без учета водорода, расходуемого на гидрирование двойных связей в кислотных радикалах исходных молекул ТГ:



Применяемые в промышленности катализаторы и процессы рассмотрены в обзорах [2–4]. Полагают, что катализаторами декарбонилирования и декарбоксилирования в основном являются металлы VIII группы таблицы Д.И. Менделеева, а

гидродеоксигенации — сульфиды переходных металлов [5].

Весьма привлекательной является обсуждаемая в литературе двухступенчатая технология получения биотоплив, включающая гидролиз масел и жиров до жирных кислот с последующей их деоксигенацией в углеводороды топливного состава [3]. Преимущество этого метода — получение в процессе не только топлива, но и в качестве побочного ценного продукта глицерина, а также резкое снижение расхода водорода по сравнению с традиционной технологией гидродеоксигенации.

В последнее время достигнуты определенные успехи в изучении кинетики и понимании механизма деоксигенации, без которых трудно представить создание современной технологии процесса и новых высокоэффективных катализаторов. Сравнительно недавно появился цикл работ, в которых методами квантово-химического и кинетического моделирования на примере соответственно пропионовой и стеариновой (St) кислот в присутствии нанесенных на оксид алюминия палладиевых катализаторов была изучена эта реакция [3, 10]. Выбор жирных кислот в качестве моделей масел и жиров связан с тем, что деоксигенация последних протекает через промежуточное образование этих кислот [5]. Механизм деоксигенации пропионовой кислоты согласно квантово-химическим расчетам (программа “Природа” [11], метод DFT-PBE [12], базисные наборы L11 [13], методика расчета приведена в [14]) можно представить в виде схемы 1.

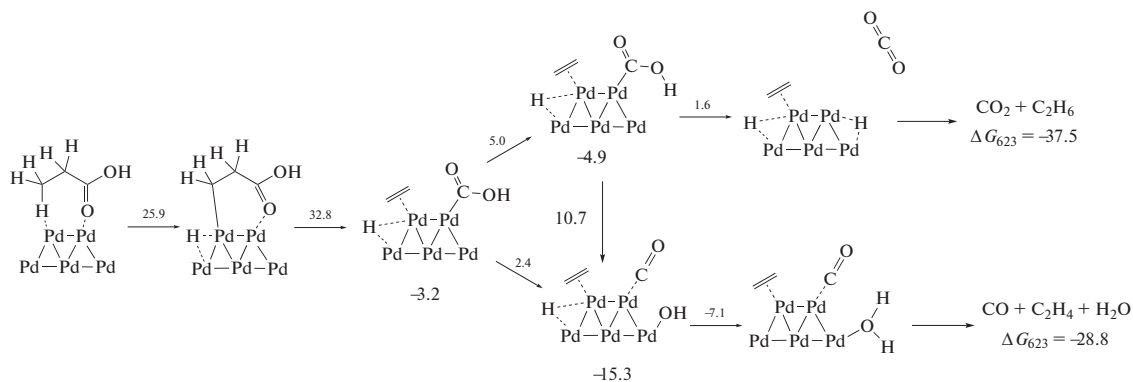


Схема 1. Деоксигенация пропионовой кислоты на кластере Pd₁₅ (изображен как пятиядерный фрагмент кластера).

Над стрелками указаны значения ΔG_{623}^\ddagger активированных комплексов, под структурами — значения ΔG_{623} интермеdiатов (даны относительно изолированных C₂H₅COOH и Pd₁₅).

Скорость определяющей стадией реакции является разрыв связи R–COOH ($\Delta G_{623}^\ddagger = 32.8$ ккал/моль). Термодинамических ограничений для протекания маршрутов декарбоксилирования и декарбонилирования нет ($\Delta G_{623} = -37.5$ и $\Delta G_{623} = -28.8$ ккал/моль, соответственно). Однако по кинетическим причинам более быстрым является

декарбонилирование ($\Delta G^\ddagger = 5.6$ ккал/моль против $\Delta G^\ddagger = 8.2$ для декарбоксилирования).

Результаты экспериментального исследования кинетики реакции деоксигенации St на палладиевых катализаторах находятся в полном согласии с квантово-химическими расчетами. Так, в продуктах реакции экспериментально обнару-

жен метиловый эфир муравьиной кислоты (продукты реакции подвергались метилированию для хроматографического анализа, вследствие чего образовавшаяся муравьиная кислота превратилась в эфир). Очевидно, муравьиная кислота образуется в результате внедрения атома водорода по связи Pd–COOH. Кроме того, как показано в ряде работ, реакция действительно протекает преимущественно по направлению декарбонилирования не только на палладии, но и на других металлах [14–16].

Детальное исследование кинетики этой реакции, базирующееся на количественном анализе 10 реактантов различными физико-химическими методами (хроматография, УФ-, ИК- и ПМР-спектроскопия), позволило получить математическую модель, с точностью до ошибки эксперимента описывающую превращения St практически до 100% ее конверсии. Она основана на теории Ленгмюра–Хиншельвуда, однако, в отличие от ее классического варианта предусматривает адсорбцию не только реагентов и продуктов, но и других присутствующих в системе реактантов, в том числе интермедиатов. Кроме того, модель предусматривает образование на поверхности катализатора комплексов, содержащих на одном активном центре более одной адсорбированной молекулы [10]. Эти превращения насчитывают 17 направлений, основные из которых четыре: декарбонилирование St, гидрирование гептадецена, декарбоксилирование St и гидродеоксигенация St.

Кинетическое и квантово-химическое моделирование этой реакции показало, что декарбонилирование протекает преимущественно на активных центрах, содержащих адсорбированный на палладиевом центре водород, а декарбоксилирование – на центрах, содержащих адсорбированную молекулу воды. Таким образом, продукт декарбонилирования (вода) промотирует реакцию декарбоксилирования St. Действительно, введение в реакционную смесь воды приводит к резкому увеличению вклада реакции декарбоксилирования [10]. Уравнения, описывающие кинетику этой сложной реакции, приведены в [3, 10]. Важную роль в соотношении скоростей протекания реакции по различным направлениям играет природа металла и кислотность используемого носителя [14].

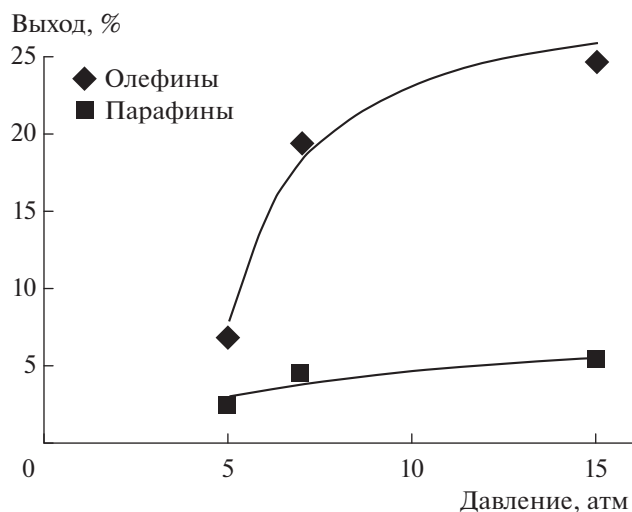
Высшие олефины. В отличие от использования масел и жиров для получения биодизеля и ВЖС, реакция селективного получения ВО исследована недостаточно. На наш взгляд, причины этого по крайней мере две. Первая – достаточная сложность этой реакции, связанная с высокой реакционной способностью продуктов, которые охотно вступают при повышенных температурах в различные превращения, из-за чего селективность по ВО существенно падает. Вторая – экономико-

политическая. В связи с тем, что в Европейском союзе поставлена цель – добиться к 2020 г. удовлетворения 20% своей потребности в энергетических ресурсах из возобновляемых источников, государствам членам ЕС даны соответствующие директивы (Renewable Energy Directive and the ETS Directive) по использованию возобновляемых видов сырья для производства транспортных биотоплив, которые должны исполняться принудительным путем и поощряются финансово. Это, в свою очередь, ведет к уменьшению доступности биоресурсов для промышленных процессов получения химических продуктов. При этом декларируется, что развитие возобновляемых источников энергии не должно приводить к конфликтам между различными направлениями применения возобновляемых источников сырья [17]. Получение ВО из масел и жиров явилось бы очень важным и экономически целесообразным направлением использования возобновляемого сырья для промышленного производства моющих средств [18], синтетических смазочных масел [19, 20], присадок к ним [21] и др. В настоящее время ВО получают из продуктов переработки нефти в результате сложных и многостадийных процессов.

Как уже отмечалось, деоксигенация кислот и эфиров протекает преимущественно путем декарбонилирования и одной из основных задач селективного получения олефинов является предотвращение их гидрирования в парафины. Исходя из этого, в многочисленных работах в этом направлении исследовали катализаторы на основе никеля (содержание 20–30%) [22] и платины (около 1%) [23], в которые вводились известные добавки, такие как соли олова, цинка, германия, производные серы и т.д., снижающие активность металла в гидрировании олефинов. Отметим, что без добавления этих промоторов на таких катализаторах (содержание никеля 10–30%) преимущественно образуются парафины [24, 25].

Также, для увеличения селективности реакцию декарбонилирования на никелевых и платиновых катализаторах проводили не в водороде, а в инертном газе [22, 23]. Применение Ru-катализаторов позволяет проводить деоксигенацию олеиновой кислоты без водорода также до олефинов, а не парафинов [26]. Автор предполагает, что реакция протекает через позиционную изомеризацию исходной кислоты с последующей ее деоксигенацией до олефина. Конверсия за 4 ч низкая и составляет 29%.

Хорошо известно, что без водорода катализаторы деоксигенации, активные при температурах 300–400°C, быстро дезактивируются [10, 27–29]. Сейчас очевидно, что этот эффект связан с наличием в реакционной смеси (исходные соединения и/или продукты реакции) непредельных соединений. В [30] подтверждена ранее показанная



Зависимость выхода олефинов и парафинов от давления водорода (катализатора 3.24% Ni на Al_2O_3 ; 350°C; 1 ч).

кинетическими методами [10] сильная, но обратимая адсорбция непредельных соединений на катализаторе, например, палладиевом. Деактивация катализатора ускоряется при возрастании степени ненасыщенности реактантов, что и вызывает снижение активности катализатора в начальный период дезактивации. Непредельные соединения в условиях деоксигенации могут образовывать олигомеры, которые являются предшественниками кокса, генерирующегося при длительной эксплуатации катализатора.

В работе [31] продемонстрирована принципиальная возможность проведения декарбонилирования тристеарата и триолеата глицерина в присутствии катализатора Pd/C без специального введения водорода. В реакционную смесь добавляли воду, которая в условиях опыта (250°C, общее время 20 ч) гидролизовала исходные ТГ до кислот и глицерина. Кроме того, последний, по мнению авторов, подвергался паровому риформингу до CO. Оксид углерода по реакции водяной конверсии давал водород.

Еще одним традиционным приемом, предлагаемым для увеличения выхода олефинов, является проведение деоксигенации с одновременной отгонкой продукта из реакционной смеси [23].

Сравнительно недавно было впервые показано [32], что монометаллические катализаторы на основе меди, полученные из солей Cu(II), без добавок, в атмосфере водорода способны превращать St в соответствующий олефин. Выбор меди был связан с ее малой активностью в гидрировании олефинов

Было проведено квантово-химическое моделирование этой реакции для случая медного катализатора [32, 33]. Полученные данные (модель

активного центра — кластер Cu_{15} , исходный реагент — пропионовая кислота) показали, что по своим основным особенностям механизм реакции подобен механизму, реализующемуся на палладии (лимитирующей стадией является разрыв R—COOH-связи; с кинетической точки зрения предпочтительней является декарбонилирование, а не декарбосилирование и т.д.) [10, 32]. Для меди при 350°C более энергетически выгодно взаимодействовать с атомарным водородом, образуя фрагменты Cu—H—Cu, чем адсорбировать молекулярный H_2 (величина свободной энергии Гиббса адсорбции молекулярного водорода с медью составляет 9.3 ккал/моль, а при диссоциации H_2 она снижается до 2.4 ккал/моль).

Было установлено, что снижения активности в гидрировании олефинов, а значит и повышения селективности образования ВО, можно достичь не только в присутствии монометаллических малоактивных в гидрировании катализаторов, таких как медь, но и более активных, как, например, никель [34].

Авторы предположили, что эффект снижения активности в гидрировании олефинов может достигаться уменьшением концентрации металла на носителе (γ -оксид алюминия) до 2–4% (обычно в деоксигенации, как уже отмечалось, используют 10–30%-ные Ni контакты). Действительно, в присутствии 3.24%-ного никелевого катализатора на оксиде алюминия при температуре 350°C и давлении водорода 15 атм за 2 ч конверсия St составила 78.5%, а селективность по гептадеценам 42.6%. Введение в никелевый катализатор серебра (мольное соотношение Ag : Ni равнялось 0.87) приводит к повышению селективности до 54.8% при конверсии 85.6% (время опыта 2 ч). Этот эффект не наблюдается, если использовать не вышеупомянутый катализатор, а механическую смесь никелевого и серебряного катализаторов в соответствующем соотношении.

Интересно отметить, что зависимость выхода олефинов и парафинов от давления водорода в присутствии никель-серебряного катализатора аналогична наблюдаемой для никелевого контакта, т.е. выход олефинов растет с увеличением давления водорода (рисунок).

Важными для понимания механизма деоксигенации являются результаты квантово-химического моделирования деоксигенации St на никелевом катализаторе [33]. В качестве модели активного центра использовался никелевый кластер Ni_{15} , аналогичный по строению с Cu_{15} [32]. Как уже отмечалось, механизм деоксигенации кислоты включает адсорбцию субстрата на активном центре Pd_{15} или Cu_{15} , разрыв C—H-связи, внедрение палладия по C—C-связи в R—COOH с формированием фрагмента M—COOH. Дальнейший его распад может протекать в основном по двум направлениям. Пер-

Таблица 1. Относительные энергии Гиббса ΔG_{623} для адсорбции и свободные энергии активации ΔG_{623}^\ddagger для присоединения атома Н и декарбонилирования пропионовой кислоты (ккал/моль) [33]

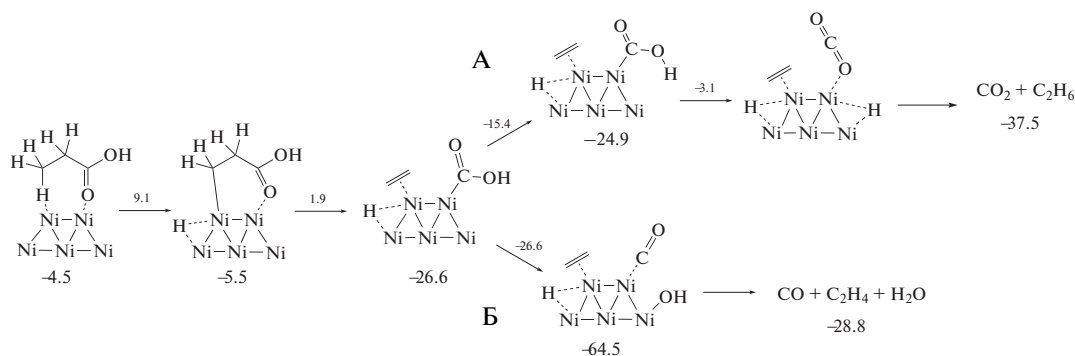
Модель	Декарбонилирование пропионовой кислоты		Гидрирование пропена		Гидрирование изопропенил-радикала	
	адсорбция C_2H_5COOH	декарбонилирование	адсорбция C_3H_6	присоединение атома Н	адсорбция $(CH_3)CH^\cdot$	присоединение атома Н
Pd_{15}	-1.1	32.8	—	—	—	—
$Pd_{15}(H)_2$	—	32.3	-4.5	18.7	-12.4	11.4
Cu_{15}	-2.7	40.2	—	—	—	—
$Cu_{15}(H)_2$	—	41.5	-6.4	22.3	-7.0	9.7
Ni_{15}	-4.6	44.8	—	—	—	—
$Ni_{15}(H)_2$	—	42.8	-10.9	18.0	-9.8	8.8

вое связано с образованием CO_2 в результате разрыва $OSO-H$ -связи, а второе — с образованием CO в результате разрыва $OC-OH$ -связи.

Моделирование реакции декарбонилирования и декарбоксилирования на Ni_{15} показало, что в целом последовательность и набор стадий (схема 2) остаются такими же, как и на других изученных металлах [33]. Основным отличием является безбарьерный (0.0 ккал/моль) распад $COOH$ -частицы по направлению декарбонилирования (Б, схема 2). В то же время направление декарбоксилирования характеризуется высокими барьерами. Например, для стадии миграции атома Н с $COOH$ -частицы на никель эта величина, определяемая разностью энергий активированного комплекса и интермедиата, равна 21.8 ккал/моль. Поэтому вклады реакций декарбонилирования и декарбоксилирования отличаются друг от друга сильнее, чем на палладиевых или медных центрах. По кинетическим причинам в случае никеля, как и палладия и меди, реакция идет преимущественно в сторону декарбонилирования, то есть первичным продуктом является олефин.

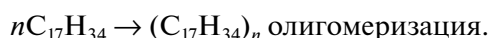
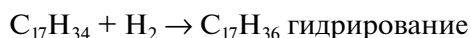
Кроме того, в результате разрыва $COOH$ -частицы по направлению Б (схема 2) образуется интермедиат, относительная энергия которого существенно меньше термодинамического эффекта реакции (-64.5 против -28.8 ккал/моль). Поэтому для корректной оценки свободной энергии активации реакции был применен известный метод “энергетической щели” [33]. По результатам применения этого метода свободная энергия активации декарбонилирования на кластере Ni_{15} равна 44.8 ккал/мол.

В присутствии никелевого катализатора декарбонилирование St с образованием олефинов протекает даже в присутствии водорода, причем, как уже отмечалось, селективность реакции на никеле имеет необычную зависимость от его давления: с ростом P_{H_2} (с 5 до 15 атм) селективность и, соответственно, выход олефинов не падает, как это следовало ожидать, а увеличивается. При этом выход парафинов растет незначительно (с ~3% до ~5%). Аналогичная зависимость наблюдается и в присутствии медного катализатора [32]. Следовательно, водород играет более сложную роль в этом процессе, чем только гидрирование олефинов.

**Схема 2.** Деоxygenация пропионовой кислоты на кластере Ni_{15} (изображен как пятиядерный фрагмент кластера).

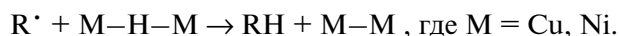
Над стрелками указаны значения ΔG_{623}^\ddagger активированных комплексов, под структурами — значения ΔG_{623} интермедиатов (даны относительно изолированных C_2H_5COOH и Ni_{15}).

Очевидно, что по крайней мере две побочные реакции, протекающие при декарбонилировании (температура 250–350°C) могут снижать его селективность в образовании олефинов. Это ранее упомянутое их гидрирование и олигомеризация гептадеценов в более тяжелые олефины:



Уменьшение скорости гидрирования олефинов путем использования малоактивных в этой реакции катализаторов уже обсуждалось выше. Что касается реакции олигомеризации, то полученные данные дали авторам основание предположить (см. ниже), что важную роль в ингибировании олигомеризации могут играть гидриды металлов, которые образуются при взаимодействии металлических катализаторов и молекулярного водорода [32, 35]: $2M + \frac{1}{2}H_2 \rightarrow M-H-M$ (фрагмент структуры).

По данным [36] гидриды способны обрывать цепи радикальных реакций, в том числе, очевидно, и термической радикальной олигомеризации:



Если сложить эти две реакции, то в итоге получается гидрирование радикалов молекулярным водородом в присутствии металлов, которые играют роль “отрицательных” катализаторов радикальной реакции олигомеризации олефинов:



Таким образом, имеющиеся в литературе данные позволяют полагать, что водород в присутствии металлических катализаторов может обрывать цепь радикальной олигомеризации, увеличивая селективность реакции декарбонилирования в образовании олефинов. Обнаруженное для медных и никелевых металлических катализаторов понижение селективности при уменьшении P_{H_2} [32, 34] вероятно связано с уменьшением концентрации гидридов металлов, ингибирующих олигомеризацию, и согласуется с вышеприведенной схемой.

В пользу предложенного механизма говорят данные квантово-химического моделирования, проведенного для реакции в присутствии палладия, меди и никеля [33]. Из полученных в этой работе данных расчетов, которые сведены в табл. 1, следует, что наиболее активными в гидрировании олефинов являются палладий и никель, палладий же наименее активен в гидрировании пропенил-радикала (торможение реакции олигомеризации). Медь с меньшей скоростью, чем палладий, гидрирует олефины, но с большей скоростью по сравнению с Pd обрывает цепь олигомеризации. Никель практически одинаково с палладием активен в гидрировании пропена, но является самым активным в обрыве олигомеризации. Это,

по-видимому, и объясняет наблюдаемые экспериментальные факты [10, 32, 34], что в триаде Pd, Cu и Ni последний металл характеризуется наибольшей селективностью в образовании олефинов, а палладий – наименьшей.

Высшие жирные спирты. К ВЖС обычно относят насыщенные и ненасыщенные одноатомные спирты C_6-C_{22} . Область их применения достаточно широка: спирты C_6-C_8 – флотореагенты, избирательные экстрагенты солей металлов из водных растворов, растворители лакокрасочных материалов и синтетических смол, сырье для получения различных эфиров; спирты $C_{10}-C_{18}$ и $C_{12}-C_{18}$ используют главным образом в производстве анионных и неионогенных ПАВ; спирты $C_{10}-C_{20}$ – депрессоры испарения воды с поверхности водоемов, компоненты пеногасителей в процессах выпаривания и брожения, ускорители вулканизации, сырье в производстве пластификаторов, оксидов третичных аминов, ингибиторов коррозии; вторичные спирты $C_{12}-C_{20}$ – основа неионогенных ПАВ [37].

ВЖС производят из различных видов сырья, в том числе возобновляемого. Для производства спиртов $C_{12}-C_{14}$ применяют кокосовое и пальмовое косточковые масла. Пальмовое и соевое масла, а также животный топленый жир являются главными источниками спиртов $C_{16}-C_{18}$. Рапсовое масло, богатое эруковой кислотой, дает главным образом ВЖС с 20 или 22 атомами углерода [38].

В большинстве промышленно развитых стран производства ВЖС были созданы достаточно давно, в том числе из масел и жиров или получаемых из них кислот. Интересно отметить, что первая установка каталитического гидрирования насыщенных жирных кислот под высоким давлением вступила в строй в 1930 г. В ней использовали так называемый “катализатор Адкинса” ($CuO \cdot Cr_2O_3$), где CuO – олеат меди [39].

Примеры крупнотоннажных промышленных процессов гидрогенизации производств, созданных в прошлом веке, приведены в табл. 2 [40].

В отличие от первой половины 20 в., когда ВЖС производили исключительно из натурального сырья, к его концу в мире ВЖС производили примерно поровну из натурального и синтетического сырья, однако в Азии это соотношение составляло примерно 3 : 1 [38]. В последние десятилетия новые производства ВЖС создаются в странах Азии (Малайзия, Индонезия, Филиппины и т.д.) уже в основном из ТГ растительного происхождения и их производных [41]. Из данных таблицы видно, что уже в 2010 г. около 70% мировых мощностей по производству ВЖС базируются на возобновляемом сырье. При этом 67% этих мощностей сосредоточены в Азии [42].

Ожидалось, что мощность производства ВЖС в Азии могла вырасти более чем на 30% в 2013 г.

Таблица 2. Примеры промышленных процессов гидрогенизации, используемых для производства высших жирных спиртов

Страна и фирма	Производительность по спиртам, т/год	Сырье	Катализатор	Главные компоненты катализатора	Температура, °С	Давление водорода, МПа
США, "Procter And Gamble"	90000	Метиловые эфиры кислот кокосового и пальмового масел	Суспендированный	Cu, Cr	330–340	23–25
Великобритания, "Marchon Products"	20000	Метиловые эфиры кислот кокосового, пальмового и таллового масел	Суспендированный	Cu, Cr	280–330	30
Франция, "Sinnova"	7000	Триглицериды, эфиры природных кислот	Суспендированный	Cu, Cr	300	30–35 (25% N ₂)
Япония, "Kao Soap"	15000	–	Суспендированный	Cu, Cr	–	–
Германия, "Deutsche Hydrierwerke"	10000	Синтетические жирные кислоты	Стационарный	Cu, Zn	250–300	22–30

Таблица 3. Мировые мощности производств ВЖС в 2010 г. [42]

Континент/страна	Мощность производства ВЖС, тыс. т в год		
	из натурального сырья >C ₁₀	из синтетического сырья >C ₁₁	Всего
Америка/США	250	500	750
Европа/Южная Африка	525	525	1050
Азия	1550	5	1555
Всего	2325	1030	3355

(табл. 4). Пять новостроек, расположенных главным образом в промышленных центрах Юго-Восточной Азии, могли повысить общую мощность по ВЖС Азии на более чем 500 000 тонн в год.

Отметим, что доля фракции C₁₂–C₁₄ составляет 60–70% суммарного мирового производства ВЖС. Lurgi GmbH, Франкфурт, сообщила о получении заказа на поставку технологии и лицензии на завод ВЖС в Jubail, Саудовская Аравия, в филиале SABIC, Саудовский Кауап. Масложимический комплекс будет иметь мощность около 83 тыс.т в год очищенных ВЖС разного состава по числу атомов углерода для применения в производстве бытовых средств ухода. Сырье завода для производства ВЖК представляет собой возобновляемые натуральные масла, такие как пальмовое масло [44].

Получение ВЖС из натурального сырья включает следующие этапы. Предварительно очищенные ТГ гидролизуют или переэтерифицируют с получением ВЖК или их эфиров (ЭЖК) соответ-

ственно, которые далее подвергают гидрогенизации. Как правило, сами жиры и масла не используют для гидрогенизации, поскольку при этом глицериновый фрагмент гидрируется до менее ценных пропиленгликоля и пропанола, и, кроме того, увеличивается расход водорода и катализатора. Часть

Таблица 4. Пусковые заводы ВЖС [43]

Компания	Мощность тыс. тонн в год	Расположение
Musim Mas	100	Medan, Indonesia
Wilmar	144	Gresik, Indonesia
China Sanjiang Fine Chemicals	135	Zhupu, Zhejiang province, China
Kuala Lumpur Kepong	100	Klang, Malaysia
Pilipinas Kao	40	Jasaan, Philippines
Всего	519	

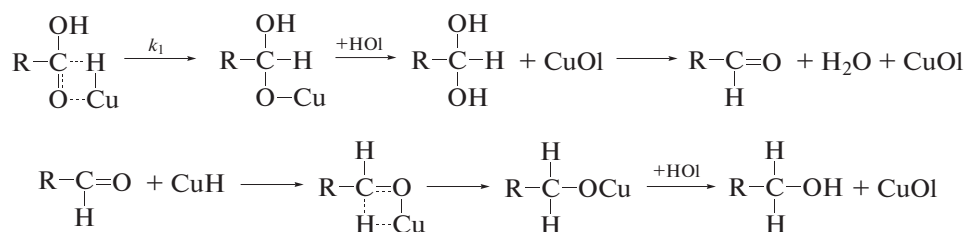
эфиров получают этерификацией ВЖК избытком метанола при 200–250°C и небольшом давлении.

Процесс гидрогенизации в промышленности может проводиться по трем вариантам: в газовой фазе (эфиры с 12–14 атомами С), в орошаемом слое катализатора (эфиры и кислоты) или с суспензией катализатора (эфиры или кислоты). Выбор процесса зависит от используемых на заводе гидрогенизационных технологий и применяемого сырья. В любом случае используют медьсодержащие смешанно-оксидные (хром, кадмий и др.) катализаторы при температуре 200–300°C и давлении водорода 20–30 МПа. [42].

Эти катализаторы имеют ряд недостатков, прежде всего низкую активность, выщелачиваемость металлов, вызывающую дезактивацию катализатора, и способность загрязнять продукт [41]. Имеются сообщения о появлении новых катализаторов на основе металлов платиновой группы (Pt, Ru, Rh) на оксидах алюминия и титана, позволяющих снизить температур и давление водорода, а также в некоторых случаях сохранять

двойные связи в получаемых спиртах, например, Pt/TiO₂ [41, 45, 46]. Для этих катализаторов используют в качестве промоторов олово, германий и железо [41, 42].

В литературе обсуждается механизм каталитической гидрогенизации жирных кислот и их производных до спиртов. В [39] изучалась эта реакция при температурах 245–270°C, давлении водорода 100–175 атм в присутствии 0.5–5 мольных % олеатов меди и/или кадмия. Было установлено, что реакция начинается лишь после 5–10 пробегов, когда исходные соли разлагаются, образуя на поверхности автоклава слой меди и/или кадмия. В этой работе предложен механизм, который включает взаимодействие гидрида меди, образующегося в условиях реакции, с молекулой кислоты с образованием С–Н- и О–Cu-связей; в результате последующих превращений образуется промежуточный продукт — соответствующий альдегид, который восстанавливается гидридом меди до спирта (наличие альдегида экспериментально не доказано):



Такой же точки зрения на промежуточное образование альдегида из кислотного остатка ВЖК в реакции образования спиртов придерживается автор работы [47]. Интересно отметить, что в работе компании “Хальдор Топсе” [9] экспериментально установлено, что в продуктах гидрогенизации метил лаурата (модель растительных масел и животных жиров) при 300°C, 50 бар на сульфидированном NiMo-катализаторе при низких и средних степенях превращения идентифицируются 1-додеканол и небольшие количества 1-додеканала. Это может служить подтверждением механизма образования спиртов через альдегиды.

Возможен и другой механизм этой реакции. В [48] из данных по кинетике гидрогенизации на модифицированном барием хромите меди сделано заключение, что реакция протекает по схеме:



без образования промежуточных продуктов. Хотя работы [47, 48] опубликованы достаточно давно, в литературе до сих пор не появились данные, опровергающие эти результаты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ вышеизложенных материалов показывает, что каталитическая химия, базирующаяся на использовании такого вида возобновляемого сырья, как непищевые масла и жиры, стала в последнее время активно развивающимся направлением фундаментальной науки и промышленности. Если вначале из этого вида сырья активно создавались промышленные производства лишь ВЖС, то девяностые годы прошлого столетия характеризуются бурным развитием топливной индустрии (производство биодизеля и биокеросина), которая в настоящее время достигла впечатляющих результатов. В отличие от этих двух направлений ВО до сих пор производятся лишь на основе нефтяного сырья, несмотря на очевидные преимущества применения масел и жиров.

Успехи в области изучения химизма, кинетики и механизма деоксигенации жирных кислот и их эфиров в парафинах топливного состава обеспечили интенсивное развитие промышленности биотоплив. К перспективным направлениям здесь можно отнести работы по созданию новых высокоэффективных катализаторов для производства биотоплив, работающих при более низких температурах

(150–250°C), а также разработка технологии получения биотоплив путем гидролиза ТГ (аналогично используемой для ВЖС) и деоксигенации образующихся кислот до углеводов топливного состава.

Разработка новых катализаторов с пониженной выщелачиваемостью, высокой активностью и повышенным сроком службы является актуальной задачей для производства ВЖС из природного сырья. Что касается получения ВО, то это направление находится только в начале пути и требует особого внимания. Необходимы разработка эффективных катализаторов получения олефинов с селективностью не менее 90%, изучение кинетики и механизма соответствующих реакций, а также создание математических моделей процессов для разработки технологии получения ВО из масел и жиров.

Цитируемые в обзоре работы по квантово-химическому моделированию на пятнадцатиядерных кластерах проводились с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М.В. Ломоносова и Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН (МВС-100k).

Работа поддержана грантами РФФИ № 14-03-00105 и № 15-03-02906.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lane J. What Does \$60 Oil Mean for the Biofuel Industry? 2015. <http://www.renewableenergyworld.com/rea/news/article/2015/01/what-does-60-oil-mean-for-the-biofuel-industry>.
2. Berenblyum A.S., Danyushevsky V.Ya., Katsman E.A., Podoplelova T.A., Flid V.R. // *Petrol. Chemistry*. 2010. V. 50. № 4. P. 305.
3. Беренблум А.С., Подоплелова Т.А., Шамсиев Р.С., Кацман Е.А., Данюшевский В.Я., Флид В.Р. // Катализ в промышленности. 2012. Т. 4. № 3. С. 84.
4. Яковлев В.А., Хромова С.А., Бухтияров В.И. // Успехи химии. 2011. Т. 80. № 10. С. 955.
5. Gosselink R.W., Hollak S.A.W., Chang S.-W., van Havenen J., de Jong K.P., Bitter J.H., van Es D.S. // *ChemSusChem*. 2013. V. 9. № 6. P. 1576.
6. <http://www.ebb-eu.org/stats.php>
7. <http://www.bloomberg.com/news/articles/2013-09-03/biodiesel-output-seen-by-oil-world-rising-to-24-7-million-tons>
8. <http://www.agri-outlook.org/48202074.pdf>. OECD-FAO AGRICULTURAL OUTLOOK 2011–2020. P. 81.
9. Donniss B., Egeberg R.G., Blom P., Knudsen K.G. // *Topics in Catalysis*. 2009. V. 52. № 3. P. 229.
10. Berenblyum A.S., Podoplelova T.A., Katsman E.A., Shamsiev R.S., Danyushevsky V.Ya. // *Kinetics and Catalysis*. 2012. V. 53. № 5. P. 595.
11. Laikov D.N. // *Chem. Phys. Lett.* 1997. V. 281. P. 151.
12. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. P. 3865.
13. Laikov D.N. // *Chem. Phys. Lett.* 2005. V. 416. P. 116.
14. Berenblyum A.S., Shamsiev R.S., Podoplelova T.A., Danyushevsky V.Ya. // *Rus. J. of Physical Chemistry A*. 2012. V. 86. № 8. P. 1199.
15. Berenblyum A.S., Podoplelova T.A., Shamsiev R.S., Katsman E.A., Danyushevsky V.Ya. // *Petrol. Chemistry*. 2011. V. 51. № 5. P. 336.
16. Boda L., Onyestyák G., Solt H., Lónyi F., Valyon J., Thernesz A. // *Applied Catalysis A: General*. 2010. V. 374. P. 158.
17. Cefic discussion paper on renewable feedstock for the chemical industry – ambition and reality. 30 November 2010. [http://www.cefic.org/Documents/PolicyCentre/Industrial%20Policy/Cefic%20Renewable%20Feedstock%20paper%20final%2030%20November%202010%20\(3\).pdf](http://www.cefic.org/Documents/PolicyCentre/Industrial%20Policy/Cefic%20Renewable%20Feedstock%20paper%20final%2030%20November%202010%20(3).pdf)
18. Foster N.C. Sulfonation and Sulfation Processes. The Chemithon Corporation. 1997.
19. LUCANT™ Hydrocarbon Based Synthetic Oil. <http://www.mitsuichemicals.com/luc.htm>. 2013.
20. Rudnick L.R. // US Patent 5171908. 1992.
21. Mortier R.M., Fox M., Orszulik S.T. (Eds.). *Chemistry and Technology of Lubricants*. N.Y.: Springer. 3rd ed. 2010.
22. Stern R., Hillion G. // US Patent 4554397. 1985.
23. Chiappero M., Do P.T.M., Crossley S., Lobban L.L., Resasco D.E. // *Fuel*. 2011. V. 90. P. 1155.
24. Morgan T., Grubb D., Santillan-Jimenez E., Crocker M. // *Topics in Catalysis*. July 2010. V. 53. № 11–12. P. 820.
25. Ayodele O.B., Togunwa O.S., Abbas H.F., Daud W.M.A.W. *Energy Conversion and Management*. 2014. V. 88. P. 1104.
26. Murray R.E., Walter E.L., Doll K.M. // *ACS Catalysis*. 2014. V. 4. № 10. P. 3517.
27. Mäki-Arvela P., Kubickova I., Snåre M., Eränen K., Murzin D.Yu. // *Energy & Fuels*. 2007. V. 21. № 1. P. 30.
28. Madsen A.T., Rozmysłowicz B., Simakova I.L., Kilpiö T., Leino A.-R., Kordás K., Eränen K., Mäki-Arvela P., Murzin D.Yu. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2011. V. 50. № 19. P. 11049.
29. Immer J.G. Liquid-Phase Deoxygenation of Free Fatty Acids to Hydrocarbons Using Supported Palladium Catalysts. Dissertation submitted to the Graduate Faculty of North Carolina State University. 2010. 201 p.
30. Hollak S.A.W., de Jong K.P., van Es D.S. // *ChemCatChem*. 2014. V. 6. № 9. P. 2648.
31. Hollak S.A.W., Ariëns M.A., de Jong K.P., van Es D.S. // *ChemSusChem* 2014. V. 7. № 4. P. 1057.
32. Berenblyum A.S., Danyushevsky V.Ya., Katsman E.A., Shamsiev R.S., Flid V.R. // *Petrol. Chemistry*. 2013. V. 53. № 6. P. 362.
33. Шамсиев Р.С. Моделирование механизмов многомаршрутных каталитических реакций формирования и разрыва связей углерод–углерод. Дисс. ... д-ра хим. наук: 02.00.04. МИТХТ. М. 2014. 278 с.
34. Данюшевский В.Я., Беренблум А.С., Кузнецов П.С., Кацман Е.А. Получение высших олефинов деоксигенацией стеариновой кислоты в присутствии никелевых нанокатализаторов. Тезисы докладов конференции “Физико-химия наноструктурированных катализаторов”. Звенигород, 2016. С. 48.

35. *Antonov V.E.* // J. of Alloys and Compounds. 2002. V. 330–332. P. 110.
36. *Bullock R.M.* // Comm. on Inorg. Chemistry: A J. of Critical Discussion of the Current Literature. 1991. V. 12. № 1. P. 1.
37. <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/848.html>
38. *Presents Z.* All about fatty alcohols. Saturated Fatty Alcohols. <http://omjhnt.com/file-doctc/3bCA/all-about-fatty-alcohols-condea-zenitech.html>.
39. *Stouthamer B.* Bereiding van onverzadigde vetalcoholen door homogeen katalyseerde hydrogenering van onverzadigde vetzuren. Delft University of Technology. 1964. UITGEVERIJ WALTMAN – DELFT. 66 p.
40. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Часть II. СПб: “Мир и Семья”, 2002. 1142 с.
41. *Родина О.В., Решетников С.И., Яковлев В.Я.* Каталог в промышленности. 2014. № 4. С. 55.
42. Production, Technologies and Applications of Fatty Alcohols. Klaus Noweck. Lecture at the 4th Workshop on Fats and Oils as Renewable Feedstock for the Chemical Industry. 2011, Karlsruhe, Germany. http://noweck.com/vortrag_fatty_alcohols_karlsruhe_2011.pdf
43. OUTLOOK ‘13: Asian fatty alcohol players cautious on a few start-ups. By Yeow Pei Lin 07 January 2013 Source: ICIS News <http://www.icis.com/resources/news/2013/01/07/9628994/outlook-13-asian-fatty-alcohol-layers-cautious-on-a-few-start-ups/>
44. <http://www.engineering-solutions.airliquide.com/ru/newsroom-1/press-releases-1/lurgi-supplies-technology-for-fatty-alcohol-plant-in-saudi-arabia.html>
45. *Manyar H.G., Paun C., Pilus R., Rooney D.W., Thompson J.M., Hardacry C.* // Chem. Commun. (Camb). 2010. V. 46. № 34. P. 6279.
46. *Takeda Y., Nakagawa Y., Tomishige K.* // Catal. Sci. Technol. 2012. V. 2. № 11. P. 2221.
47. *Adkins H.* // Org. Reactions. V. 8. J. Wiley & Sons. London (1954).
48. *Mutzall K.M.K.* Ph.D. // Thesis. Delft. The Netherlands (1966).