

УДК 662.756.3 + 544.478

ПАЛЛАДИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА В ПРОИЗВОДСТВЕ ГРИН-ДИЗЕЛЯ

© 2014 г. **А.А. Степачева,**
Л.Ж. Никошвили,
Э.М. Сульман

Тверской государственный технический университет

Введение

По мере истощения нефтяных запасов вопрос энергетической безопасности приобретает все большую значимость и способствует развитию биотопливной индустрии. Промышленное производство различных видов биотоплива, в частности биодизеля, в большой степени развито в США и странах Европы. В последнее время широкое распространение в промышленности получает технология производства биодизельного топлива второго поколения или Грин-дизеля. Над идеей создания бескислородного биотоплива в 2005 г. отдельно друг от друга начали работать две компании — UOP/ENI [1] и Neste Oil [2]. Суть разработанного процесса заключалась в гидропереработке растительного масла и животных жиров с использованием катализаторов, применяемых в нефтяной промышленности. Продуктами данной технологии являлись пропан, образующийся в результате отщепления и восстановления глицерина, нормальные парафины, образующиеся в результате отщепления углеродных цепей жирных кислот, низкомолекулярные углеводороды и углекислый газ.

Синтез Грин-дизеля происходит в довольно мягких условиях, и кроме того он хорошо интегрируется в производства, существующие на нефтеперерабатывающих заводах. В отличие от метиловых эфиров жирных кислот, топливные свойства которых зависят от происхождения и химического состава сырья, Грин-дизель является продуктом, состав которого не зависит от вида сырья [3]. По таким свойствам, как вязкость, плотность, теплотворная способность,

температура помутнения, биодизельное топливо второго поколения полностью отвечает дизельному топливу, благодаря чему легко смешивается с петролейным дизелем и кроме того обладает всеми преимуществами биодизельного топлива.

Одним из возможных методов получения Грин-дизеля является деоксигенирование (ДО) жирных кислот и их производных. Суть процесса ДО состоит в удалении кислорода карбоксильной группы жирных кислот, входящих в состав триглицеридов. В результате образуются насыщенные и ненасыщенные углеводороды [4]. Процесс ДО в присутствии водорода называют реакцией гидродеоксигенирования (ГДО).

Каталитическое ДО жирных кислот и их производных проводят, как правило, в области температур 200—500 °С и давлений 0,1—6 МПа. В зависимости от состава исходного сырья процесс ДО длится от 60 до 400 мин. В качестве растворителя обычно используют компоненты нефтяного дизельного топлива. В зависимости от условий проведения процесса, а также используемого растворителя основными продуктами реакции являются насыщенные углеводороды с числом атомов углерода от 8 до 18. Однако в большинстве случаев целевым продуктом является *n*-гептадекан. Это можно объяснить тем, что триглицериды растительных масел в основном содержат остатки стеариновой, олеиновой и линолевой кислот.

Катализаторами процесса ДО чаще всего выступают металлы платиновой группы, нанесенные на неорганические носители (Pt/C, Pt/Al₂O₃, Pd/C) [5—8], промышленные катализаторы (CoMo/Al₂O₃, NiMo/Al₂O₃) [9], цеолиты [10, 11] и смешанный катализатор Ni—Cu/CeO₂—ZrO₂ [12]. Эти катализаторы позволяют достичь конверсии субстрата более 90 %, причем палладиевые катализаторы проявляют более высокую активность и селективность в данном процессе. Однако представленные системы имеют сущест-

Степачёва А.А. — аспирант, ассистент кафедры биотехнологии и химии. Тел.: +7(4822) 44-93-48. E-mail: a.a.stepacheva@mail.ru

Никошвили Л.Ж. — канд. хим. наук, доцент той же кафедры. Тел. тот же. E-mail: nlinda@science.tver.ru

Сульман Э.М. — д-р хим. наук, проф., зав. той же кафедрой. Тел. тот же. E-mail: sulman@online.tver.ru

венный недостаток, заключающийся в потере каталитической активности вследствие вымывания активного металла и дезактивации поверхности. Создание новых каталитических систем, обладающих высокой активностью, является актуальной задачей в технологии производства Грин-дизеля. Ранее было показано, что полимерстабилизированные частицы палладия, нанесенные на сверхсшитый полистирол (СПС), являются перспективными каталитическими системами в реакциях гидрирования [13, 14] и окисления [15, 16].

С целью выявления перспектив использования таких каталитических систем в производстве Грин-дизеля были синтезированы образцы Pd/СПС с различным содержанием активного металла и проведено их испытание в сравнении с промышленными катализаторами Pd/C (Sigma Aldrich, США) в процессе ГДО жирных кислот на примере стеариновой кислоты, выбранной в качестве модельного субстрата.

Экспериментальная часть

В работе использовались следующие материалы: СПС марки MN-270 с удельной площадью поверхности приблизительно $1400 \text{ м}^2/\text{г}$ (Purolite Ltd, Великобритания); $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,9 %, Sigma-Aldrich, США); тетрагидрофуран (98,0 %, Sigma-Aldrich, США); метанол (99,0 %, Sigma-Aldrich, США); стеариновая кислота (98,0 %, ХимМедСервис, Россия); додекан (99,9 % Sigma-Aldrich, США); 1%-Pd/C (Sigma Aldrich, США); 5%-Pd/C (Sigma Aldrich, США).

Методика приготовления катализаторов

Фракцию СПС диаметром 70 мкм массой 3 г, предварительно обработанного ацетоном и высушенного до постоянной массы, пропитывали 6,2 мл смеси растворителей, состоящей из 4,2 мл тетрагидрофурана, 1 мл метилового спирта и 1 мл воды с растворенным в ней предварительно рассчитанным количеством тетрахлорпалладата натрия Na_2PdCl_4 в течение 8–10 мин. После этого обработанный полимер сушили при температуре $70 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 30 мин. Затем полученный образец обрабатывали раствором карбоната натрия Na_2CO_3 с концентрацией 2,76 г/л в течение 15 мин, промывали дистиллированной водой и вновь сушили в течение 1,5 ч при температуре $70 \pm 2^\circ\text{C}$. Были синтезированы металлополимерные системы с расчетным массовым содержанием палладия 5 % (5%-Pd/СПС) и 1 % (1%-Pd/СПС).

Все образцы катализаторов — синтезированные и промышленные — восстанавливали в токе водорода при температуре 300°C в течение 3 ч.

Физико-химическое исследование катализаторов

Удельную площадь поверхности, пористость и распределение пор по размерам определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе BECMAN COULTER™ SA 3100™ (COULTER CORPORATION, США) с пробоподготовкой образцов на BECMAN COULTER™ SA-PREP™ (COULTER CORPORATION, США).

РФЭ-спектры были получены с помощью спектрометра ЭС 2403 М-Т СКБ АП РАН, оснащенного анализатором энергий PNOIBOS 100-5MCD (SPECS, Германия). Для фотоэлектронного возбуждения использовалось характеристическое MgK_α -излучение ($h\nu = 1253,6 \text{ эВ}$). Мощность источника излучения 100 Вт. В качестве референтного пика был использован пик C 1s (285,0 эВ).

ИК-спектры каталитических систем, предварительно обработанных раствором стеариновой кислоты в додекане, были сняты в тонком слое вазелинового масла. Использовали ИК-фурье-спектрометр ИнфраЛюм ФТ-2 (НПО «Люмэкс», Россия). Спектры регистрировались в диапазоне $500\text{—}5000 \text{ см}^{-1}$ с шагом 4 см^{-1} .

ТГ и ДСК анализ образцов проводили с использованием термовесов TG 209 F1 (NETZSCH, Германия) и прибора DSC 204 F1 (NETZSCH, Германия). Предварительно высушенный до постоянной массы образец катализатора помещали в термоанализатор, после чего запускали программу термообработки. Программа термообработки включала нагрев образца от 30 до 600°C со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ с последующей выдержкой в течение 30 мин при 600°C .

Эксперименты по гидродеоксигенированию стеариновой кислоты

Процесс ГДО стеариновой кислоты осуществляли в стальном реакторе полупериодического действия PARR—4307 (PARR Instrument, США). В качестве растворителя использовали додекан, являющийся одним из компонентов биодизельного топлива второго поколения. Эксперименты проводили при следующих условиях: скорость перемешивания — 700 об/мин, размер гранул катализатора — 70 мкм, температура процесса — $230\text{—}255^\circ\text{C}$, давление водорода — 0,6 МПа, концентрация раствора стеариновой кислоты в додекане — 0,05–0,20 М.

Анализ проб жидкой фазы осуществлялся методом газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХМС)

с помощью хроматографа GC-2010 и масс-спектрометра GCMS-QP2010S (SHIMADZU, Япония). Условия анализа: продолжительность — 81 мин.; начальная температура колонки 50 °С выдерживается в течение 1 мин., затем происходит плавный подъем температуры до 210 °С со скоростью 2 °С/мин; температура инжектора 280 °С; сплит автоматический; давление He 53,6 кПа; общий поток He 81,5 мл/мин; линейная скорость потока He 36,3 см/с; колонка HP-1MS: $L = 30$ мм; $d = 0,25$ мм; толщина пленки 0,25 мкм; температура источников ионов 260 °С; температура интерфейса 280 °С; режим сканирования от 10 до 800 m/z ; скорость сканирования 1666; ионизация электронным ударом.

Обсуждение результатов

Методом низкотемпературной адсорбции азота были исследованы палладиевые катализаторы, нанесенные на СПС и на активированный уголь. Удельная площадь поверхности катализаторов на основе СПС больше, чем у катализаторов на основе активированного угля, причем с увеличением содержания палладия площадь поверхности уменьшается (табл. 1).

Анализ изотерм адсорбции-десорбции показал, что представленные каталитические системы относятся к мезопористым веществам с узкими щелевидными порами (рис. 1).

Для катализатора 5%-Pd/C форма петли гистерезиса на кривой адсорбции-десорбции отлична от форм петель гистерезиса для остальных катализаторов. Такая форма петли гистерезиса позволяет предположить, что металл в данном катализаторе распределен по поверхности носителя равномерно, при этом палладий адсорбирован в основном в мезопорах. По результатам исследования распределения пор по размерам было обнаружено, что средний диаметр пор катализаторов составляет порядка 4,5 нм. Кроме того, для катализаторов на основе СПС характерно также наличие пор в диапазоне 10–20 нм.

Таблица 1

Значения удельной площади поверхности катализаторов

Образец	Удельная площадь поверхности $S_{\text{вст}}$, $\text{м}^2/\text{г}$
СПС	1373
1%-Pd/СПС	1120
5%-Pd/СПС	539
1%-Pd/C	775
5%-Pd/C	263

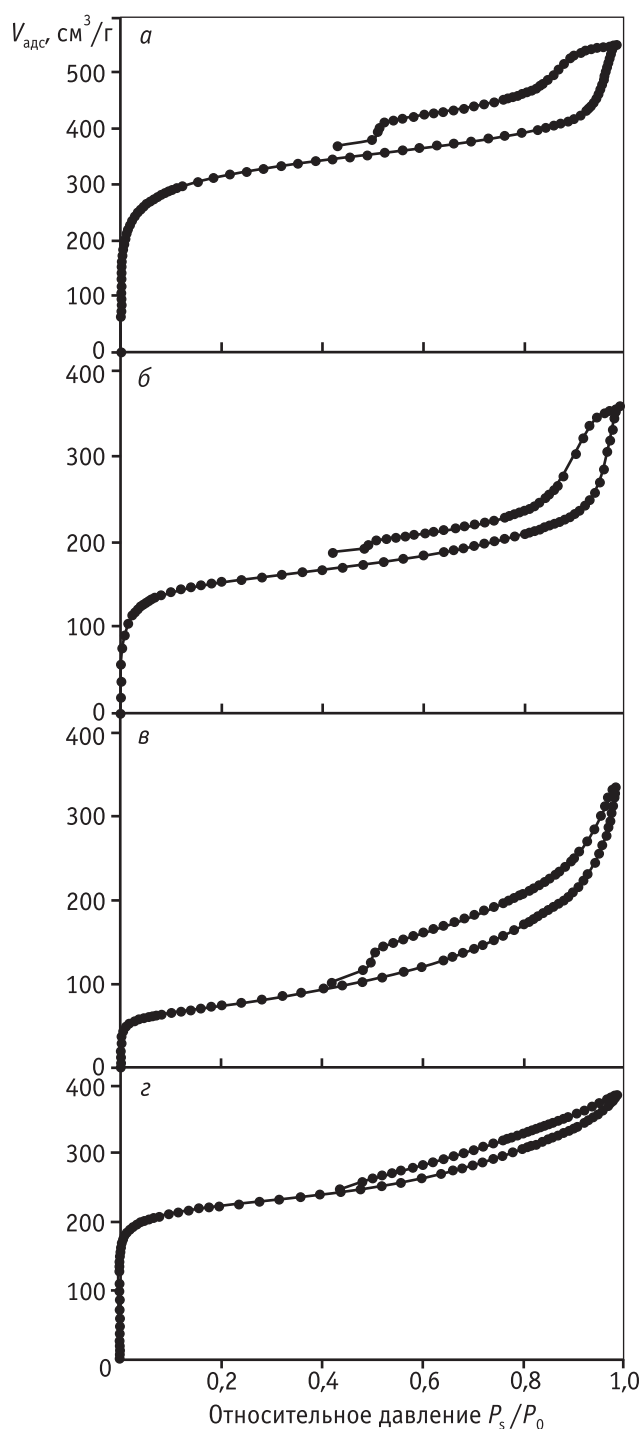


Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции для катализаторов: а – 1%-Pd/СПС; б – 5%-Pd/СПС; в – 1%-Pd/C; г – 5%-Pd/C

Анализ данных РФЭ-исследования промышленных и синтезированных катализаторов показал, что содержание палладия на поверхности образцов 1%-Pd/СПС и 5%-Pd/СПС составляет 0,8 и 3,0 ат.% соответственно. В случае катализаторов 1%-Pd/C и 5%-Pd/C содержание палладия

на поверхности составляет 0,9 и 1,6 ат.% соответственно. Данные математического моделирования подуровня $3d$ палладия (рис. 2) показывают, что палладий во всех образцах содержится в основном в виде соединений $\text{Pd}(0)$ ($E_{\text{св}} = 335,1$ эВ) [17]. Кроме того, на поверхности образцов присутствует некоторое количество $\text{Pd}^{\delta+}$ ($E_{\text{св}} = 338,2$ эВ), что связано с частичным окислением палладия в процессе хранения катализаторов.

Образцы СПС и катализаторов 1%-Pd/СПС и 1%-Pd/C, предварительно обработанных раствором

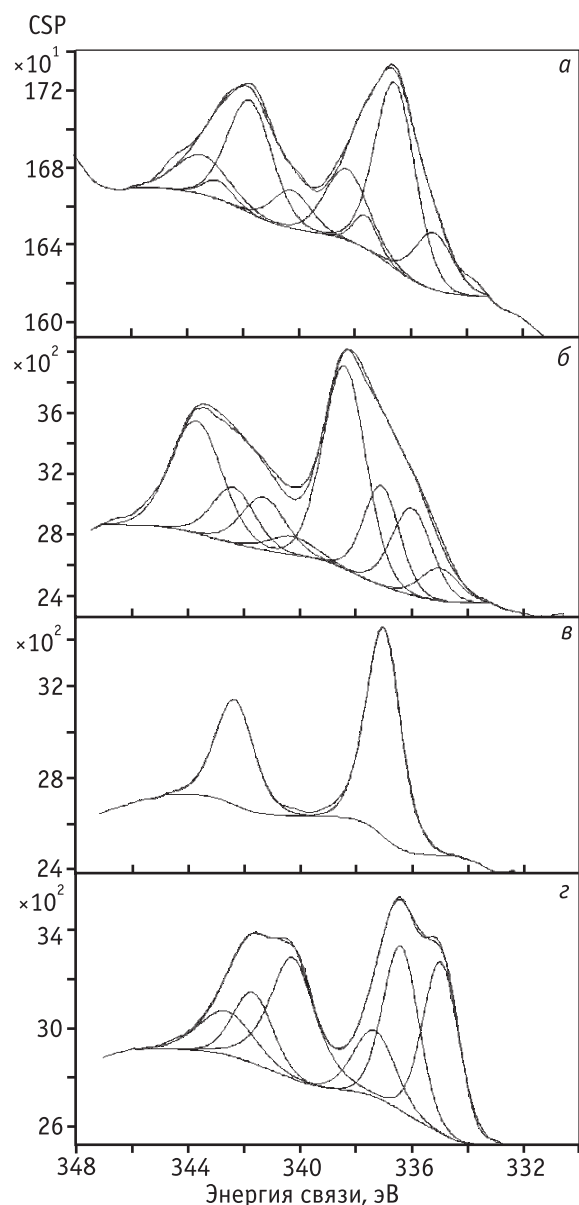


Рис. 2. Спектры высокого разрешения и модельное разложение подуровня $3d$ палладия для катализаторов: а – 1%-Pd/СПС; б – 5%-Pd/СПС; в – 1%-Pd/C; г – 5%-Pd/C

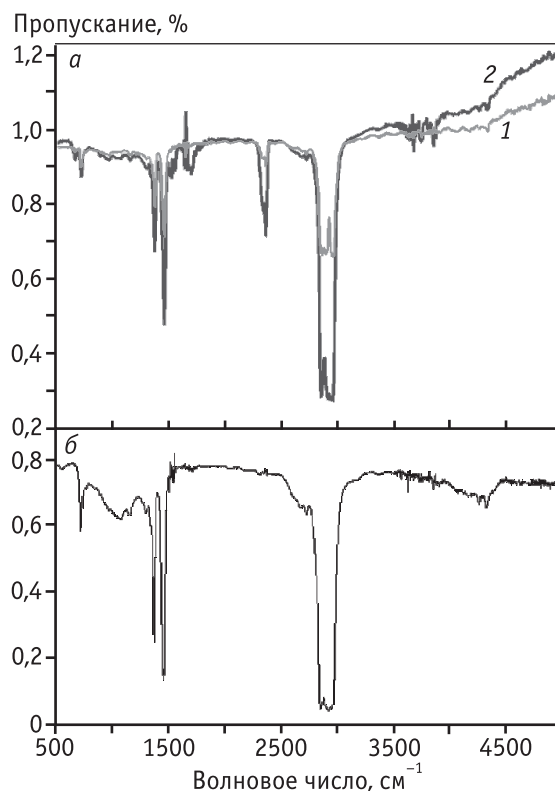


Рис. 3. ИК-спектры образцов, обработанных стеариновой кислотой:

а – СПС (1) и катализатор 1%-Pd/СПС (2); б – катализатор 1%-Pd/C

стеариновой кислоты в додекане, были изучены методом ИК-спектроскопии (рис. 3).

Основной характеристической полосой поглощения в спектре стеариновой кислоты является полоса с волновым числом 1700 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям C=O группы. В ИК-спектре катализатора 1%-Pd/СПС, предварительно обработанного стеариновой кислотой, кроме основной полосы поглощения при 1700 см^{-1} , появляется дополнительная полоса поглощения с волновым числом 1680 см^{-1} . Таким образом, при адсорбции стеариновой кислоты на катализаторе происходит сдвиг основной полосы поглощения, соответствующей валентным колебаниям C=O группы, в сторону меньших частот. В случае адсорбции стеариновой кислоты на СПС также наблюдается сдвиг основной полосы поглощения, соответствующей колебаниям карбоксильной группы, однако интенсивность поглощения несколько меньше, чем в присутствии металла. В спектре катализатора на основе активированного угля полоса поглощения 1700 см^{-1} , соответствующая колебаниям группы C=O стеариновой кислоты, имеет низкую интенсивность; сдвиг

основной полосы поглощения в данном случае не наблюдается. Можно предположить, что на катализаторах на основе активированного угля адсорбция незначительна, тогда как на катализаторах на основе СПС она происходит более интенсивно.

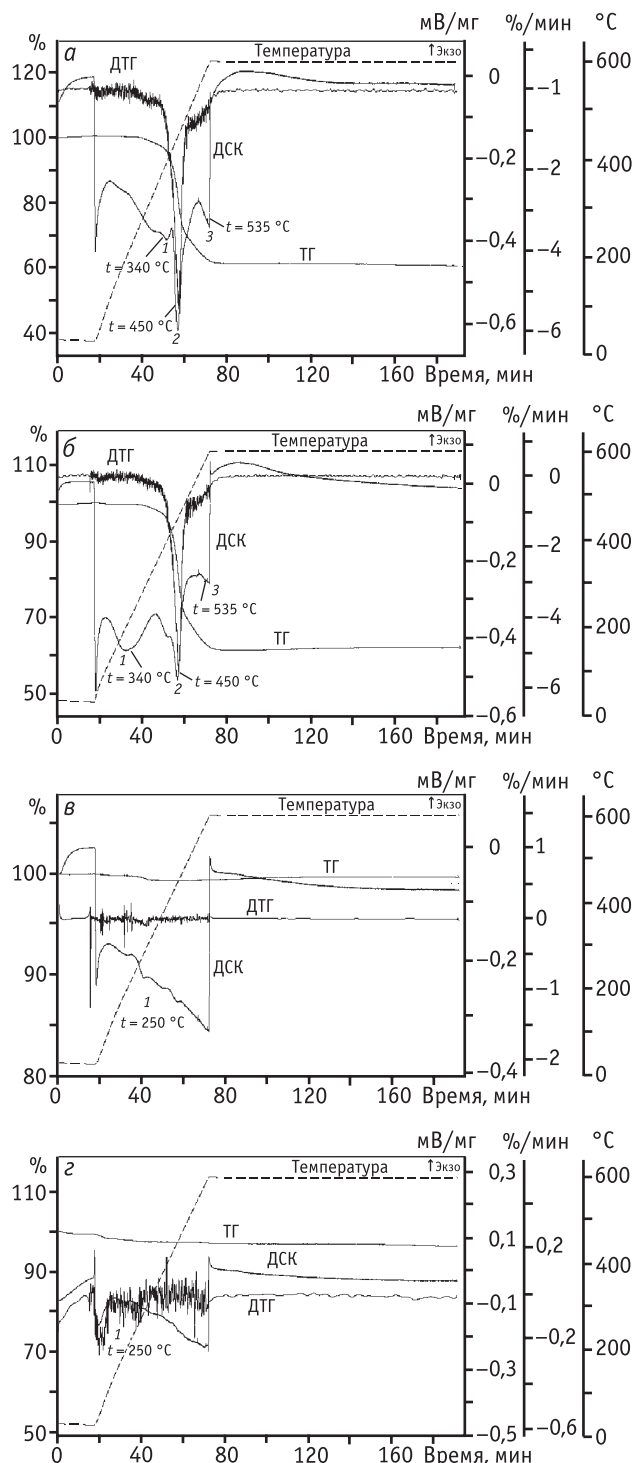


Рис. 4. Кривые термического анализа катализаторов: а – 1%-Pd/СПС; б – 5%-Pd/СПС; в – 1%-Pd/С; г – 5%-Pd/С

Результаты термического анализа образцов катализаторов приведены на рис. 4.

Участок изменения массы образца на кривой ТГ, а также пик на кривой ДТГ для катализаторов на основе СПС (см. рис. 4, а, б) отвечают термодеструкции полимерной матрицы при 450 °С. Эндоэффекты на кривой ДСК могут быть соотнесены со следующими процессами: потеря конформационной жесткости при 340 °С (пик 1), деструкция –CH₂-мостиков при 450 °С (пик 2), деполимеризация линейных фрагментов сетки при 535 °С (пик 3). Слабо выраженный эндоэффект, связанный с потерей конформационной жесткости, для образца 1%-Pd/СПС может быть объяснен тем, что наночастицы палладия, покрывающие внутреннюю поверхность пор, препятствуют их деформации. Термограммы катализаторов на основе активированного угля (см. рис. 4, в, г) имеют один участок незначительного изменения массы образца, который, вероятно, связан с перестройкой пор при 250 °С, приводящей к уменьшению эффективного диаметра пор (пик 1 на кривой ДСК).

Каталитические свойства образцов

Эффективность каталитических систем оценивали по приведенной скорости ГДО при 20 %-ной конверсии стеариновой кислоты, а также селективности процесса по целевому продукту реакции — *n*-гептадекану (табл. 2). Условия эксперимента: растворитель — додекан; концентрация раствора стеариновой кислоты — 0,1 моль/л; концентрация палладия в растворе — $3,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; давление водорода — 0,6 МПа; температура — 255 °С, длительность эксперимента — 220 мин. Наиболее высокие значения активности и селективности в реакции ГДО получены на частицах палладия, нанесенных на активированный уголь и полимерную матрицу СПС в количестве 1 мас. %.

Для этих катализаторов состава 1%-Pd/С, 1%-Pd/СПС было изучено влияние температуры на процесс ГДО стеариновой кислоты (рис. 5).

Из данных температурной зависимости для процесса ГДО в кинетическом режиме была рассчитана кажущаяся энергия активации ($E_{\text{каж}}$): для катализаторов 1%-Pd/СПС и 1%-Pd/С для изучаемого субстрата она составила 90 ± 5 кДж/моль. Предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса (K_0), отражающий количество активных центров, для образцов 1%-Pd/СПС и 1%-Pd/С составил 10^{12} и 10^{10} соответственно. Кроме того, селективность

процесса ГДО по *n*-гептадекану выше при использовании катализатора на основе СПС.

Данные по влиянию концентрации стеариновой кислоты на активность и селективность процесса

Таблица 2

Значения приведенной скорости гидродеоксигенирования при 20 %-ной конверсии стеариновой кислоты ($W_{\text{прив } 20\%}$) и селективность по *n*-гептадекану ($S_{n-C_{17}}$) для различных катализаторов

Катализатор	$W_{\text{прив } 20\%}^*$, моль СК/(моль Pd·мин)	$S_{n-C_{17}}$, %
1%-Pd/C	0,011	98
5%-Pd/C	0,003	97
1%-Pd/СПС	0,013	99
5%-Pd/СПС	0,003	96

* $W_{\text{прив } 20\%} = v_{\text{суб}}/(v_{\text{Me}}\tau)$ – приведенная скорость процесса на момент 20 %-ной конверсии стеариновой кислоты, где $v_{\text{суб}}$ – количество молей субстрата, v_{Me} – количество молей металла, τ – время достижения 20 %-ной конверсии, мин.

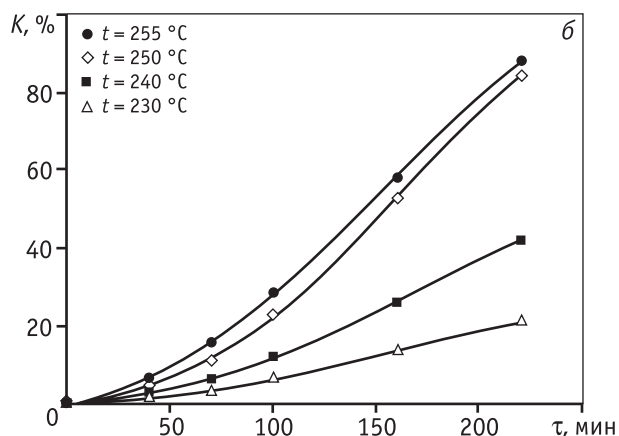
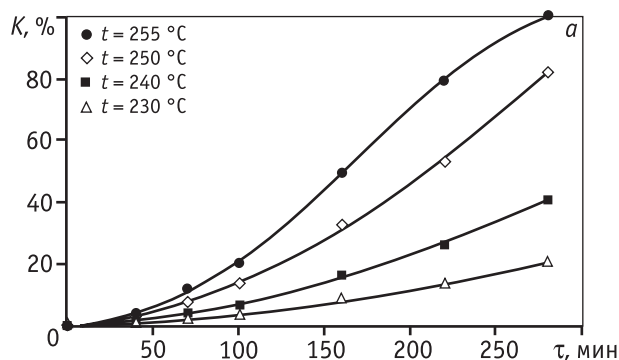


Рис. 5. Зависимость конверсии стеариновой кислоты от времени реакции ГДО на катализаторах 1%-Pd/C (а) и 1%-Pd/СПС (б) при различных температурах

по *n*-гептадекану представлены в табл. 3 и на рис. 6 ($t = 255\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{Me}} = 3,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Из приведенных зависимостей хорошо видно, что увеличение исходной концентрации стеариновой кислоты (C_0) приводит к увеличению продолжительности ГДО, что характерно для многих каталитических процессов. Для обоих катализаторов оптимальной исход-

Таблица 3

Влияние концентрации стеариновой кислоты (C_0) на активность ($W_{\text{прив } 20\%}$) и селективность ГДО по *n*-гептадекану

C_0 , моль/л	$W_{\text{прив } 20\%}$, моль СК/(моль Pd·мин)	Селективность (конверсия), %
1%-Pd/C		
0,05	0,008	98 (100)
0,10	0,011	98 (79)
0,15	0,013	99 (53)
0,20	0,015	99 (40)
1%-Pd/СПС		
0,05	0,010	98 (100)
0,10	0,013	99 (88)
0,15	0,015	99 (59)
0,20	0,017	99 (44)

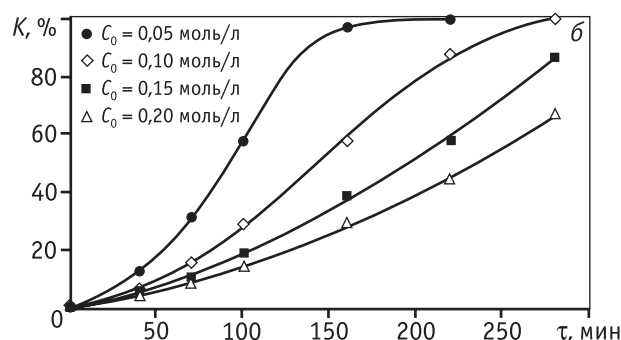
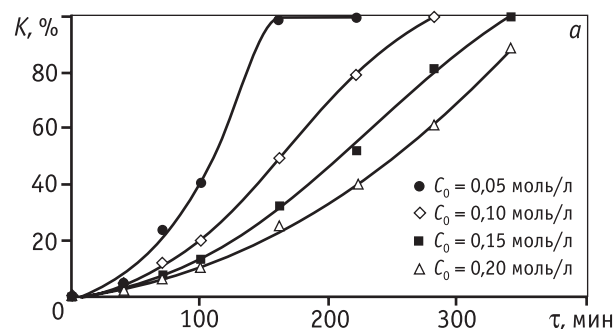


Рис. 6. Зависимость конверсии стеариновой кислоты от времени реакции ГДО для катализаторов 1%-Pd/C (а) и 1%-Pd/СПС (б) при различной концентрации субстрата

ной концентрацией раствора стеариновой кислоты является $C_0 = 0,1$ моль/л, при которой достигается максимальная селективность по целевому продукту реакции при достаточно высокой каталитической активности.

Заключение

Физико-химические исследования синтезированных катализаторов на основе СПС и промышленных катализаторов на основе активированного угля показали, что данные каталитические системы обладают мезопористой структурой со средним размером пор 4,5 нм, а палладий в катализаторах представлен в основном в виде соединения Pd(0).

Сравнение катализаторов на основе СПС и активированного угля выявило, что каталитические системы на основе СПС обладают большей удельной площадью поверхности, а также лучшей термической устойчивостью. Методом ИК-фурье-спектроскопии было доказано, что стеариновая кислота лучше адсорбируется на катализаторах на основе СПС.

Значения кажущейся энергии активации для синтезированного катализатора 1%-Pd/СПС и для промышленного катализатора 1%-Pd/C составляют 90 ± 5 кДж/моль. Однако значение предэкспоненциального множителя уравнения Аррениуса для образца на основе СПС выше на два порядка, что позволяет судить о наличии в нем большего количества активных центров. Увеличение исходной концентрации стеариновой кислоты приводит к увеличению продолжительности ГДО. Для приведенных катализаторов оптимальной исходной концентрацией раствора стеариновой кислоты является 0,1 моль/л, при которой достигается максимальная селективность по целевому продукту реакции — *n*-гептадекану при достаточно высокой каталитической активности.

Процесс ГДО стеариновой кислоты, выбранной в качестве модельного субстрата, протекает с высокой активностью и максимальной селективностью по *n*-гептадекану на каталитической системе 1%-Pd/СПС.

Новые катализаторы на основе полимерной матрицы СПС позволяют повысить эффективность проведения процесса ГДО жирных кислот, а проведенное исследование может служить обоснованием для модификации технологии синтеза Грин-дизеля.

Авторский коллектив выражает благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований (грант 12-08-00024-а) за финансовую поддержку.

Литература

1. Kalnes T.N., Marker T., Shonnard D.R., Koers K.P. // Biofuels technology. 2008. Vol. 4. P. 7—11.
2. Rantanen L., Linnaila R., Aakko P., Harju T. // SAE technical Paper 2005-01-3771. 2005.
3. Kalnes T., Marker T., Shonnard D.R. // International Journal of Chemical Reactor Engineering. 2007. Vol. 5. Article A48. P. 9.
4. Snare M., Kubickova I., Maki-Arvela P., Chichdva D., Eranen K., Murzin D. Yu. // Fuel. 2008. Vol. 87. № 6. P. 933—945.
5. Snare M., Kubickova I., Maki-Arvela P., Eranen K., Murzin D. Yu. // Ind. Eng. Chem. Res. 2006. Vol. 45. № 16.
6. Immer J.G., Kelly M.J., Lamb H.H. // Appl. Catal. A. 2010. № 375. P. 134—139.
7. Morgan T., Grubb D., Santillan-Jimenez E., Crocker M. // Top Catal. 2010. Vol. 53. P. 820—829.
8. Do Ph.T., Chiappero M., Lobban L.L., Resasco D.E. // Catal Lett. 2009. Vol. 130. P. 9—18.
9. Krar M., Kovacs S., Kallo D., Hancsok J. // Bioresource Technology. 2010. Vol. 101. P. 9287—9293.
10. Danuthai T., Peralta M.A., Sooknoi T., Osuwan S., Lobban L.L., Mallinson R.G., Resasco D.E. // 8AIChE Annual Meeting. 2008.
11. Danuthai T., Jongpatiwut S., Rirksomboon T., Osuwan S., Resasco D.E. // Applied Catalysis A: General. 2009. Vol. 361. P. 99—105.
12. Dundich V.O., Khromova S.A., Ermakov D.Yu., Lebedev M.Yu., Novopashina V.M., Sister V.G., Yakimchuk A.I., Yakovlev V.A. // Kinetics and Catalysis. 2010. Vol. 51. № 5. P. 704—709.
13. Быков А.В., Никошвили Л.Ж., Коняева М.Б., Семёнова А.В., Степачева А.А., Сульман Э.М. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2011. Т. 54. № 12. С. 110—111.
14. Сульман М.Г., Матвеева В.Г., Сульман Э.М., Никошвили Л.Ж., Долуда В.Ю., Быков А.В., Демиденко Г.Н. // Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение. 2010. № 16. С. 335—340.
15. Сульман Э.М., Долуда В.Ю., Матвеева В.Г., Сульман М.Г. // Катализ в промышленности. 2007. № 4. С. 55—62.
16. Матвеева В.Г., Валецкий П.М., Сульман М.Г., Бронштейн Л.М., Сидоров А.И., Долуда В.Ю., Гавриленко А.В., Никошвили Л.Ж., Быков А.В., Григорьев М.В., Сульман Э.М. // Катализ в промышленности. 2011. № 3. С. 51—63.
17. Wagner C.D., Riggs W.M., Davis L.E., Moulder J.F., Muilenberg G.E. // Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minn. 1979.