

УДК 665.753544.478.3266.092.094.25.097

ПРЕВРАЩЕНИЕ ТРИГЛИЦЕРИДОВ В УГЛЕВОДОРОДЫ ТОПЛИВНОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА КАТАЛИЗАТОРЕ Pt-Pd/Al-HMS

© 2016 г. А. Б. Куликов^{1, *}, М. И. Онищенко¹, И. А. Сизова¹, А. Л. Максимов^{1, 2},
С. В. Лысенко², Э. А. Караханов²

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет

*E-mail: akulikov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 02.06.2016 г.

Исследован процесс гидропревращения триглицеридов (ТГ) жирных кислот рапсового масла на платино-палладиевом мезопористом алюмосиликатном катализаторе. Показано, что в изученном интервале температур 250–375°C и давлении водорода 60 атм происходит полная деоксигенация триглицеридов и изомеризация образующихся продуктов. В оптимальных условиях проведения процесса выход дизельной фракции составляет 94%. Полученная фракция может быть использована в качестве экологически чистого компонента топлив.

Ключевые слова: триглицериды, растительное сырье, гидродеоксигенация, гидроизомеризация, мезопористые алюмосиликаты, биметаллический катализатор, дизельное топливо.

DOI: 10.7868/S0028242116060149

В связи с ужесточением требований к качеству топлив по содержанию в них компонентов, образующих при сгорании парниковые газы и наносящих непоправимый вред состоянию озонового слоя атмосферы Земли, Европейским союзом были приняты директивы 2003/30/ЕС и 2009/28/ЕС, касающиеся острой необходимости замены традиционных транспортных топлив, полученных из невозобновляемого сырья, на высококачественные биотоплива [1]. В России мероприятия по реализации развития использования возобновляемых источников энергии закреплены в Государственной программе РФ “Энергоэффективность и развитие энергетики” [2].

Биотоплива могут быть получены как с применением химических методов, основанных на каталитических процессах переработки биологического сырья, так и биотехнологических, предполагающих использование различных микроорганизмов [3]. Традиционно дизельное топливо из биомассы получают переэтерификацией триглицеридов с получением биодизеля или гидроконверсией с получением грин-дизеля [4]. Биодизель, представляющий собой смесь метиловых эфиров жирных кислот, относят к биотопливам первого поколения. Его широкое применение ограничено рядом причин: в процессе его получения образуется большое количество глицерина, что влечет за собой проблему его дальнейшего использования, а высокое содержание ненасыщенных фрагментов обуславливает низкую термическую и окислительную стабильность; кроме того, чувствитель-

ность к гидролизу влечет за собой коррозию применяемого оборудования. Несмотря на перечисленные выше недостатки, биодизель может быть использован в качестве добавок к традиционным нефтяным дизельным топливам для улучшения их вязкостных свойств [5].

Грин-дизель, являющийся по сути смесью гептадекана и октадекана, чаще всего используется для повышения цетанового числа дизельных топлив. Зачастую, эту смесь также называют “суперцетан” или биодизельным топливом второго поколения [6]. Отсутствие кислородсодержащих функциональных групп обуславливает более высокую стабильность грин-дизеля в сравнении с биодизелем, однако существенным недостатком суперцетана являются его неудовлетворительные для холодного климата низкотемпературные свойства – предельная температура фильтруемости и температура помутнения. Причина тому – преимущественное содержание парафинов нормально-го строения, характеризующихся высокими температурами кристаллизации. Несмотря на то, что в технологии получения грин-дизеля из биосырья используют те же самые катализаторы, типы реакторов и сепарационное оборудование, что и в нефтеперерабатывающей индустрии [7], в последнее десятилетие наметилась тенденция к разработке оптимального катализатора и условий проведения процесса гидроконверсии биосырья различного происхождения. Промышленные процессы получения грин-дизеля разработаны лишь небольшим рядом иностранных компаний. Так, завод

Состав исходного рапсового масла

Жирная кислота	Содержание, %
Пальмитиновая	4.1
Линолевая	10.4
Олеиновая	77.9
Стеариновая	7.6

фирм UOP и ENI в Италии перерабатывает 320 тыс. т растительных масел ежегодно. Следует отметить немаловажный факт использования в качестве сырья на этих предприятиях растительных масел, не подвергавшихся предварительной обработке. Европейской компанией Neste Oil, обладающей собственной технологией переработки, построено два предприятия в Роттердаме (Голландия) и Сингапуре мощностью 800 тыс. т, а также завод в Финляндии (170 тыс. т/год) [8].

Основным сырьем для получения биотоплив стали ТГ – сложные эфиры жирных кислот, являющиеся структурообразующими единицами всех природных растительных масел и жиров (около 98 мас. % от их состава). Свойства ТГ определяются длиной цепи остатков жирных кислот, а также степенью их насыщения [9]. Основные типы растительных масел, которые могут быть использованы в процессе получения грин-дизеля – соевое, пальмовое, подсолнечное, рапсовое, хлопковое, ятрофы [10]. Гидрогенизация ТГ приводит к образованию парафинов, чаще всего нормального строения. При этом кислород может удаляться в виде воды, моно- и диоксида углерода. В зависимости от протекания одного из трех возможных процессов – декарбонирования, декарбонирования или гидродеоксигенации образуются побочные продукты разного состава. Так в процессе декарбонирования образуется алкан, содержащий на один атома углерода меньше, чем остаток жирной кислоты в молекуле ТГ, диоксид углерода и пропан. Декарбонирование приводит к образованию алкана, содержащего на один атома углерода меньше, чем остаток жирной кислоты в молекуле ТГ, монооксида углерода, воды и пропана; гидродеоксигенация – к получению алкана, с числом атомов углерода, как и в кислотном остатке, пропана и воды. Ввиду того, что гидрогенизация ТГ требует затрат водорода, наиболее предпочтительным считается протекание реакции по пути декарбонирования, когда на одну эфирную связь требуется 2 моля водорода. На распределение продуктов реакции также влияет давление в системе. Так, процесс гидродеоксигенации предпочтителен при высоком давлении; при более низком давлении водорода легче проходит процесс декарбонирования. Таким образом, отношение CO_2/CO в продуктах реакции также может быть использовано для определения селективности процессов декарбонирования и декарбонирования [10]. Помимо процессов, приводящих к деструкции молекул ТГ, происходят побочные процессы крекинга углеводородной цепи, реакция метанирования, процессы циклизации и

ароматизации углеводородов, изомеризация *n*-парафинов [11].

Традиционно, гидроконверсию ТГ проводят в непрерывном режиме при температуре более 300°C, давлении водорода в системе порядка 5.0 МПа на твердых катализаторах, представляющих собой гидрирующий компонент (металл или металлы), нанесенный на подложку [12, 13]. Тип катализатора является определяющим фактором в процессе, его природа определяет выход и состав продуктов – грин-нафта (C_5-C_{10}), авиационное топливо ($C_{11}-C_{13}$), грин-дизель ($C_{14}-C_{20}$) или более легкие газообразные продукты. Селективность в отношении образования дизельной фракции понижается с увеличением температуры процесса, в то время как селективность по нафте возрастает за счет термического крекинга углеводородов дизельной фракции. Если задача состоит в получении именно грин-нафты, то выбор катализатора склоняется к системам, характеризующимся более сильной кислотностью, например, цеолиты [14]. Применение силикоалюмофосфатов типа SAPO-11 [15] или SAPO-31 [16] позволяет получать углеводороды *изо*-строения, улучшая тем самым низкотемпературные свойства топлив и повышая октановое число. Для реализации одностадийного процесса гидроконверсии, включающего эффективную гидродеоксигенацию и изомеризацию полученных алканов предложено использовать катализаторы на основе структурированных мезопористых алюмосиликатов [17].

В настоящей работе был изучен процесс гидроконверсии рапсового масла, предполагающий как гидродеоксигенацию, так и изомеризацию полученных нормальных алканов с использованием биметаллического Pt–Pd-катализатора на основе мезопористого алюмосиликата Al–HMS, с целью получения жидких углеводородов топливного назначения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сырья использовали рапсовое масло (Германия), жирнокислотный состав которого представлен в таблице.

В работе без предварительной очистки применялись следующие реактивы и материалы. При синтезе мезопористых алюмосиликатов в качестве источника кремния использовали тетраэтоксисилан $(EtO)_4Si$ фирмы Merck с содержанием основного вещества не менее 98%. В качестве источника алюминия использовали вторичный бутакоксид алюминия $(sec-BuO)_3Al$ фирмы Merck. Синтез проводили в пропанале-2 (C_3H_8O , х. ч., “Компонент-реактив”). В качестве структурирующих агентов при синтезе алюмосиликата Al–HMS использовали гексадециламин (HDA, $C_{16}H_{33}NH_2$) фирмы Acros Organics. При формовке носителей катализаторов в виде экструдатов связующим служил псевдобемит $Al_2O_3 \cdot 1.5 H_2O$

(90 мас. %) фирмы Sasol. Источники металлов – гексахлороплатинат водорода ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Pt 38.57 мас. %, “Аурат”) и тетрахлорпалладат водорода (H_2PdCl_4 , “Аурат”).

В каталитических экспериментах и для анализа продуктов превращения использовали водород (99.99%), гелий (99.99%).

Методика получения катализатора. Мезопористый алюмосиликат типа Al–HMS получали из реакционной смеси состава: $1\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$: $0.1\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$: $8.3\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$: $0.25\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH}_2$: $100\text{H}_2\text{O}$. Смесь при комнатной температуре в течение 6 ч интенсивно перемешивали и оставляли без перемешивания на 20 ч. Полученный материал отделяли фильтрованием от маточного раствора, промывали дистиллированной водой, сушили при 110°C в течение 24 ч; далее поднимали температуру ($2^\circ\text{C}/\text{мин}$) до 550°C и выдерживали 6 ч в токе воздуха.

Для приготовления катализатора полученный мезопористый алюмосиликат формовали в виде экструдатов с бемитом. Для этого Al–HMS(10) и бемит (массовая доля Al_2O_3 в носителе после прокаливания 30%), тщательно растирали в течение 20 мин, затем постепенно прибавляли 1% раствор азотной кислоты и перемешивали в течение 30 мин. Полученную смесь нагревали на водяной бане до формирования вязкой пластичной смеси, которая была продавлена через фильеры. В результате получили экструдаты диаметром 1.0 мм, которые сушили при комнатной температуре в течение 12 ч, разделяли на части длиной 2–3 мм и сушили при циркуляции воздуха, постепенно повышая температуру (2 ч при 60°C , затем 2 ч при 80°C , 2 ч при 110°C , 2 ч при 140°C). Затем экструдаты прокаливали в муфельной печи в токе воздуха при 550°C в течение 3 ч.

Синтезированный носитель был использован для приготовления Pt–Pd-катализатора с суммарным массовым содержанием металлов 1.5% по отношению к массе носителя (мольное отношение Pd : Pt составляет 1 : 1). Нанесение металлов осуществляли в одну стадию пропиткой носителя раствором солей H_2PdCl_4 и H_2PtCl_6 . После пропитки полученный катализатор сушили с циркуляцией воздуха в течение 3 ч при 90°C и 3 ч при 120°C .

Физико-химические методы исследования катализаторов. Структурные характеристики синтезированного алюмосиликата устанавливали методом рентгенофазового анализа (РФА). Рентгенограммы снимали на дифрактометре SAXSess производства Anton Paar, излучение $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$.

Текстурные характеристики Al–HMS определяли с использованием метода низкотемпературной адсорбции азота на приборе ASAP 2020 производства Micromeritics. Расчет параметров проводили по методу БЭТ с использованием программного обеспечения прибора.

Содержание кремния и алюминия в синтезированном мезопористом алюмосиликате определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе AAnalyst производителя PerkinElmer. Предварительно готовили сплав алюмосиликата со смесью тетрабората лития и фторида лития, после чего сплав растворяли в винной кислоте.

Кислотные свойства образца Al–HMS определяли методом термoprogramмированной десорбции (ТПД) аммиака на приборе УСГА-101. Выделяющийся аммиак регистрировали при помощи детектора по теплопроводности. Обработку данных проводили при помощи программного обеспечения прибора.

Методика проведения каталитических экспериментов. Изучение процесса гидроконверсии растительного сырья проводили на лабораторной установке проточного типа со стационарным слоем катализатора, принципиальная схема которой представлена на рис. 1.

В реактор помещали 6 см^3 кварца (размер частиц 1.6–2.5 мм), 6 см^3 катализатора (размер гранул 1.0–1.6 мм); оставшийся объем реактора также заполняли кварцем. Предварительную активацию катализатора проводили в реакторе в атмосфере водорода при $150\text{--}450^\circ\text{C}$ в течение 6 ч. Сырье поступало в реактор подогретым, температуру сепаратора поддерживали при 50°C для предотвращения осаждения продуктов превращения на его стенках. Процесс проводили при давлении водорода 6.0 МПа и массовом соотношении водород/сырье = 1200 : 1, изучая влияние температуры ($250\text{--}375^\circ\text{C}$ с шагом 25°C) и объемной скорости подачи сырья ($0.5\text{--}2 \text{ ч}^{-1}$) на состав образующихся продуктов.

Анализ сырья и продуктов превращения. Состав рапсового масла, а также продуктов его превращения, определяли методом ГХ. Продукты превращения перед анализом разделяли на водную и органическую фазу простой декантацией. Хроматографическому анализу подвергали только органическую фазу: к 20 мкл образца добавляли 0.5 мл метанола и 50 мкл ацетилхлорида, выдерживали полученную смесь при температуре $60\text{--}70^\circ\text{C}$ в течение 2–3 ч до полного растворения масла в метаноле с образованием метиловых эфиров жирных кислот. Если анализу подвергали продукты деоксигенации, то в конце добавляли 0.5 мл *n*-гексана и после перемешивания анализировали верхний гексановый слой. Анализ проводили на хроматографе КристалЛюкс 4000 М, снабженном ПИДБ и капиллярной колонкой SPB®-1 с неподвижной жидкой фазой полидиметилсилоксан ($30 \text{ м} \times 0.25 \text{ мм}$, газ-носитель гелий, деление потока 1 : 90). Температурное программирование: изотерма 40°C 1 мин; нагрев $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 290°C ; изотерма 290°C 10 мин.

ИК-спектры рапсового масла и продуктов его превращения регистрировали в режиме поглощения на стекле из KBr с использованием ИК-Фурье спектрометра IFS 66 v/s Bruker (разрешение

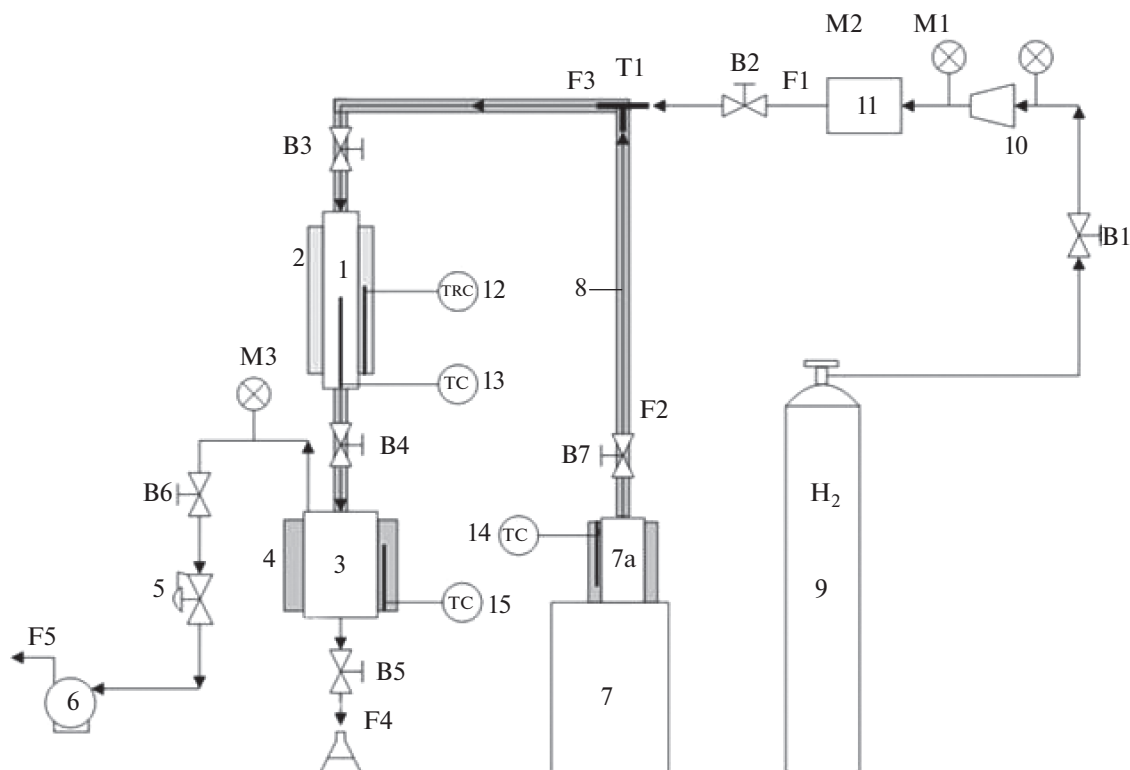


Рис. 1. Принципиальная схема установки гидроконверсии рапсового масла. Потoki: F1 – водород; F2 – поток сырья, F3 – сырьевой газожидкостный поток; F4 – гидрогенизат; F5 – поток газов. Аппаратура: 1 – реактор, 2 – печь реактора, 3 – сепаратор, 4 – печь сепаратора, 5 – регулятор обратного давления, 6 – газовый счетчик, 7 – насос с обогреваемой сырьевой емкостью (7а), 8 – термоэлемент для обогрева сырьевой линии, 9 – баллон с водородом, 10 – регулятор давления, 11 – регулятор расхода газа, 12 – терморегулятор, 13–15 термопара. M1–M3 – манометры; B1–B6 – вентили; T1 – тройник смешения.

2 см^{-1} , скан-30, диапазон $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$). О полноте декарбокислирования исходного сырья судили по отсутствию характеристических полос карбоксильной группы в ИК-спектрах продуктов.

Определение плотности полученных образцов осуществляли с помощью цифрового измерителя плотности ДМА 500 при температуре 20°C .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рентгенограмме полученного алюмосиликата отсутствуют рефлексы в области $2\theta = 10\text{--}50^\circ$, что указывает на рентгеноаморфный характер материала, образующего стенки алюмосиликатных пор и свидетельствует об отсутствии ближнего порядка в структуре. Наличие интенсивного рефлекса в малоугловой области при $2\theta = 2.4^\circ$ предполагает наличие дальнего порядка системы упорядоченных мезопор [18].

Методом низкотемпературной адсорбции установлено, что площадь поверхности аморфного алюмосиликата составляет $820 \text{ м}^2/\text{г}$, его пористая структура характеризуется наличием мезопор со средним диаметром 4.0 нм и объемом пор $1.2 \text{ см}^3/\text{г}$. При формовке с бемитом площадь поверхности снижается до $615 \text{ м}^2/\text{г}$, объем пор – до $0.9 \text{ см}^3/\text{г}$; при этом фиксируется бимодальное

распределение пор по размерам (появляются поры со средним диаметром 8.5 нм), что обусловлено собственной пористостью образующегося из бемита оксида алюминия. Введение платины и палладия не сказывается существенно на текстурных характеристиках катализатора.

Атомное соотношение Si/Al в аморфном алюмосиликате по данным атомно-адсорбционной спектроскопии равно 10, что соответствует мольному соотношению прекурсоров кремния и алюминия в реакционной смеси и указывает на количественное осаждение компонентов алюмосиликата.

Метод ТПД- NH_3 показал наличие слабых кислотных центров, что благоприятно сказывается при формировании оптимального катализатора гидроизодепарафинизации [19].

При проведении каталитического эксперимента при объемной скорости подачи сырья 1 ч^{-1} полная деоксигенация происходит при температуре 300°C , о чем свидетельствует исчезновение в ИК-спектре продукта полосы поглощения с максимумом 1745 см^{-1} , соответствующей валентным C=O-колебаниям, а также группы полос с максимумами поглощения $1100\text{--}1240 \text{ см}^{-1}$, относящихся к колебаниям связи C–OH в карбоксильной группе.

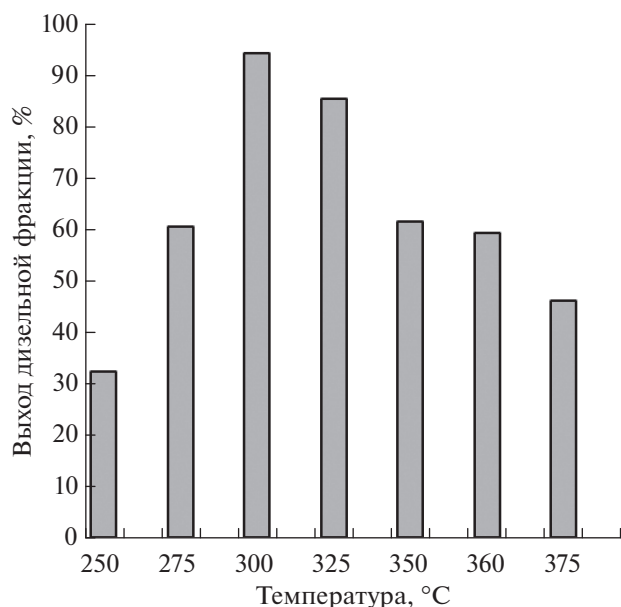


Рис. 2. Выход алканов дизельной фракции в зависимости от температуры процесса (объемная скорость 1 ч^{-1} , 60 атм, объемное соотношение сырье/водород = 1 : 1200).

При этом, если при температуре 275°C выход парафинов дизельной фракции не превышал 60% (за счет наличия жирных кислот в продукте превращения ТГ), то при 300°C выход алканов достигал максимального значения и составлял 94% (рис. 2); наличие бензиновой фракции с температурой кипения до 180°C не зафиксировано.

Состав продуктов при 300°C показывает, что наряду с деоксигенацией протекают частично и процессы декарбоксилирования и декарбонилирования. Содержание продуктов *изо*-строения близко к 20%. Плотность продукта превращения рапсового масла, полученного при температуре 300°C и объемной скорости подачи сырья 1 ч^{-1} составляет 0.775 г/см^3 .

Повышение температуры приводит к возрастанию содержания газообразных продуктов за счет процессов крекинга и, соответственно, к снижению выхода дизельной фракции; фиксируется появление и рост содержания бензиновой фракции, содержание которой достигает 40% при температуре 375°C .

При увеличении объемной скорости подачи сырья до 2 ч^{-1} для полной деоксигенации температура 300°C оказывается недостаточной. Лишь при 375°C в продукте не зафиксированы кислородсодержащие соединения, но содержание бензиновой фракции достигает значения 15%.

При подаче сырья с объемной скоростью 0.5 ч^{-1} полная деоксигенация наступает при 275°C , однако увеличенные времена контакта приводят к усилению процесса крекинга и при этой температуре выход бензиновой фракции превышает 9%.

Таким образом, продукт превращения рапсового масла при температуре 300°C и объемной скорости подачи сырья 1 ч^{-1} может быть рассмотрен как экологически чистый, не содержащий серы и ароматических углеводородов, компонент дизельных топлив.

В работе использовано оборудование Центра коллективного пользования “Новые нефтехимические процессы, полимерные композиты и адгезивы”.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта RFMEFI60714X0074).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Huber G.W., Iborra S., Corma A. // Chem. Rev. 2006. V. 106 (9). P. 4044.
2. Государственная программа РФ “Энергоэффективность и развитие энергетики”. Утверждена постановлением Правительства РФ от 15 апреля 2014 г. № 321.
3. Al'myashveva N.R., Sharipova D.A., Barkov A.V., Karakhanov E.A., Kulikov A.B., Maksimov A.L., Vinokurov V.A. // Chemistry and technology of fuels and oils. 2015. V. 51. № 4. P. 411.
4. Sotelo-Boyás R.S., Trejo-Zarraga F.T., Hernandez-Loyo F.D. // Hydrogenation. 2012. P. 187.
5. Kovács S., Kasza T., Thernesz A., Horváth I.W., Hancsók J. // Chem. Ing. J. 2011. V. 176. P. 237.
6. Olusola J.O., Adediran M.M., Oluseyi A.K., Ajao U.L. // Energy and Environment. 2009–2010. V. 20–21. P. 1325.
7. Яковлев В.А., Хромова С.А., Бухтияров В.И. // Успехи химии. 2011. V. 80 (10). P. 955.
8. Vonortas A., Papayannakos N. // WIREs Energy Environ. 2014. V. 3. P. 3.
9. James O.O., Maity S., Mesubi M.A., Usman L.A., Ajanaku K.O., Siyanbola T.O., Sahu S., Chaubey R. // J. Energy Res. 2012. V. 36. № 6. P. 691.
10. Masita T.K., Hari Z., Yaakob Y., Sharma C., Sopian K. // Renew. Sust. En. Rev. 2013. V. 22. P. 121.
11. Fréty R., Rocha M., Brandão S., Pontes L., Padilha J., Borges L., Gonzalez W. // J. Braz. Chem. Soc. 2011. V. 22. № 7. P. 1206.
12. Tiwari R., Rana B.S., Kumar R., Verma D., Kumar R., Joshi R.K., Garg M.O. Sinha A.K. // Cat. Commun. 2011. V. 12. P. 559.
13. Чистяков А.В., Жарова П.А., Цодиков М.В., Шановалов С.С., Пасынский А.А., Мурзин В.Ю., Гехман А.Е., Мусеев И.И. // Доклады академии наук. 2015, Т. 460. № 1. С. 57.
14. Murata K., Liu Y., Inaba M., Takahara I. // Energy Fuels. 2010. V. 24 (4). P. 2404.
15. Herskowitz M., Landau M.V., Reizner Y., Berger D. // Fuel. 2013. V. 111. P. 157.
16. Kikhtyanin O.V., Rubanov A.E., Ayupov A.B., Echevsky G.V. // Fuel. 2010. V. 89 (10). P. 3085.
17. Duan J., Han J., Sun H., Chen P., Lou H., Zheng X. // Catalysis Communication. 2012. V. 17. P. 76.
18. Meynen V., Cool P., Vansant E.F. // Microporous Mesoporous Materials. 2009. V. 125. P. 170.
19. Polczmann Gy., Valyon J., Szegeri Á., Mihalyi R.M., Hancsók J. // Top. Catal. 2011. V. 54. P. 1079.