

УДК: 542.97

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ЖИРНЫХ СПИРТОВ ПУТЕМ ПАРЦИАЛЬНОЙ ГИДРОДЕОКСИГЕНАЦИИ БИОДИЗЕЛЯ И ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2014 г. **В.О. Родина**¹,
С.И. Решетников¹,
В.А. Яковлев^{1,2}

¹ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

² Новосибирский государственный университет

Введение

Жирные спирты являются ценными химическими продуктами, которые используются в производстве поверхностно-активных и моющих веществ, синтетических смазочных масел, присадок и средств защиты растений. Жирные спирты применяются в фармацевтике, парфюмерии и косметике. Сфера применения жирных кислот постоянно расширяется, что обуславливает рост их производства [1—4]. Если в 2007 г. мировой спрос на жирные спирты составлял 1,92 млн т, а объем их производства — 2 млн т в год, то к 2012 г. мировое потребление жирных спиртов составило уже 3,35 млн т [5].

Промышленные способы производства высших жирных спиртов делятся на две группы: получение из растительных масел (например, кокосового, пальмового, рапсового и соевого) [6, 7] и получение синтетических спиртов из нефтегазового сырья [2, 6].

В основе получения синтетических жирных спиртов лежит процесс гидроформилирования олефинов в присутствии модифицированного карбонила кобальта [8] (рис. 1). Этим способом получают спирты, содержащие C₁₀—C₁₉. Его существенным недостатком являются многостадийность и высокий расход олефинов.

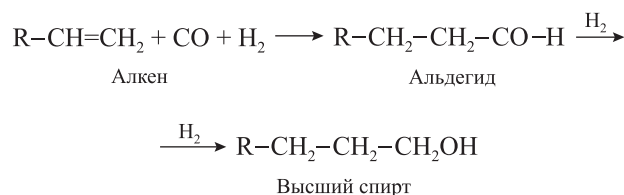


Рис. 1. Реакция гидроформилирования олефинов (оксосинтез)

В последнее время все большее внимание привлекает процесс получения жирных спиртов из триглицеридов жирных кислот и их производных растительного происхождения, чем и обусловлено расположение основных мощностей по производству жирных спиртов в Малайзии, Индонезии и Филиппинах [1, 3, 9, 10]. Данный процесс включает стадию гидролиза триглицеридов до свободных жирных кислот, которые далее подвергаются парциальной гидродеоксигенации (гидрированию) с получением жирных спиртов и алканов. Воски как побочный продукт образуются в результате этерификации спирта с карбоновой кислотой. Для повышения выхода целевых продуктов (жирных спиртов) воски подвергаются дополнительному гидролизу до спирта и кислоты. Кроме того, в качестве исходного сырья для получения жирных спиртов может использоваться биодизель — смесь метиловых эфиров жирных кислот — продукта переэтерификации растительных масел метанолом [11—15]. В процессе селективного гидрирования как эфиров жирных кислот, так и свободных жирных кислот, наблюдается гидрирование непредельных связей C=C, а также возможен гидрокрекинг восков с образованием соответствующих спиртов, как это показано на рис. 2 [11, 16].

Родина В.О. — аспирант, мл. науч. сотрудник Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Тел.: (383) 326-96-55. E-mail: dundich@catalysis.ru

Решетников С.И. — д-р хим. наук, руководитель группы кинетики каталитических процессов того же института. Тел.: (383) 333-16-18. E-mail: reshet@catalysis.ru

Яковлев В.А. — д-р хим. наук, зав. лабораторией каталитических процессов переработки возобновляемого сырья того же института. Тел.: (383) 330-62-54. E-mail: yakovlev@catalysis.ru

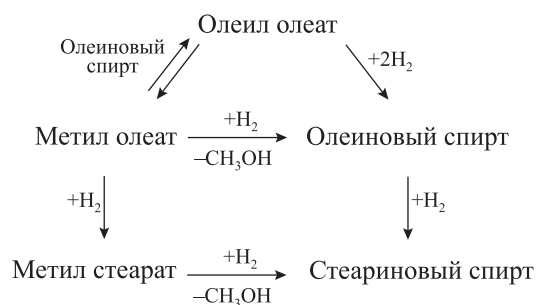


Рис. 2. Схема процесса получения жирных спиртов из триглицеридов растительного происхождения

До последнего времени процесс гидрирования проводился при высоких давлениях и температурах (25–30 МПа, 260–300 °С) с использованием медно-хромового катализатора [6, 17]. Однако этот катализатор обладает таким недостатком, как выщелачивание [18], что приводит к дезактивации катализатора и к загрязнению конечных продуктов соединениями хрома. Кроме того, по активности медно-хромовый катализатор не удовлетворяет современным требованиям. Эти факторы обусловили необходимость поиска новых катализаторов селективного гидрирования для данного процесса.

В работах [19–23] было показано, что селективное восстановление карбонильной группы возможно при более низких давлениях (5–20 МПа) в присутствии катализаторов, в состав которых входят металлы VIII группы (Pt, Ru, Rh). С целью повышения эффективности катализатора активный компонент наносят на носители (Al_2O_3 , TiO_2), а для повышения селективности образования спиртов катализаторы промотируют добавками (Sn, Ge, Fe) [24–29].

Данный процесс является многостадийным и протекает с образованием побочных продуктов: восков и алканов. Поэтому актуальной задачей является оптимизация условий процесса. Настоящая работа посвящена исследованию процесса парциальной гидродеоксигенации (гидрирования) олеиновой кислоты и биодизеля с целью установления основных кинетических закономерностей целевого процесса. Условия процесса были выбраны таким образом, чтобы обеспечить образование в значительных количествах всех наблюдаемых продуктов: спиртов, восков, алканов. Для этого варьировали время реакции, температуру процесса и давление водорода, который брался в избытке по отношению к субстрату. В качестве катализатора была выбрана биметаллическая Ru-Sn система, нанесенная на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [12, 24, 25, 30, 31]. Особенность данной ра-

боты заключается в том, что основные закономерности парциального восстановления жирных оксигенатов определены как для статического, так и для проточного реактора, в то время как основная масса исследований проводится только в статических автоклавах. Основной целью данной работы являлось определение оптимальных условий проведения процесса селективной гидродеоксигенации производных карбоновых кислот в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора для достижения высоких выходов целевых продуктов, а также определение схемы реакции. В дальнейшем эти данные могут быть использованы при разработке промышленного процесса.

1. Экспериментальная часть

1.1. Приготовление катализатора

Катализатор селективного восстановления был приготовлен методом пропитки носителя («СКТБ Катализатор», АОК-63-11 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), $T_{\text{прокаливания}} = 1200\text{ °C}$, $d_{\text{гранул}} = 0,2\div0,8\text{ мм}$) смесью водных растворов солей $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, основываясь на методике, описанной С.С. Narasimhan [15]. С целью восстановления катализатор обрабатывали раствором боргидрида натрия (NaBH_4), после чего сушили и дополнительно восстанавливали в токе водорода при 360 °С непосредственно перед реакцией.

1.2. Исследование характеристик катализатора

Для определения температуры восстановления катализатора использовали метод температурно-программируемого восстановления (ТПВ). Выявлены две температурные области поглощения водорода: основная — 200–300 °С, которая соответствует восстановлению оксида рутения, и слабо выраженная — выше 400 °С, соответствующая восстановлению оксида олова.

Текстурные характеристики образца определяли по результатам низкотемпературной адсорбции азота (метод БЭТ) с использованием автоматизированной волюметрической адсорбционной установки ASAP-2400 (Micromeritics Instrument Corp., Norcross, GA, USA). Полученный Ru-Sn-B/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатор с массовым содержанием (%) 1,2 Ru, 2,1 Sn и 0,4 B имел удельную площадь поверхности $149\text{ м}^2/\text{г}$ и объем пор $0,4\text{ см}^3/\text{г}$.

По окончании реакции катализатор анализировали на содержание коксовых отложений на поверх-

ности. Количество углерода определяли термогравиметрическим методом (ТГА) на приборе DTG-60H фирмы Shimadzu с использованием корундовых тиглей, масса навески образца составляла 10 мг. Анализ проводили в атмосфере воздуха при нагревании от комнатной температуры до 700 °С со скоростью 10 °С/мин.

1.3. Гидродеоксигенация олеиновой кислоты и биодизеля в статическом реакторе

Тестирование катализатора проводили на установке высокого давления фирмы Autoclave Engineers (USA) в закрытом реакторе периодического действия типа EZE-Seal из нержавеющей стали вместимостью 300 мл. Реактор был оборудован механической мешалкой с магнитным приводом, термопарой и датчиком давления, а также автоматической системой контроля скорости перемешивания, температуры и давления внутри реактора. Перед реакцией катализатор (2,2 г фракции 0,05–0,10 мм) активировали *in situ* внутри реактора в восстановительной атмосфере (100 % H₂) при давлении 0,1 МПа в проточном режиме (скорость потока H₂ — 100 см³/мин) и температуре 400 °С в течение 1 ч при отсутствии субстрата. После активации катализатора 20 мл субстрата (олеиновой кислоты или биодизеля) и 30 мл ундекана помещались в реактор при 0,1 МПа и 25 °С (стандартные условия) без доступа кислорода. Затем при комнатной температуре в реактор подавали H₂, доводя давление до 5 или 7 МПа, после чего реактор герметизировали. Далее реактор нагревали до требуемой температуры (300 °С). При достижении температуры реакции 300 °С давление в реакторе возрастало до 8 или 11 МПа. Время начала и окончания реакции соответствовало моменту включения и выключения перемешивания. Продолжительность перемешивания составляла 7 ч, частота вращения мешалки — 2000 об/мин. По мере протекания реакции наблюдалось постепенное снижение давления. По окончании реакции реактор охлаждали вновь до комнатной температуры, после чего проводили анализ жидких продуктов.

1.4. Гидродеоксигенация олеиновой кислоты и биодизеля в проточном реакторе

Кинетические исследования проводили в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора в области температур 250–400 °С при общем давлении 8,0 МПа. Катализатор в количестве 5 мл (фракция 0,2–0,5 мм) разбавляли 2 мл кварцевого

песка той же фракции и загружали в реактор. Расход подаваемых газов (л/ч): H₂ — 20, Ar — 3. Олеиновую кислоту подавали в реактор с заданной скоростью. На выходе из реактора продукты конденсировались в термостатированной при 80 °С ловушке.

1.5. Анализ продуктов реакции

Продукты реакции анализировали методом газовой хроматографии (ГХ) на хроматографе «Хромос GX-1000» с капиллярной колонкой Zebron ZB-5 Inferno (стационарная фаза 5 % фенил — 95 % диметилполисилоксан). Дополнительно продукты жидкой фазы анализировали методом ЯМР на ядрах ¹H и ¹³C. ЯМР-спектры были записаны на спектрометре Bruker Avance 400 на частотах 400,13 МГц (¹H) и 100,61 МГц (¹³C).

В ходе анализа продуктов гидродеоксигенации олеиновой кислоты методом ЯМР на ядрах ¹H и ¹³C и ГХ были определены следующие типы соединений: жирные спирты RCH₂OH, воски RCOOR, нормальные алканы (в основном C₁₇H₃₆), свободные жирные кислоты и другие кислородсодержащие соединения (альдегиды RC(O)H и кетоны RC(O)R).

Полный анализ компонентов реакции гидродеоксигенации олеиновой кислоты только методом ГХ невозможен из-за высокой температуры кипения жирных спиртов и восков, входящих в состав жидкой пробы (выше 350 °С). Хотя метод ЯМР на ядрах ¹H и ¹³C не позволяет корректно идентифицировать длину углеводородной цепи алканов или кислородсодержащих продуктов, с его помощью можно количественно определить компоненты по типам функциональных групп, в соответствии с которыми получаемые вещества целесообразно объединить в четыре группы: жирные спирты, высокомолекулярные воски, нормальные алканы и свободные жирные кислоты.

2. Результаты и обсуждение

2.1. Исследование продуктов селективной гидродеоксигенации биодизеля и олеиновой кислоты в статическом реакторе

Для исследования основных закономерностей процесса селективной гидродеоксигенации жирных кислот и их производных был выбран катализатор Ru-Sn-B/γ-Al₂O₃ (Ru — 1,4 мас.%, Sn — 3 мас.%). Согласно литературным данным [8, 12, 24, 25, 28–31], этот катализатор наиболее эффективен в реакции селективной гидродеоксигенации производных

жирных кислот до соответствующих спиртов в статическом реакторе: в присутствии данного катализатора при соотношении H_2 /субстрат, равном 1,5, селективность образования жирных спиртов достигала 28 % при давлении водорода 8 МПа и температуре 270 °С [8].

Поскольку в настоящей работе основной задачей было исследование реакции селективной гидродеоксигенации с определением схемы реакции и оценкой значений кинетических параметров всех основных реакций, то для корректного определения констант образования алканов водород был взят в избытке к субстрату (соотношение H_2 /субстрат составляло 8). Для выявления особенностей протекания процесса селективной гидродеоксигенации биодизеля и олеиновой кислоты целевая реакция проводилась в статическом реакторе. Состав жидких проб на выходе из реакции, полученных при давлениях водорода 8,0 и 11,0 МПа, представлены в табл. 1. Видно, что в реакции селективной гидродеоксигенации олеиновой кислоты при температуре 300 °С конверсия исходного реагента значительно выше, чем в случае биодизеля. При этом выход спиртов при использовании олеиновой кислоты в качестве субстрата составляет 39 %, а выход спиртов из биодизеля при тех же условиях не превышает 5 %.

В обеих реакциях одним из видов продуктов являются воски, которые образуются в результате реакции этерификации жирных кислот и спиртов либо напрямую из кислоты или метилового эфира. В данном процессе воски относятся к целевым продуктам, поскольку при последующем гидролизе воск можно превратить обратно в соответствующие

кислоту и спирт. В реакции селективной гидродеоксигенации олеиновой кислоты выход восков достигает 38 %, что значительно больше, чем в случае биодизеля (не более 10 %).

На основании анализа основных продуктов реакции была предложена упрощенная схема процесса селективной гидродеоксигенации жирных кислот и их производных (рис. 3).

Хотя при анализе продуктов методом ЯМР не определялась зависимость общего количества непредельных $C=C$ связей от условий процесса, из литературных данных [23, 32, 33] и общих соображений следует предположить гидрирование двойных связей на первой стадии. Далее сложнэфирная и карбоксильная группы восстанавливаются до спиртовой. Воски образуются в результате этерификации образовавшихся жирных спиртов с непрореагировавшими жирными кислотами. Образование алканов является следствием дальнейшего восстановления спиртов, восков.

Для исследования особенностей реакции селективной гидродеоксигенации в проточном реакторе в качестве субстрата была выбрана олеиновая кислота, поскольку она позволяет получать сопоставимые выходы основных продуктов в области изучаемых реакционных условий.

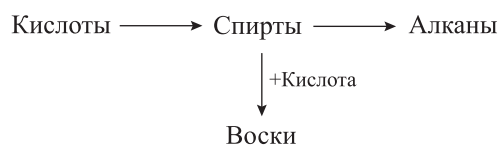


Рис. 3. Схема процесса селективной гидродеоксигенации олеиновой кислоты и метилового эфира олеиновой кислоты

Таблица 1

Содержание компонентов жидкой пробы (мас.%) на выходе из реактора в реакции селективной гидродеоксигенации в присутствии $Ru-Sn-B/Al_2O_3$ ($Ru : Sn = 1 : 2$) катализатора при температуре 300 °С, времени реакции 7 ч и давлении водорода 8 и 11 МПа

Компоненты жидкой пробы	Гидродеоксигенация олеиновой кислоты при давлениях H_2 , МПа		Гидродеоксигенация эфиров жирных кислот при давлениях H_2 , МПа	
	8	11	8	11
Метилловые эфиры (биодизель)	–	–	29	25
Кислоты ($C_{18}H_{34}O_2$, $C_{18}H_{36}O_2$)	2	9	19	18
Спирты ($C_{18}H_{34}O$, $C_{18}H_{36}O$)	21	39	5	2
Алканы	49	14	43	48
Воски ($R_1-COO-R_2$)	28	38	9	7

2.2. Исследование селективной гидродеоксигенации олеиновой кислоты в проточном реакторе

С целью исследования и оптимизации процесса селективной гидродеоксигенации олеиновой кислоты до соответствующих спиртов в проточном реакторе проведена серия экспериментов с варьированием температуры и давления. Использовался пропиточный $\text{Ru-Sn-B/Al}_2\text{O}_3$ катализатор с соотношением $\text{Ru} : \text{Sn} = 1 : 2$. Данное соотношение было выбрано, исходя из результатов работ [12, 15, 34], согласно которым при таком соотношении металлов в активном компоненте наблюдался максимальный выход спиртов в статическом реакторе, селективность образования спиртов достигала 95 % при давлении водорода 5,6 МПа и 250 °С и времени реакции 17 ч.

Эксперименты по исследованию зависимости выходов основных продуктов от температуры проводились при времени контакта 1,67 ч (отношение объемной скорости подачи реагента к объему катализатора $\text{LHSV} = 0,6 \text{ ч}^{-1}$) и давлении водорода 7 МПа. На рис. 4 представлена температурная зависимость конверсии олеиновой кислоты и селективности образования основных продуктов ее гидродеоксигенации. Видно, что конверсия олеиновой кислоты закономерно увеличивается с ростом температуры. Следует отметить, что с ростом температуры гидрообработки олеиновой кислоты увеличивается селективность образования алканов как конечных продуктов гидрирования и соответственно падает селективность образования восков и жирных спиртов. Учитывая, что воски также являются целевым продуктом селективного гидрирования, следует предположить, что для проведения данной реакции оптимальным является температурный диапазон 280–330 °С.

На рис. 5 представлена зависимость конверсии олеиновой кислоты и выхода основных продуктов реакции от давления водорода при $\text{LHSV} = 0,6 \text{ ч}^{-1}$ и 300 °С в присутствии катализатора $\text{Ru-Sn-B/Al}_2\text{O}_3$. Как видно, конверсия олеиновой кислоты с ростом давления водорода закономерно растет. Выход жирных спиртов с повышением давления водорода увеличивается, в то время как выход восков уменьшается, по-видимому, за счет увеличения вклада реакции их гидрокрекинга, что в свою очередь приводит к увеличению выхода алканов. Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что для селективного получения спиртов и восков опти-

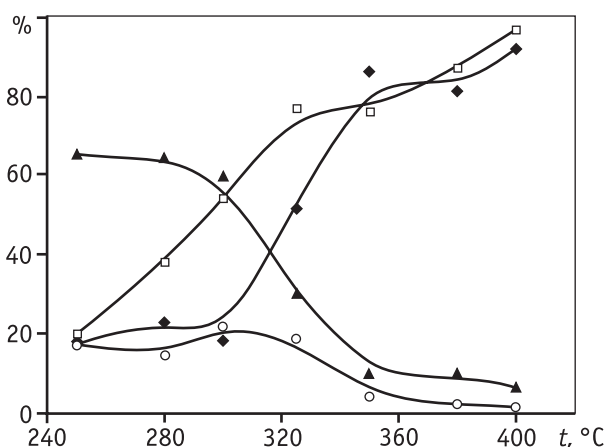


Рис. 4. Зависимость конверсии олеиновой кислоты (□) и селективностей образования основных продуктов реакции от температуры: ○ – спирты, ▲ – воски, ◆ – алканы. $\text{Ru-Sn-B/Al}_2\text{O}_3$ катализатор, $\text{LHSV} = 0,6 \text{ ч}^{-1}$, $P_{\text{H}_2} = 7 \text{ МПа}$

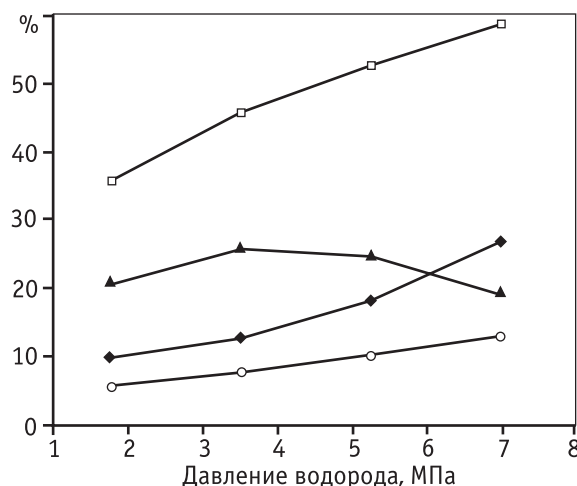


Рис. 5. Зависимость конверсии олеиновой кислоты (□) и выхода основных продуктов реакции от давления водорода: ○ – спирты; ▲ – воски; ◆ – алканы. $\text{Ru-Sn-B/Al}_2\text{O}_3$ катализатор, $\text{LHSV} = 0,6 \text{ ч}^{-1}$, $t = 300 ^\circ\text{C}$

мальное давление водорода соответствует диапазону 3,5–5,3 МПа.

2.3. Изучение кинетики гидродеоксигенации олеиновой кислоты

Для оценки скоростей стадий процесса гидродеоксигенации олеиновой кислоты в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора были изучены зависимости конверсии олеиновой кислоты от времени контакта и зависимости селективностей по группам продуктов гидродеоксигенации олеиновой кислоты от конверсии при температуре 300 °С (рис. 6, 7).

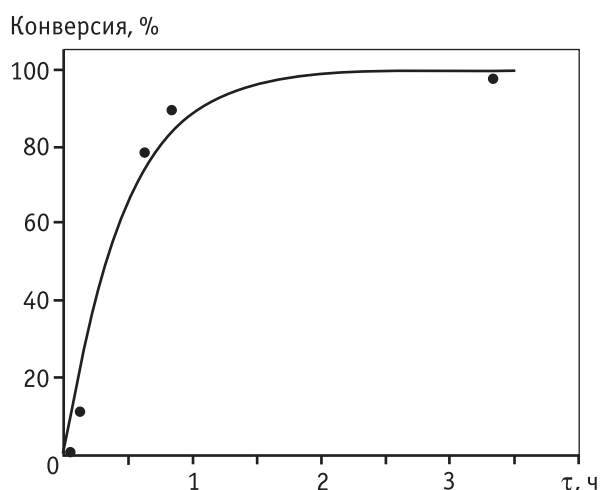


Рис. 6. Зависимость конверсии олеиновой кислоты от времени контакта при $t = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 7\text{ МПа}$ в присутствии $\text{Ru-Sn-B/Al}_2\text{O}_3$ катализатора (точки — эксперимент, линии — результат моделирования, модель приведена ниже)

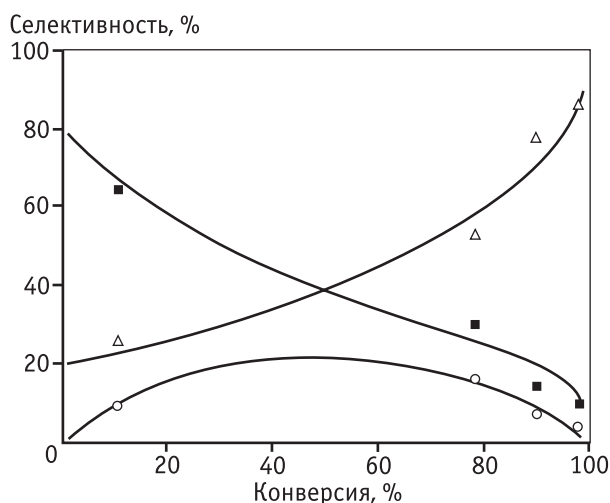


Рис. 7. Зависимость селективности образования продуктов гидродеоксигенации олеиновой кислоты от конверсии: ■ — спирты; ○ — воски; △ — алканы. $\text{Ru-Sn-B/Al}_2\text{O}_3$ катализатор, $t = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 7\text{ МПа}$. Точки — эксперимент, линии — результат моделирования

Видно, что при малых конверсиях олеиновой кислоты (менее 20 %) продуктами являются как жирные спирты, так и алканы, что свидетельствует о том, что при данных условиях ($t = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 7\text{ МПа}$) помимо образования жирных кислот протекает прямая гидродеоксигенация олеиновой кислоты в алканы. С увеличением конверсии примерно до 80 % (при увеличении времени контакта от 0,05 до 0,6 ч) селективность образования спиртов снижается, а высокомолекулярных восков и алканов —

растет. При увеличении времени контакта до 3,3 ч конверсия достигает 98 %, при этом селективность образования спиртов резко уменьшается от 30 до 10 %, снижается и селективность образования высокомолекулярных восков (до 4 %), а алканов, напротив, резко возрастает (от 50 до 86 %). Это может быть обусловлено тем, что при данных условиях ($\tau > 0,6\text{ ч}$, $t = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 7\text{ МПа}$) не только жирные спирты подвергаются гидродеоксигенации с образованием алканов, но и образующиеся высокомолекулярные воски.

На основании полученных закономерностей была предложена кинетическая схема процесса (рис. 8), которая дополнительно к схеме на рис. 4 включает стадию прямой гидродеоксигенации кислоты до *n*-алканов и стадию гидрокрекинга восков до алканов. Наличие данных стадий было подтверждено результатами математического моделирования.

Прямое получение алканов из карбоновой кислоты осуществляется через реакцию декарбоксилирования с уменьшением длины образующегося *n*-алкана на один атом углерода (гептадекан $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$), что подтверждает приведенная на рис. 9. зависимость соотношения алканов $\text{C}_{17}/\text{C}_{18}$ от конверсии при вариации температуры, давления водорода и времени контакта.

Как видно из рис. 9, изменение давления водорода от 1,75 до 7,0 МПа и температуры от 250 до 400 $^{\circ}\text{C}$ практически не влияет на селективность образования гептадекана и октадекана. Однако при увеличении времени контакта доля легких углеводородов, включая гептадекан, существенно увеличивается относительно $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$, который образуется в результате последовательного восстановления олеиновой кислоты. Согласно схеме (см. рис. 8), углеводороды ряда $\text{C}_{<18}$ могут образовываться в результате стадий 4 и 5. Кроме того, реализуется стадия гидрокрекинга образующихся алканов до

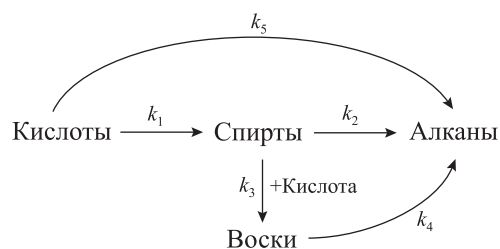


Рис. 8. Кинетическая схема процесса гидродеоксигенации олеиновой кислоты при $t = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 7\text{ МПа}$ в присутствии $\text{Ru-Sn-B/Al}_2\text{O}_3$ катализатора

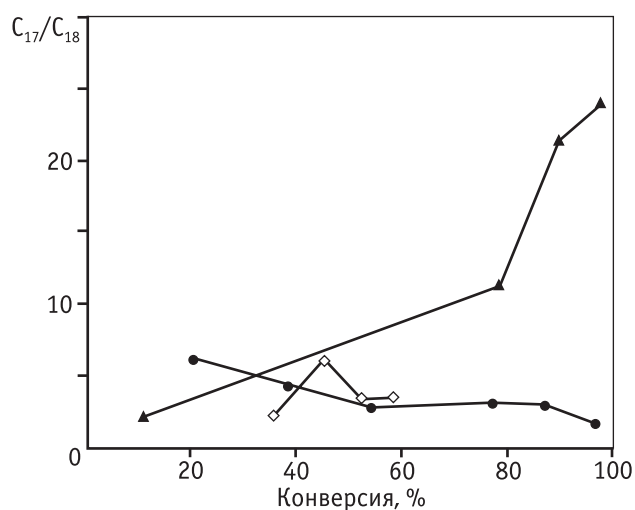


Рис. 9. Зависимость соотношения алканов C_{17}/C_{18} от конверсии олеиновой кислоты при изменении: температуры от 250 до 400 °C (●), давления H_2 от 1,75 до 7 МПа (◇) и времени контакта от 0,13 до 3,3 ч (▲) в присутствии Ru-Sn-B/ Al_2O_3 катализатора

более легких углеводородов ($C_{<17}$). Однако данная стадия не приводится на схеме и не описывается предлагаемой моделью.

Поскольку реакция протекает в том числе и при больших конверсиях исходного реагента, то для оценки кинетических констант была принята модель полного вытеснения, учитывающая изменение мольного состава реакционной смеси [35]:

$$\begin{cases} \frac{dC_i}{d\tau} = \frac{F_i - C_i \sum F_i}{U} \\ \frac{dU}{d\tau} = \sum F_i \\ F_i = \sum_n v_{ni} r_n \end{cases}$$

Граничные условия: $l = 0$: $C_i = C_i^0$, $U = 1$, где r_n — скорость n -й реакции, записанная согласно закону действующих масс по органическим реагентам, 1/с; F_i — скорость расходования i -го компонента, 1/с; C_i — мольная доля i -го вещества; τ — время контакта, с; v_{ni} — стехиометрический коэффициент i -го вещества в n -й реакции; U — отношение текущего мольного потока к входному.

На основании приведенной выше модели и схемы гидродеоксигенации олеиновой кислоты (см. рис. 8) были описаны зависимости изменения конверсии реагента от времени контакта (см. рис. 6) и изменения селективности реагентов от конверсии

Таблица 2

Значения констант скоростей стадий схемы гидродеоксигенации олеиновой кислоты при $t = 300$ °C, $P_{H_2} = 7$ МПа

$k_1, \text{ч}^{-1}$	$k_2, \text{ч}^{-1}$	$k_3, \text{л} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	$k_4, \text{ч}^{-1}$	$k_5, \text{ч}^{-1}$
1,76	1,1	6,16	3,52	0,44

олеиновой кислоты (см. рис. 7). Рассчитанные константы скоростей стадий схемы превращения, представленной на рис. 8, приведены в табл. 2.

В целом наблюдается корректное описание полученных экспериментальных данных предложенной кинетической моделью. Таким образом, оценка основных маршрутов гидродеоксигенации олеиновой кислоты позволила количественно подтвердить предложенную схему реакции и наличие дополнительных маршрутов гидропревращения жирных кислот, включая их прямую гидродеоксигенацию до нормальных алканов и стадию гидрокрекинга восков до алканов.

Заключение

В результате исследования процесса гидродеоксигенации олеиновой кислоты и метиловых эфиров жирных кислот показано, что при значительном избытке водорода к субстрату ($H_2/\text{субстрат} = 8$) выход алканов достигает 49 %; для получения максимального выхода спиртов и восков в качестве исходного субстрата следует использовать олеиновую кислоту, а не метиловые эфиры жирных кислот. Изучение параметров процесса в проточном реакторе при различных условиях реакции показало, что для получения спиртов и восков оптимальными являются температуры 280–330 °C и давление водорода 3,5–5,3 МПа. Одна из особенностей процесса гидродеоксигенации олеиновой кислоты в проточном реакторе состоит в наличии дополнительных маршрутов гидропревращения жирных кислот, включая их прямую гидродеоксигенацию до нормальных алканов и стадию гидрокрекинга восков до алканов. Этот факт получил подтверждение при математическом моделировании процесса; в рамках модели определены константы скоростей основных стадий процесса. Используемая модель достаточно хорошо описывает экспериментальные данные и может быть использована для оценки распределения продуктов при вариации времен контакта.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках выполнения государственного контракта № 14.516.11.0069 Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы».

Литература

1. Noweck K., Grafahrend W. // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry / Ed. - Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
2. Z, D.P. All about fatty alcohols // 2000.
3. OUTLOOK '13: Asian fatty alcohol players cautious on a few start-ups // 2013.
4. Lurgi Supplies Technology for Fatty Alcohol Plant in Saudi Arabia // 2010.
5. Мировой рынок природных жирных спиртов // Евразийский химический рынок. 2009. Т. 51. № 3. С. 50–60.
6. Kreutzer U. // Journal of the American Oil Chemists' Society. 1984. Vol. 61. № 2. P. 343–348.
7. Voeste T., Buchold H. // Journal of the American Oil Chemists' Society. 1984. Vol. 61. № 2. P. 350–352.
8. Reuben B., Wittcoff H. // Journal of Chemical Education. 1988. Vol. 65. № 7. P. 605.
9. Matsushashi H., Miyazaki H., Kawamura Y., Nakamura H., Arata K. // Chemistry of Materials. 2001. Vol. 13. № 9. P. 3038–3042.
10. D., G. Oleochemicals: Fatty alcohol prices climbs on good demand. 2010.
11. De Oliveira K., Pouilloux Y., Barrault J. // Journal of Catalysis. 2001. Vol. 204. № 1. P. 230–237.
12. Pouilloux Y., Piccirilli A., Barrault J. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 1996. Vol. 108. № 3. P. 161–166.
13. Miyake T., Makino T., Taniguchi S.-I., Watanuki H., Niki T., Shimizu S., Kojima Y., Sano M. // Applied Catalysis A: General. 2009. Vol. 364. № 1–2. P. 108–112.
14. Toba M., Tanaka S.-I., Niwa S.-I., Mizukami F., Koppány, Z., Guzzi L., Cheah K.-Y., Tang T.-S. S. // Applied Catalysis A: General. 1999. Vol. 189. № 2. P. 243–250.
15. Narasimhan C.S., Deshpande V.M., Ramnarayan K. // Applied Catalysis. 1989. Vol. 48. № 1. P. L1–L6.
16. Pouilloux Y., Autin F., Piccirilli A., Guimon C., Barrault J. // Applied Catalysis A: General. 1998. Vol. 169. № 1. P. 65–75.
17. Turek T., Trimm D.L., Cant N.W. // Catalysis Reviews. 1994. Vol. 36. № 4. P. 645–683.
18. Tahara K., Nagahara E., Itoi Y., Nishiyama S., Tsuruya S., Masai M. // Applied Catalysis A: General. 1997. Vol. 154. № 1–2. P. 75–86.
19. Eckstrom H.C. // Journal of Chemical Education. 1963. Vol. 40. № 2. P. A146.
20. Satagopan V., Chandalia S.B. // Journal of Chemical Technology & Biotechnology. 1994. Vol. 59. № 3. P. 257–263.
21. Satagopan V., Chandalia S.B. // Journal of Chemical Technology & Biotechnology. 1994. Vol. 60. № 1. P. 17–21.
22. Kašpar J., Graziani M., Escobar G.P., Trovarelli A. // Journal of Molecular Catalysis. 1992. Vol. 72. № 2. P. 243–251.
23. Mendes M.J., Santos O.A.A., Jordro E., Silva A.M. // Applied Catalysis A: General. 2001. Vol. 217. № 1–2. P. 253–262.
24. Kluson P., Cervený L. // Applied Catalysis A: General. 1995. Vol. 128. № 1. P. 13–31.
25. Kluson P., Cervený L. // Chemické Listy. 1997. Vol. 91. P. 100–104.
26. Neri G., Donato A., Milone C., Mercadante L., Visco A.M. // Journal of Chemical Technology & Biotechnology. 1994. Vol. 60. № 1. P. 83–88.
27. Coloma F., Sepúlveda-Escribano A., Fierro J.L.G., Rodríguez-Reinoso F. // Applied Catalysis A: General. 1996. Vol. 136. № 2. P. 231–248.
28. Coq B., Kumbhar P.S., Moreau C., Moreau P., Warawdekar M.G. // Journal of Molecular Catalysis. 1993. Vol. 85. № 2. P. 215–228.
29. Tahara K., Tsuji H., Kimura H., Okazaki T., Itoi Y., Nishiyama S., Tsuruya S., Masai M. // Catalysis Today. 1996. Vol. 28. № 3. P. 267–272.
30. Deshpande V.M., Ramnarayan K., Narasimhan C.S. // Journal of Catalysis. 1990. Vol. 121. № 1. P. 174–182.
31. Echeverri D.A., Marín J.M., Restrepo G.M., Rios L.A. // Applied Catalysis A: General. 2009. Vol. 366. № 2. P. 342–347.
32. Nitta Y., Ueno K., Imanaka T. // Applied Catalysis. 1989. Vol. 56. № 1. P. 9–22.
33. Gallezot P., Richard D. // Catalysis Reviews-science and Engineering. 1998. Vol. 40. № 1–2. P. 81–126.
34. Cheah K.Y., Tang T.S., Mizukami F., Niwa S.-I., Toba M., Choo Y.M. // Journal of the American Oil Chemists' Society. 1992. Vol. 69. № 5. P. 410–416.
35. Решетников С.И., Парфенова Л.С., Шеплев В.С., Рыжак И.А., Машкин В.Ю., Покровская С.А., Ионе К.Г. // Теоретические основы химической технологии. 1987. Т. 21. № 5. С. 629–635.