

УДК 544.478.1

Каталитический крекинг триглицеридов на наночастицах α -FeOОН

Е. Ю. Калишин, И. Б. Бычко, А. И. Трипольский, П. Е. Стрижак

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: kalishyn.yevhen@gmail.com

Показано, что наночастицы α -FeOОН размером $9,0 \pm 0,8$ нм катализируют реакцию крекинга триглицеридов растительного масла с получением компонентов моторных топлив в температурном интервале 300—450 °С. Обнаружено, что при температуре 400 °С в составе жидких продуктов наблюдается максимальное содержание нормальных алканов и минимальное содержание кислородсодержащих соединений. Основными продуктами являются компоненты бензиновой и дизельной фракций.

Ключевые слова: наночастицы гетита, крекинг, триглицериды, биотопливо.

Использование возобновляемого сырья для получения компонентов моторного топлива, которое можно применять в современных двигателях без их модернизации, является актуальной проблемой, поскольку сегодня потребности транспорта составляют около 40 % мировых энергоресурсов, которые на 95 % обеспечиваются нефтью [1—4]. В последние годы соединения природного происхождения, а именно растительные масла, все чаще рассматриваются как альтернативные источники получения моторного топлива. Однако использование триглицеридов растительных масел в качестве моторного топлива имеет ряд существенных недостатков по сравнению с нефтепродуктами, а именно меньшая теплота сгорания, большая вязкость, повышенная способность к нагарообразованию, низкая испаряемость [5—7]. Такие недостатки могут быть устранены превращением растительных масел, которые включают реакции с разрывом эфирных и углеводных связей в триглицеридах, реакции декарбонилирования, декарбоксилирования, ароматизации, циклизации и олигомеризации [8].

Основными процессами переработки триглицеридов растительных масел в компоненты моторных топлив являются процессы крекинга, гидрокрекинга, трансэтерификации и дегидродеоксигенации [9, 10]. Например, в процессе гидрокрекинга растительного масла предварительно проводят гидрирование триглицеридов по двойным связям, а затем полученный продукт подвергают крекингу [11, 12]. В результате образуется преимущественно дизельная фракция углеводородов с высоким цетановым числом. Недо-

статком такого процесса является отсутствие в продуктах различных изомеров, что ухудшает эксплуатационные свойства топлива.

Катализаторами процесса крекинга триглицеридов растительного масла являются катализаторы с сильными кислотными центрами, например цеолиты, либо промышленные катализаторы крекинга нефти [13, 14]. При изучении процесса переработки подсолнечного масла на цеолитных катализаторах с получением моторного топлива показано, что сильные кислотные центры цеолита не способствуют превращению подсолнечного масла в дизельное топливо вследствие протекания на них реакций разрыва C—C-связей [14].

Использование нанофазных катализаторов в процессе переработки триглицеридов растительного масла с получением компонентов моторного топлива приводит к увеличению как конверсии исходного сырья, так и выхода углеводородов дизельной фракции по сравнению с массивными образцами [15]. Однако процесс крекинга триглицеридов растительного масла в присутствии наночастиц металлов и их оксидов мало изучен. В частности, в процессе гидрокрекинга подсолнечного масла использовались наночастицы палладия, нанесенные на сульфат бария [16]. Различные нанофазные катализаторы исследованы в процессе трансэтерификации триглицеридов для получения биодизеля первого поколения [17].

Целью настоящей работы является выяснение влияния наночастиц гетита на крекинг триглицеридов растительного масла с получением компонентов моторных топлив. С этой целью синтезированы нано-

частицы гетита (α -FeOOH), которые охарактеризованы методами просвечивающей электронной микроскопии и ядерной гамма-резонансной спектроскопии, и изучены их каталитические свойства в процессе крекинга триглицеридов.

Экспериментальная часть

В роли катализатора использован коллоидный раствор наночастиц гетита, который получен по методике [18]. Исследование морфологии наночастиц железа проводили методом просвечивающей электронной микроскопии с использованием электронного микроскопа ПЭМ-125К. Для получения ПЭМ-изображений образцы готовили нанесением капли коллоидного раствора наночастиц в гексане на медную сетку, покрытую тонкой углеродной пленкой. Для построения диаграмм распределения частиц по размерам использовали выборку из 600—800 частиц. Структуру полученных наночастиц изучали методом ядерной гамма-резонансной спектроскопии (спектрометр «Wissel», в режиме пропускания гамма-квантов). В качестве источника гамма-квантов использовали изотоп кобальта ^{57}Co в Сг активностью 50 мКи.

Крекинг триглицеридов растительного масла проводили в закрытом реакторе при атмосферном давлении в атмосфере аргона. В реактор помещали 10 мл подсолнечного масла и коллоидный раствор, содержащий 0,1 г наночастиц гетита. Далее реактор нагревали при интенсивном перемешивании до заданной температуры. Температуру выдерживали до прекращения конденсации продуктов реакции. Реакцию проводили при температурах 330, 365, 400 и 430 °С. Конденсацию образовавшегося дистиллята осуществляли при 20 °С в воздушном холодильнике.

Для расчета материального баланса гравиметрическим методом определяли массы исходного сырья (m_c), дистиллята (m_d), катализатора (m_k) и остатка после крекинга (m_o).

Массу газообразных продуктов ($m_{гп}$) определяли по формуле

$$m_{гп} = m_c - (m_d + m_o - m_k).$$

Для расчета выходов газообразных продуктов и дистиллята использовали следующие формулы:

$$Y_{гп} = \frac{m_{гп}}{m_c} \cdot 100 \%,$$

$$Y_d = \frac{m_d}{m_c} \cdot 100 \%.$$

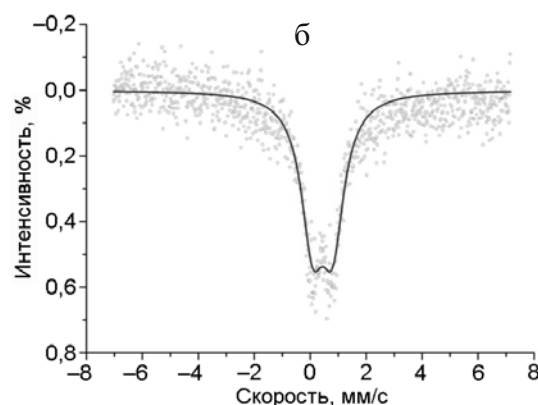
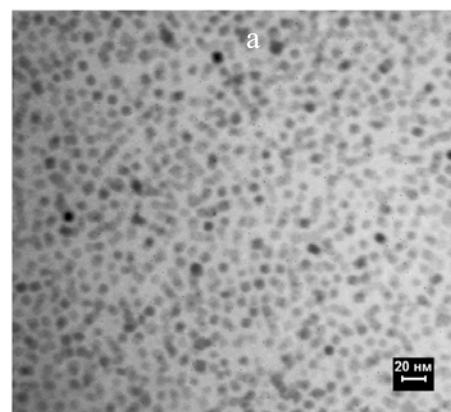


Рис. 1. ПЭМ-изображение (а) и гамма-резонансный спектр (б) наночастиц гетита.

Химический состав дистиллята определяли методом газо-жидкостной хромато-масс-спектрометрии на спектрометре «Shimadzu QP5050A». Условия проведения анализа: газ-носитель гелий, инжектор Split, 250 °С, колонка капиллярная HP-1MS (25 м × 0,2 мм × 0,33 мкм), температура термостата 90 °С, скорость нагрева 20 °С/мин в интервале от 90 до 280 °С.

Основной продукт некаталитического крекинга в условиях, аналогичных каталитическому крекингу, — олеиновая кислота с выходом порядка 70 %.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены ПЭМ-изображение и спектр коллоидного раствора наночастиц гетита, которые использовали в каталитическом крекинге растительных триглицеридов. Средний размер наночастиц составляет 9,0 нм, среднеквадратическое отклонение которых 0,8 нм. Синтезированные наночастицы монодисперсные, так как характеризуются узким гауссовым распределением по размерам. Анализ спектра коллоидного раствора наночастиц, который получен с помощью метода ядерной гамма-резонанс-

Таблица 1

Выход продуктов каталитического крекинга триглицеридов при различных температурах

Выход, %	Температура, °С			
	330	365	400	430
Дистиллят	41	62	52	50
Газовые продукты	14	18	33	40
Твердый остаток	45	20	15	10

ной спектроскопии, показывает, что наночастицы в коллоидном растворе состоят из α -FeOOH (гетита).

Методом хроматографического анализа обнаружено, что в состав исследуемых триглицеридов входят насыщенные и ненасыщенные жирные кислоты с длиной углеродной цепи C_{16} — C_{22} . Основными кислотами являются линолевая и олеиновая, содержание которых составляет 21,4 и 67,2 % соответственно. Линолевая кислота имеет две изолированные двойные связи, а олеиновая кислота — одну.

В табл. 1 представлен выход продуктов каталитического крекинга. С увеличением температуры крекинга наблюдается увеличение выхода газообразных продуктов и уменьшение количества непрореагировавшего твердого остатка. Состав газовой фазы исследован хроматографическим методом. Основными компонентами являются H_2O , CO_2 , CO , H_2 и незначительное содержание легких углеводородов. Максимальный выход дистиллята достигнут при температуре крекинга 365 °С. Дальнейшее повышение температуры приводит к уменьшению выхода дистиллята.

Дистиллят, полученный при различных температурах, содержит широкий спектр компонентов. Масс-спектрометрическим методом идентифицированы образовавшиеся продукты крекинга. В составе жидких продуктов обнаружены различные органические соединения с длиной углеродной цепи от C_5 до C_{21} . Следует отметить, что олеиновая кислота как основной компонент растительных триглицеридов присутствовала в дистилляте только при температуре 330 °С. При дальнейшем повышении температуры в жидких продуктах олеиновая кислота не обнаружена, что может свидетельствовать о том, что в диапазоне температур 360—450 °С происходит полный крекинг исходного сырья. Линолевая кислота в продуктах дистиллята отсутствовала.

На рис. 2 приведены температурные зависимости выхода нормальных углеводородов, суммарного выхода *n*-алканов и циклоалканов, а также кислород-

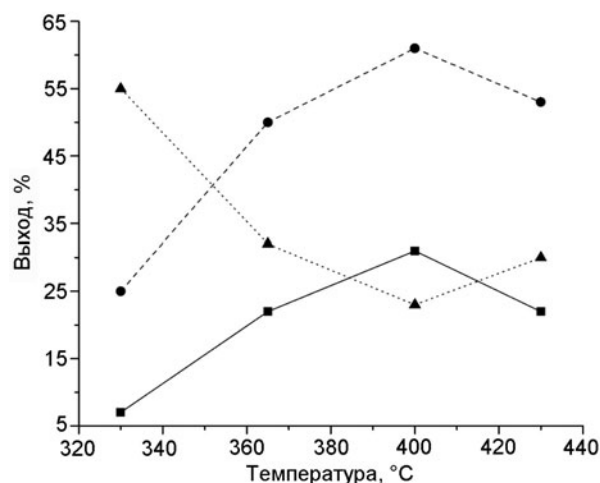


Рис. 2. Температурные зависимости выхода нормальных углеводородов (■), суммарного выхода алканов и циклоалканов (●), кислородсодержащих продуктов (▲) крекинга.

содержащих продуктов крекинга. При повышении температуры в присутствии катализатора выход нормальных углеводородов увеличивается. Основными углеводородными компонентами являются алканы и циклоалканы, суммарный выход которых при температуре 400 °С составляет 61 %. Дальнейшее повышение температуры приводит к незначительному уменьшению выхода углеводородов до 53 %. Зависимость выхода кислородсодержащих продуктов от температуры характеризуется минимумом. При низких температурах крекинга (330 °С) выход кислородсодержащих продуктов максимальный (55 %). Дальнейшее повышение температуры приводит к уменьшению выхода кислородсодержащих продуктов. Наименьший выход таких продуктов наблюдается при 400 °С и составляет 23 %. Таким образом, дистиллят, полученный в процессе каталитического крекинга триглицеридов при температуре 400 °С, характеризуется высоким содержанием алканов и циклоалканов и низким содержанием кислородсодержащих продуктов.

Выходы жидких продуктов, которые сгруппированы по температурам кипения основных нефтяных фракций, представлены в табл. 2. Анализ показывает, что при температурах 330—430 °С в основном образуются бензиновая и дизельная фракции. Содержание этих фракций в дистилляте, например, при 400 °С составляет 31 и 26 % соответственно. В меньших количествах образуется легроиновая и керосиновая фракции. Выход вакуумного газойля меньше 2 %.

В процессе каталитического крекинга возможно протекание различных реакций, которые приводят к разрыву связей в триглицеридах растительного мас-

Таблица 2

Выход жидких продуктов крекинга триглицеридов растительного масла

Фракция, %	Температура, °С			
	330	365	400	430
Бензиновая	17,0	26,0	31,0	15,0
Легроиновая	1,0	4,0	12,0	14,0
Керосиновая	5,0	9,0	7,0	12,0
Дизельная	17,0	28,0	26,0	24,0
Вакуумный газойль	1,0	0,0	0,0	2,0

ла. Как отмечалось выше, это реакции декарбонирования, декарбонилирования, крекинга, гидродеоксигенирования и др. Вследствие образования большого количества жидких продуктов крекинга сложно представить детальный механизм каталитического крекинга триглицеридов [19]. По сравнению с каталитическим термический крекинг протекает при более высоких температурах (выше 500 °С), что приводит к преимущественному образованию газообразных продуктов. При проведении термического крекинга при температурах 300–450 °С в жидких продуктах присутствуют нежелательные компоненты — жирные кислоты с длиной углеродной цепи C₉ — C₁₆ [17].

Образование жидких продуктов при каталитическом крекинге может протекать по двум маршрутам в зависимости от температуры. В диапазоне температур 300–360 °С наблюдается высокое содержание углеводородов с тройной связью, а также различных карбоновых кислот. При более высоких температурах (360–450 °С) образуется большее количество олефинов и диенов. Возможно протекание вторичных реакций циклизации и ароматизации. Водород, который образуется в таких реакциях, участвует в процессах гидрирования, что в результате повышает выход насыщенных алканов [17, 20, 21].

Анализ полученных результатов подтверждает протекание каталитического крекинга по двум маршрутам. Так, при низких температурах (330 °С) выход насыщенных углеводородов составляет 8,0 %, а при высоких (400 °С) — 31,2 %. При повышении температуры уменьшается выход кислородсодержащих продуктов с 55,0 % (330 °С) до 23,0 % (400 °С). При этом содержание кислот составляет 43,0 % при низких температурах, а при высоких — 5 %, что может свидетельствовать о протекании реакций декарбонирования и гидрирования.

Таким образом, показано, что наночастицы гетита катализируют крекинг триглицеридов растительного масла с получением компонентов моторных топлив. Обнаружено, что максимальный выход алканов и минимальный выход кислородсодержащих соединений достигается при температуре крекинга 400 °С. Основными жидкими продуктами крекинга являются бензиновая и дизельная фракции. Полученные результаты свидетельствуют о том, что использование наноматериалов в каталитическом крекинге возобновляемого сырья перспективно для получения биотоплива.

Работа выполнена в рамках целевой комплексной программы фундаментальных исследований Национальной академии наук Украины «Фундаментальные проблемы создания новых наноматериалов и нанотехнологий».

Литература

1. Nigam P. S., Singh A. // *Progr. Energy and Combust. Sci.* — 2011. — **37**. — P. 52—68.
2. Mussatto S. I. // *Biofuel Res. J.* — 2016. — **9**. — P. 331.
3. Rao T. M., Clavero M. M., Makkee M. // *ChemSusChem.* — 2010. — **3**. — P. 807—810.
4. Demirbas A. H., Demirbas I. // *Energy Convers. Manage.* — 2007. — **48**. — P. 2386—2398.
5. Stumborg M., Wong A., Hogan E. // *Bioresour. Technol.* — 1996. — **56**. — P. 13—18.
6. Šimáček P., Kubická D., Šebor G., Pospíšil M. // *Fuel.* — 2010. — **89**. — P. 611—615.
7. Hancsók J., Krár M., Magyar S. et al. // *Micropor. and Mesopor. Mater.* — 2011. — **101**. — P. 148—152.
8. Mortensen P. M., Grunwaldt J. D., Jensen P. A. et al. // *Appl. Catal. A.* — 2011. — **407**. — P. 1—19.
9. Zhang Q., Chang J., Wang T., Xu Y. // *Energy Convers. and Manage.* — 2007. — **48**. — P. 87—92.
10. Yakovlev V. A., Khromova S. A., Sherstyuk O. V. et al. // *Catal. Today.* — 2009. — **144**. — P. 362—366.
11. Tang Z., Zhang Y., Guo Q. // *Ind. and Eng. Chem. Res.* — 2010. — **49**. — P. 2040—2046.
12. Tang Z., Zhang Y., Zhu X., Guo Q. // *Ind. and Eng. Chem. Res.* — 2009. — **48**. — P. 6923—6929.
13. Murata K., Liu Y.Y., Inaba M., Takahara I. // *Energy Fuel.* — 2010. — **24**. — P. 2404—2409.
14. Duan J., Han J., Sun H. et al. // *Catal. Commun.* — 2012. — **17**. — P. 76—80.
15. Akia M., Yazdani F., Motaee E. et al. // *Biofuel Res. J.* — 2014. — **1**. — P. 16—25.
16. Han J., Sun H., Duan J. et al. // *Adv. Synth. Catal.* — 2010. — **352**. — P. 1805—1809.
17. Dupain X., Costa D. J., Schaverien C. J. et al. // *Appl. Catal. B.* — 2007. — **72**. — P. 44—61.
18. Бычко И. Б., Калишин Е. Ю., Стрижак П. Е. // *Укр. хим. журн.* — 2009. — **75**, № 10. — С. 94—98.

19. Kallio P., Pásztor A., Akhtar M. K., Jones P. R. // Curr. Opin. Biotechnol. — 2014. — **26**. — P. 50—55.
20. Idem R. O., Katikaneni S. P. R., Bakhshi N. N. // Fuel Proc. Technol. — 1997. — **51**. — P. 101—125.
21. Dandik L., Aksoy H. A. // Renew. Energy. — 1999. — **16**. — P. 1007—1010.

Поступила в редакцию 25 мая 2017 г.

В окончательном варианте 7 июня 2017 г.

Каталітичний крекінг тригліцеридів на наночастинках α -FeOOH

Є. Ю. Калішун, І. Б. Бичко, А. І. Трипольський, П. Є. Стрижак

Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: kalishyn.yevhen@gmail.com

Показано, що наночастинки α -FeOOH розміром $9,0 \pm 0,8$ нм каталізують реакцію крекінгу тригліцеридів рослинного масла з одержанням компонентів моторного палива в температурному інтервалі 300—450 °С. Виявлено, що при температурі 400 °С у складі рідких продуктів спостерігається максимальний вміст нормальних алканів та мінімальний вміст кисневмісних сполук. Основними продуктами є компоненти бензинової та дизельної фракцій.

Ключові слова: наночастинки гетиту, крекінг, тригліцериди, біопаливо.

Catalytic Cracking of Triglycerides by the α -FeOOH Nanoparticles

Ye. Yu. Kalishyn, I. B. Bychko, A. I. Trypolskyi, P. E. Strizhak

L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
Prosp. Nauky, 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: kalishyn.yevhen@gmail.com

It was shown, that the α -FeOOH nanoparticles with size 9.0 ± 0.8 nm catalyze the cracking of the triglycerides of the plant oil for the purpose to obtain the motor fuel components in the temperature range 300–450 °C. The maximum yield of normal alkanes and the minimum yield of oxygen-containing compounds are achieved at the cracking temperature of 400 °C. The main liquid products of cracking are gasoline and diesel fractions.

Key words: goethite nanoparticles, cracking, triglycerides, biofuel.