

ГИДРОПРЕВРАЩЕНИЕ СМОЛЯНЫХ КИСЛОТ В ПРИСУТСТВИИ Pt-СОДЕРЖАЩЕГО МЕЗОПОРИСТОГО АЛЮМОСИЛИКАТА ТИПА Al-HMS

© 2016 г. А. Б. Куликов¹, М. И. Онищенко¹, 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, onishchenko@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 30.03.2016 г.

Исследован процесс гидропревращения смеси смоляных кислот на Pt-содержащем мезопористом алюмосиликатном катализаторе. Показано, что в интервале температур 300–350°C, давлении 30 и 50 атм и массовом соотношении сырье/катализатор равном 20/1, происходит полное декарбоксилирование смоляных кислот, образование нафтеновых и нафтен-ароматических углеводородов (УВ). В оптимальных условиях проведения процесса выход УВ дизельной фракции превышает 85%. Полученная фракция может быть использована в качестве компонента топлив.

Ключевые слова: гидропревращения, гидродеоксигенация, гидрирование, гидрокрекинг, смоляные кислоты, мезопористые алюмосиликаты, дизельное топливо.

DOI: 10.7868/S0028242116050117

В связи с ежегодным увеличением мирового потребления моторных топлив все большее значение приобретают способы вовлечения альтернативных нефтяным источникам сырья для процессов получения компонентов различных видов топлив [1]. Такими источниками могут служить побочные продукты лесохимического производства. Так, в процессе крупнотоннажной переработки древесины хвойных пород методом Крафта получают порядка 20–30 кг сырого талового масла на 1 т древесины [2]. В свою очередь при фракционировании 1 т талового масла выделяют около 350 кг канифоли [3]. Канифоль представляет собой смесь смоляных кислот, основными компонентами которой (до 70%) являются абиетиновая и дегидроабиетиновая кислоты [4].

Такая смесь может быть вовлечена в каталитическое или термическое превращение с получением нафтеновых УВ – потенциальных компонентов дизельных топлив [5]. В процессе превращения происходит декарбоксилирование, насыщение двойных связей и иногда частичная деструкция нафтеновых колец. Авторами [6], использован подход, при котором в присутствии катализатора Pd/C за счет частичного гидрирования кратных связей получали смесь насыщенных абиетиновых кислот, а затем полученную смесь в присутствии этого же катализатора при более высокой температуре в атмосфере аргона превращали за счет удаления кислотных групп в циклические УВ. Кроме того, для процесса превращения смоляных кислот используют и сульфидированные катализаторы гидропроцессов.

Так, авторами работы [3] были испытаны катализаторы, содержащие NiO–MoO₃ и CoO–MoO₃ на оксиде алюминия. Было показано, что в системе периодического действия, варьируя температуру (350–400°C), давление водорода в системе (100–150 атм) и время контакта с высоким выходом (до 80%) удается получить жидкие продукты, состоящие преимущественно из трициклических насыщенных УВ, которые могут быть использованы как добавки к дизельным топливам. Сравнение активности нескольких типов катализаторов в процессе гидропревращения смоляных кислот проведено авторами работы [7]. Ими были исследованы нанесенные катализаторы NiMo/A₂O₃ (нейтральная подложка), Ni/Y (кислотные свойства подложки), а также ненанесенный катализатор – тетраиомолибдат аммония. В интервале температур 350–450°C для всех типов каталитических систем характерна высокая активность в процессе деоксигенации. Гидрирование ненасыщенных связей при увеличении температуры реакции во всех случаях сопровождалось частичным процессом крекинга с образованием замещенных бензолов и нафталинов. При этом наибольшее содержание продуктов крекинга авторы наблюдали при использовании катализатора, содержащего цеолит Y. Таким образом показано [7], что варьирование кислотных свойств носителя катализатора позволяет регулировать состав продуктов превращения смоляных кислот. Цеолиты – наиболее часто используемые кислотные подложки, однако в последнее время наряду с ними ис-

пользуют и мезопористые алюмосиликаты. Этот класс пористых материалов (MCM-41, SBA-15, HMS, TUD) обладает рядом свойств, которые позволяют использовать их в широком спектре каталитических процессов [8]. Прежде всего это связано с возможностью регулирования кислотных свойств алюмосиликатов и наличием у них развитой структуры поверхности с порами увеличенного диаметра (2–10 нм), что обеспечивает процесс диффузии реагентов и продуктов реакции даже в случае объемных молекул (каковыми, в том числе, являются смоляные кислоты), а также способствует равномерному распределению нанесенной активной фазы катализатора (металлов или их оксидов) как на внешней, так и на внутренней поверхности носителя.

В этой связи перспективным в процессе гидропревращения смоляных кислот с целью получения компонентов топлив представлялось исследование активности и катализатора, полученного на основе мезопористого алюмосиликата.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты и материалы. Для синтеза катализатора: тетраэтилортосиликат ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, Aldrich 98%); три-втор-бутоксид алюминия $11(\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3)_3$, Aldrich 99.9%); гексадециламин ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH}_2$, Aldrich 98%); пропанол-2 ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, х. ч., “Компонент-реактив”); платинохлористоводородная кислота ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Pt 38.57 мас. %, “Аурат”), вода дистиллированная.

Для каталитического эксперимента и анализа продуктов превращения: смесь смоляных кислот; *o*-ксилол (х. ч.); водород (99.99%); гелий (99.99%).

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

Нанесение платины на Al-HMS проводили методом пропитки по влагоемкости с использованием водного раствора платинохлористоводородной кислоты; при этом пропиточный раствор содержал такое количество платины, которое при нанесении обеспечило ее содержание по отношению к массе носителя 1.0 мас. %.

Структурные характеристики синтезированного алюмосиликата устанавливали методом рентгенофазового анализа (РФА). Рентгенограм-

мы 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.

Локализацию атомов алюминия в структуре алюмосиликата определяли по данным спектроскопии ЯМР твердого тела на ядрах ^{27}Al на приборе Varian Unity Inova AS 500. Образец был помещен в ZrO_2 ротор и вращался в датчике со скоростью 15 кГц. Химический сдвиг отсчитывался относительно раствора AlCl_3 .

Кислотные свойства образца Al-HMS определяли методом термопрограммированной десорбции (ТПД) аммиака на приборе УСГА-101. Алюмосиликат помещали в кварцевый реактор, где в течение 1 ч обрабатывали в токе гелия при 500°C . Насыщение аммиаком в смеси с азотом проводили при 60°C в течение 15 мин. Удаление физически адсорбированного аммиака проводили при 100°C в токе гелия в течение 1 ч, затем образец охлаждали.

Для получения кривой ТПД образец нагревали в токе гелия ($30 \text{ см}^3/\text{мин}$) до 800°C со скоростью 8 град/мин. Выделяющийся аммиак регистрировали при помощи детектора по теплопроводности. Обработку данных проводили при помощи программного обеспечения прибора. Размер частиц восстановленной платины оценивали по микрофотографиям просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), полученным на электронном микроскопе LEO912 AB фирмы OMEGA. Образец растирали, после чего частицы размером до 0.5 мкм наносили на сетку с диаметром медной проволоки 3 мкм, которые помещали в микроскоп.

Каталитический эксперимент. Эксперименты проводили в реакторе периодического действия автоклавного типа. Катализатор предварительно восстанавливали в токе водорода при 350°C в течение 4 ч. Навеску катализатора массой 46 мг в виде мелкодисперсного порошка и 1.85 г 50%-ного раствора смоляных кислот в *o*-ксилоле помещали в стальной автоклав объемом 30 мл. Автоклав предварительно продували гелием для удаления воздуха и затем заполняли водородом до необходимого уровня давления. Реактор помещали в печь, включали перемешивание и нагрев. Временем начала эксперимента считали момент

установления требуемой температуры процесса. Катализатор отделяли от продуктов путем центрифугирования.

Анализ сырья и продуктов конверсии. Для анализа качественного состава исходного сырья и продуктов конверсии использовали хромато-масс-спектрометр Thermo Focus DSQ II (капиллярная колонка Varian VF-5ms, длина 30 м, внутренний диаметр 0.25 мм, толщина фазы 0.25 мкм, газ-носитель – гелий. Режим анализа: температура инжектора 270°C, начальная температура термостата хроматографа 30°C, затем нагрев со скоростью 15°C/мин до 300°C, затем изотерма в течении 10 мин. Режим работы масс-спектрометра: энергия ионизации 70 эВ, температура источника 230°C; сканирование в диапазоне 10–800 ед. масс. со скоростью 2 скан/с, разрешение единичное по всему диапазону масс). Для идентификации компонентов использовались референсные масс-спектры, представленные в базе данных NIST/EPA/NIH 11. Расчет содержания компонентов проводили исходя из площадей пиков на хроматограмме по полному ионному току, без коррекции по эффективности ионизации.

Фракционный состав продуктов конверсии определяли на газовом хроматографе Кристал Люкс 4000М, снабженном ПИД. Разделение компонентов анализируемой пробы проводили на колонке SPB-1 (диметилполисилоксан, 30 м × 0.25 мм) производства фирмы Supelco. Анализ сырья и продуктов его превращения проводили с использованием калибровочной смеси, состоящей из *n*-алканов C₆–C₃₂. Выходы бензиновой фракции (нк – 180°C), дизельной (180–360°C) и остаточной фракций (>360°C) определяли соотнося их массовое содержание в продуктах превращения с учетом степени конверсии сырья.

Содержание ароматических УВ в продуктах конверсии смоляных кислот определяли методом ВЭЖХ по ГОСТ Р ЕН 12916-06 на аналитическом приборе Knauer с рефрактометрическим детектором Smartline 2300 (подвижная фаза *n*-гептан, аминная колонка диасфер-80-амин).

Определение содержания серы проводили на рентгеновском флуоресцентном спектрометре “Спектроскан S” (М-049-S/98).

ИК-спектр порошка смоляных кислот регистрировали на ИК-микроскопе HYPERION-2000 (разрешение 2 см⁻¹, скан-150, диапазон 600–4000 см⁻¹, кристалл ZnSe). ИК-спектры продуктов конверсии регистрировали в режиме поглощения на стекле из бромистого калия с использованием ИК-фурье спектрометра IFS 66 v/s Bruker (разрешение 2 см⁻¹, скан-30, диапазон 400–4000 см⁻¹).

О полноте декарбокислирования исходного сырья судили по отсутствию характеристических полос карбоксильной группы в ИК-спектрах продуктов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические свойства катализатора.

Метод атомно-адсорбционного анализа показал, что атомное соотношение Si/Al в материале Al-HMS равно 9.9, что соответствует практически количественному осаждению компонентов алюмосиликата. Что касается содержания платины в полученном образце катализатора, то использованный метод пропитки по влагоемкости обеспечивает ее строго количественное нанесение.

РФА полученного алюмосиликата в малоугловой области показал наличие интенсивного рефлекса при $2\theta = 2.4^\circ$, что характерно для материалов типа Al-HMS и указывает на наличие дальнего порядка систем гексагонально упорядоченных мезопор [9].

Анализ методом низкотемпературной адсорбции азота позволил установить текстурные характеристики синтезированного алюмосиликата. Полученный материал обладает развитой удельной поверхностью, которая составляет 820 м²/г. Пористая структура характеризуется наличием мезопор, средний диаметр которых составляет 4.0 нм. Нанесение платины на алюмосиликат не оказало существенного влияния на изменение текстурных характеристик образца Al-HMS.

Метод ЯМР на ядрах ²⁷Al подтвердил координирование атомов алюминия в структуре алюмосиликата, а именно их присутствие в октаэдрическом и тетраэдрическом окружении, о чем говорит наличие характеристических сигналов на спектре в области 1 и 53 м.д. соответственно [10] (рис. 1а).

Для подтверждения наличия кислотных свойств у образца Al-HMS был проведен анализ методом ТПД аммиака, который по наличию на кривой температурной зависимости скорости десорбции аммиака четкого максимума при 195°C (рис. 1б), свидетельствовал о наличии преимущественно слабых кислотных центров.

В процессе восстановления полученного катализатора Pt/Al-HMS происходило образование высокодисперсных частиц платины, о чем свидетельствовали микрофотографии ПЭМ-образца и полученная на основании их статистической обработки кривая распределения частиц по размеру (рис. 2). На рисунке видно, что частицы металла размером 2–9 нм равномерно распределены на поверхности алюмосиликата, а максимум распределения при этом приходится на 5 нм.

Физико-химические свойства сырья. Качественный и количественный состав смеси смоляных кислот определяли на основании данных ГХ-МС. Содержание компонентов, а также соответствующие структурные формулы приведены в табл. 1.

Элементный анализ смеси смоляных кислот показал присутствие лишь незначительного ко-

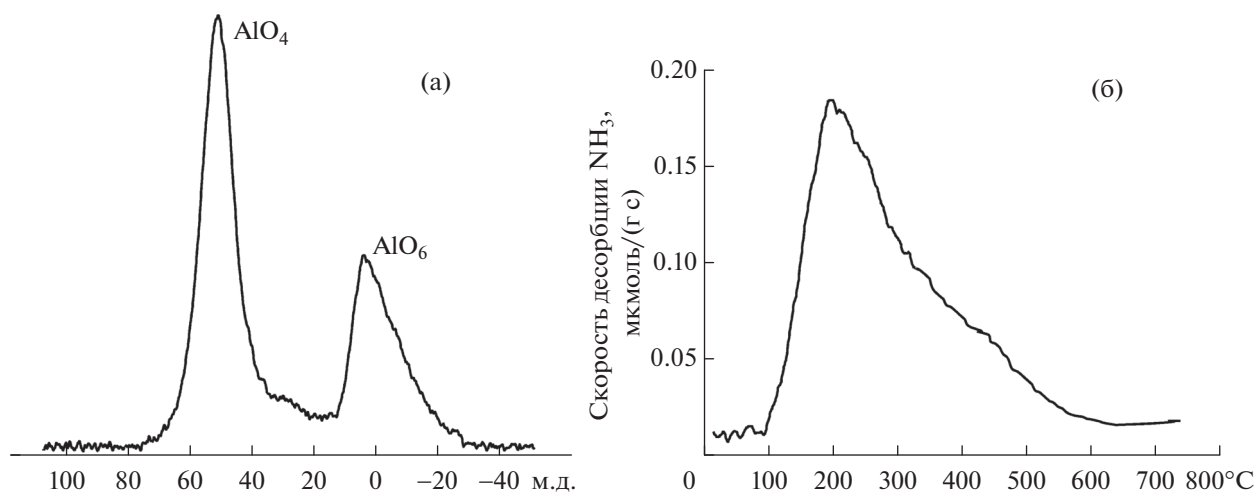


Рис. 1. Спектр ЯМР на ядрах ^{27}Al (а) и кривая ТПД NH_3 (б) образца Al-HMS.

личества серосодержащих соединений, что в пересчете на серу составило 40 м.д.

Анализ сырья методом ИК-спектроскопии показал наличие характеристических полос поглощения (рис. 3), детальное отнесение которых приведено в табл. 2.

Гидропревращение смоляных кислот на катализаторе Pt/Al-HMS. Процесс гидропревращения смоляных кислот проводили, варьируя температуру реакции (300–350°C), давление в системе

(30–50 атм) и время проведения эксперимента (1–10 ч). Анализ продуктов превращения позволил установить, что во всем интервале температур и давлений можно наблюдать полную деоксигенацию смоляных кислот. Так, на спектрах продуктов конверсии, как представлено на примере типового спектра (рис. 3, кривая 2) полосы погло-

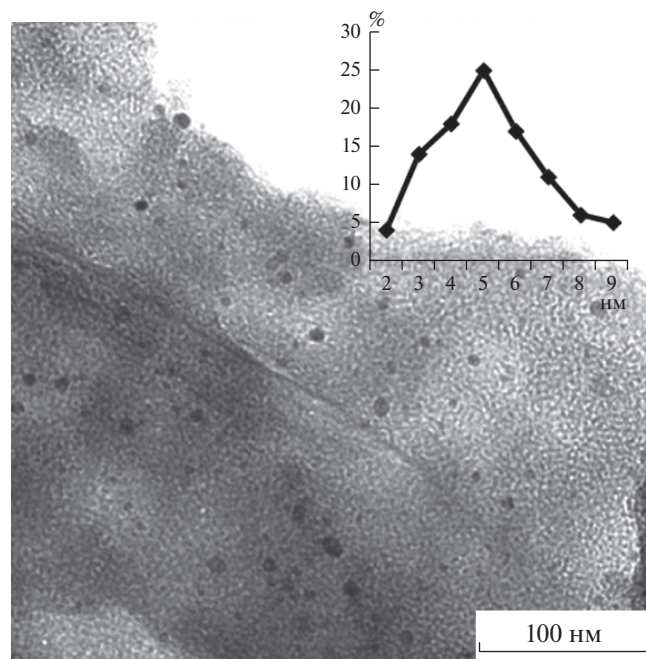


Рис. 2. Микрофотография ПЭМ и кривая распределения частиц платины по размерам.

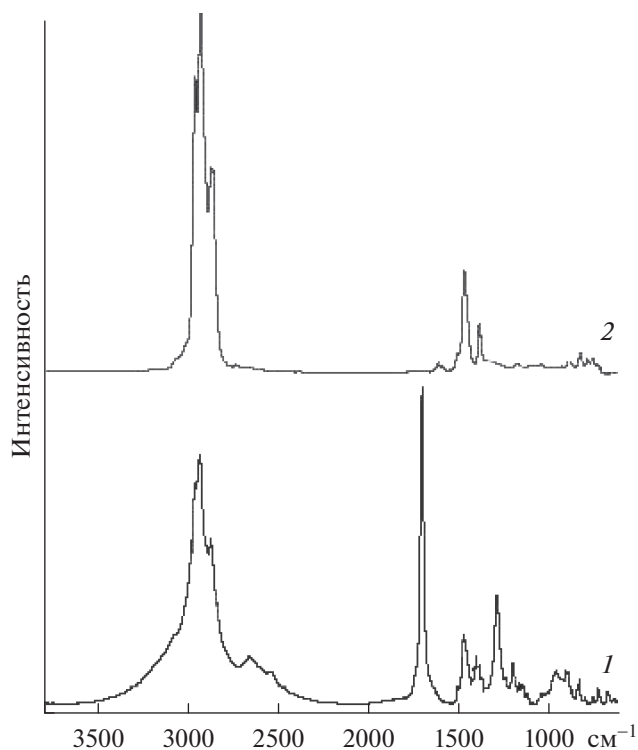
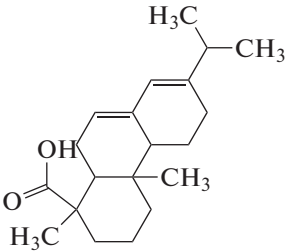
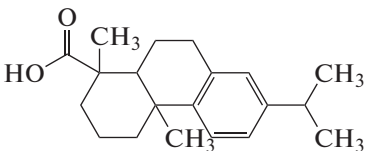
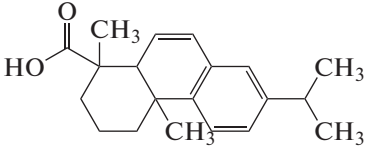
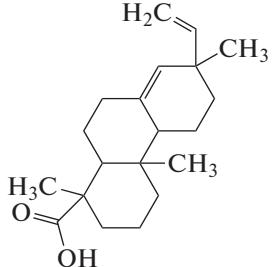


Рис. 3. ИК-спектр смоляных кислот (1) и типовой спектр продуктов ее гидропревращения (2).

Таблица 1. Состав смеси смоляных кислот

Компонент	Содержание, мас. %	Структурная формула
Абиетиновая кислота	28.0	
Дегидроабиетиновая кислота	34.6	
Дегидродегидроабиетиновая кислота	12.1	
Пимаровая кислота	3.6	
Неидентифицированные компоненты	21.7	—

шения с максимумом при 1687 см^{-1} и в области $1280\text{--}1130\text{ см}^{-1}$ (табл. 2) отсутствуют.

В составе продуктов превращения методом ГХ-МС были обнаружены как нафтен-ароматические УВ, так и би- и трициклические нафтен-овые УВ, молекулярные массы которых составили 256, 258, 260 и 262 г/моль . Некоторые предполагаемые структуры обнаруженных компонентов приведены в табл. 3.

Кроме того, образование нафтен-овых продуктов также подтверждали ИК-спектры (рис. 3, кривая 2) — интенсивность полос насыщенных СН-связей сильно возросла, но двойные связи в образцах продуктов сохранились.

Исчезновение полосы в области 1687 см^{-1} позволяет зафиксировать полосу валентных колебаний связи $\text{C}=\text{C}$ при 1610 см^{-1} . Это подтверждает присутствие в продуктах превращения

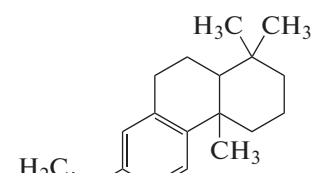
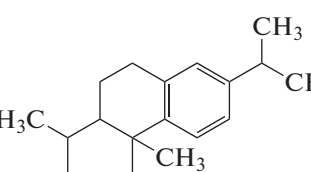
двойных связей, но их количество незначительно и они структурно отличаются от подобных связей в исходной смеси кислот, возможно сохранились только сильно стерически экранированные двойные связи, во всяком случае на это указывает положение полос $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ (1610 см^{-1}) и $\delta_{\text{C}=\text{CH}}$ (815 см^{-1}).

Изучение температурной зависимости гидропревращения смоляных кислот в интервале температур $300\text{--}350^\circ\text{C}$ при давлении водорода равном 30 атм позволило установить, что рост температуры реакции приводит к увеличению выхода продуктов, температуры кипения которых находятся в интервале $180\text{--}360^\circ\text{C}$. Следует отметить, что при 350°C остается около 10 мас. % продуктов с температурой кипения выше 360°C . Также процесс сопровождается частичной деструкцией циклов смоляных кислот, о чем свидетельствует образование около 7 мас. % продуктов с темпера-

Таблица 2. Полосы поглощения и их отнесение в ИК-спектре смоляных кислот

Положение максимума полосы, см ⁻¹	Отнесение полосы
825	Неплоские деформационные колебания связи C=CH
950–500	Скелетные колебания связей C–C в шестичленных кольцах и изопропильном заместителе
1280–1130	Колебания одинарной связи C–OH в карбоксильной группе
1460–1380	Деформационные колебания CH-, CH ₂ - и CH ₃ -групп
1687	Колебания связи C=O в карбоксильной группе
2650 и 2535	Ассоциированные карбоксилатные группы – димеры
3000–2840	Валентные колебания связей CH-, CH ₂ - и CH ₃ -групп

Таблица 3. Возможные компоненты продуктов гидро-превращения смоляных кислот

Компонент и структурная формула	Молекулярная масса, г/моль
 18-норабиета-8,11,13-триен	256
 19-норабиета-8,11,13-триен	256

турой кипения менее 180 °С (рис. 4а). При 350°С увеличение времени реакции до 10 ч (рис. 4б) приводило к значительному изменению фракционного состава – фиксировали не более 5 мас. %

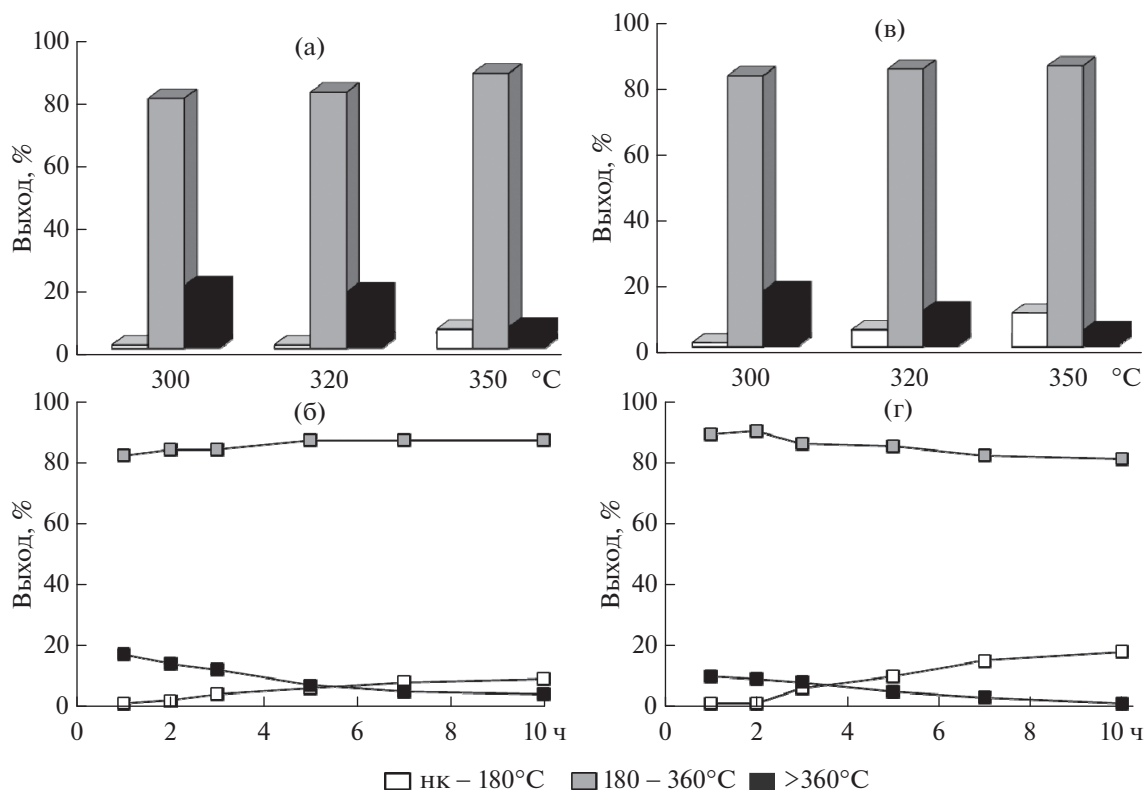


Рис. 4. Температурная зависимость выхода продуктов превращения смоляных кислот на катализаторе Pt/Al-HMS при 30 атм H₂ (а) и 50 атм (в) в условии 5 ч эксперимента; зависимость выхода продуктов превращения смоляных кислот от времени эксперимента при 30 атм H₂ (б) и 50 атм (г) при 350°С.

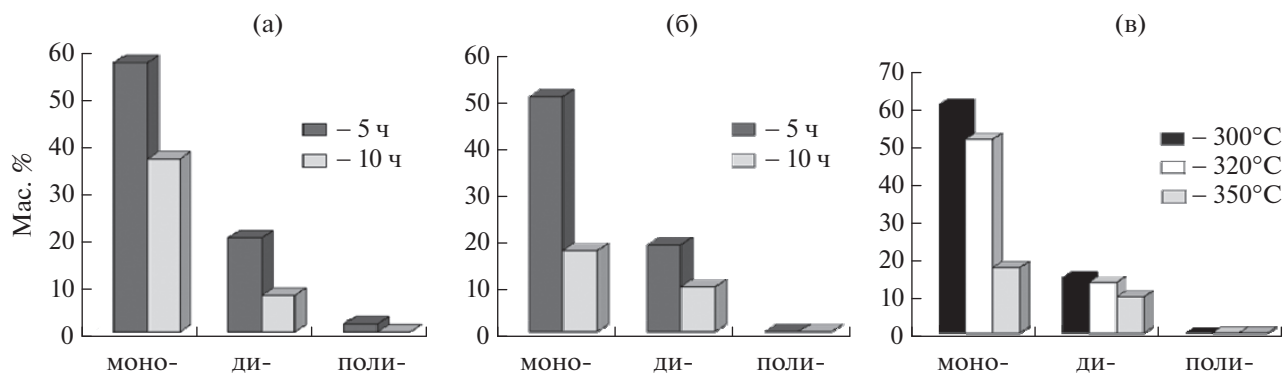


Рис. 5. Содержание моно-, ди- и полиароматических соединений при 5 и 10 ч экспериментах и давлении водорода 30 атм (а); 50 атм (б); зависимость содержания ароматических соединений от температуры процесса при давлении водорода 50 атм в условии 10 ч эксперимента (в).

высококипящих продуктов. При увеличении времени контакта с 5 до 10 ч наблюдается увеличение количества бензиновой фракции при практически неизменном содержании фракции с температурой кипения 180–360°C.

Такие же тенденции наблюдаются при давлении 50 атм (рис. 4в и 4г). Увеличение давления с 30 до 50 атм способствует снижению выхода высококипящей фракции до 1% при времени контакта 10 ч, однако при этом до 20% возрастает выход бензиновой фракции.

На рис. 5а, 5б представлено изменение содержания моно-, ди- и полиароматических соединений в продуктах превращения при 350°C и различных времени реакции и давлении.

Увеличение времени контакта приводит к снижению содержания ароматических УВ (рис. 5а и 5б). Если при 30 атм спустя 5 ч с начала эксперимента еще фиксируется 3% полиароматических соединений, то при давлении водорода 50 атм этого времени оказывается достаточно для их полного превращения.

На рис. 5в показано изменение концентрации ароматических компонентов в продуктах гидропревращения при различных температурах процесса. Увеличение температуры с 300 до 350°C сказывается на падении общего содержания ароматических компонентов с 75 до 26.7%, соответственно. При 350°C содержание моно-ароматики составило 17.2%, а диароматики – 9.5%. Необходимо отметить, что во всем интервале температур наблюдали полное отсутствие полиароматических соединений в продуктах.

Таким образом, можно отметить, что в интервале температур 300–350°C, давлении 30 и 50 атм и массовом соотношении сырье/катализатор равном 20/1 на катализаторе Pt/Al-HMS происходит

полное декарбоксилирование смоляных кислот, а в оптимальных условиях выход 180–360°C превышает 85%. Полученная дизельная фракция может быть использована в качестве компонента топлива.

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. Sawangkeaw R., Ngamprasertsith S. // Renewable Sustainable Energy Rev. 2013. V. 25. P. 97.
2. Mikulec J., Kleinová A., Cvengroš J., Joríková L., Banič M. // Internat. J. of Chem. Engineering. 2012. V. 2. Article ID 215258. P. 9.
3. Coll R., Udas S., Jacoby W.A. // Energy and Fuels. 2001. V. 15. P. 1166.
4. Sifontes A.B., Gutierrez B., Mónaco A., Yanez A., Díaz Y., Méndez F.J., Canizales E., Brito J.L. // Biotechnology Reports. 2014. V. 4. P. 21.
5. Jenab E., Mussone P., Nam G., Bressler D. // Energy Fuels. 2014. V. 28. P. 6988.
6. Bernas A., Salmi T., Murzin D.Y., Mikkola J.-P., Rintola M. // Top. Catal. 2012. V. 55. P. 673.
7. Dutta R.P., Schobert H.H. // Fundam. Studies Coal Liquefaction. 1993. V. 38. P. 1140.
8. Perego C., Millini R. // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. P. 3956.
9. Meynen V., Cool P., Vansant E.F. // Microporous Mesoporous Materials. 2009. V. 125. P. 170.
10. Chiranjeevi T., Muthu Kumaran G., Gupta J.K., Murali Dhar G. // Thermochemica Acta. 2006. V. 443. P. 87.