

УДК 542.97 544.43 544.47
661.741 662.741

© 2012 г. **А.С. Беренблум,**
Т.А. Подоппелова,
Р.С. Шамсиев, Е.А. Кацман,
В.Я. Данюшевский, В.Р. Флид

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ И ЖИРОВ

Московский государственный университет тонких химических
технологий имени М.В. Ломоносова (МИТХТ)

Введение

Существуют несколько важных обстоятельств, объясняющих неослабевающий интерес промышленности и науки к получению дизельных топлив из возобновляемого сырья. Во-первых, несмотря на ожидаемую новую волну финансового кризиса и низкие темпы роста промышленности в ведущих странах мира, цена на нефть остается достаточно высокой [1]. Во-вторых, катастрофы последних лет, связанные с разливом нефти в Мексиканском заливе и авариями на ядерных электростанциях в Японии, вынуждают к поиску новых способов получения энергии взамен традиционных. В-третьих, имеющиеся данные по применению альтернативных топлив, например биодизеля, показывают их преимущества по сравнению с нефтяными, особенно по величине цетанового числа [2].

Несмотря на ощутимое влияние последствий мирового финансового кризиса, который привел к сокращению инвестиций и сворачиванию ряда крупных национальных программ по биотопливу, эта отрасль продолжает развиваться, а в отдельных регионах демонстрирует уверенный рост [3].

Перспективность биоэнергетики стимулирует создание новых технологий получения топлив из возобновляемого сырья, разработку эффективных

катализаторов для них и исследование химизма процессов, лежащих в основе их получения. Уже разработаны различные схемы переработки возобновляемого сырья в моторные топлива.

В настоящем обзоре рассмотрено состояние исследований и промышленных достижений в области каталитических методов получения моторных топлив (прежде всего дизельного и авиационного керосина) с использованием в качестве сырья растительных масел и жиров, а также намечены перспективы дальнейшего развития этого направления.

Биодизель 1-го и 2-го поколений

Промышленное получение биодизеля осуществляется в основном путем переработки триглицеридов (ТГР), являющихся основой масел и жиров, 2 способами: а) переэтерификацией с получением метиловых (этиловых) эфиров жирных кислот (биодизель 1-го поколения); б) гидродеоксигенацией с получением биодизеля углеводородного состава (биодизель 2-го поколения).

В 80—90-е годы прошлого века были опубликованы статьи и патенты по переэтерификации ТГР жирных кислот в их метиловые или этиловые эфиры при температуре 30—70 °С в присутствии гомогенных и гетерогенных катализаторов [4, 5]. Была создана промышленная технология получения биодизеля 1-го поколения (метиловые или этиловые эфиры карбоновых кислот C_{16} — C_{18}) из рапсового масла (84 % общего объема перерабатываемых масел) либо подсолнечного (13 %), соевого (2 %) и других масел (1 %) [6].

За период 1998—2010 гг. промышленное производство биодизеля в Европе выросло до 9,5 млн т/год [7], включая 990 тыс. т биодизеля 2-го поколения [8].

Беренблум А.С. – д-р хим. наук, проф. Тел.: (495) 936-89-13.
E-mail: ayb@go.ru

Подоппелова Т.А. – аспирантка. Тел.: (495) 936-89-13.
E-mail: podopl@gmail.com

Шамсиев Р.С. – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник. Тел. тот же.
E-mail: shamsiev.r@gmail.com

Кацман Е.А. – д-р хим. наук, проф. Тел. тот же. E-mail: kataliz@aha.ru

Данюшевский В.Я. – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник. Тел. тот же.
E-mail: kataliz@aha.ru

Флид В.Р. – д-р хим. наук, проф. Тел.: (495) 434-81-41.
E-mail: vitality-flid@yandex.ru

Всего в ЕС насчитывается 254 завода по производству биодизеля с общей мощностью 22,1 млн т [7]. В США в 2010 г. произведено 0,9 млн т биодизеля 1-го поколения, максимум производства был достигнут в 2008 г. и составил 2 млн т [9].

Опыт эксплуатации биодизеля 1-го поколения выявил его недостатки по сравнению с нефтяным дизельным топливом: относительно низкая калорийность (38 против 43 МДж на 1 кг), пологая кривая разгона, усиленное смолообразование, набухание резинотехнических деталей топливной системы двигателя. В настоящее время в Европе для его производства используют около 3 млн га пахотных земель [7]. Этот факт, а также применение пищевых масел в качестве сырья для получения топлив вызвало серьезные опасения относительно возможного дефицита продуктов питания. Выход из этой ситуации лежит в замене пищевого сырья на непищевое и в разработке методов получения биодизеля углеводородного состава вместо эфирного.

Непищевое сырье для получения биотоплив

К наиболее перспективным видам непищевого сырья следует отнести водоросли. Они характеризуются высоким содержанием масла (до 80 % от сухой массы) [10], способны наращивать биомассу намного быстрее, чем любые наземные растения. Для покрытия мировой потребности в дизельном топливе за счет водорослей потребуется лишь 2,5 % суши Земли, в том числе не задействованной в сельскохозяйственном обороте, тогда как при использовании в качестве сырья пищевого рапсового масла — 207 %, причем пахотной [11].

В обзоре [12] обобщены данные таких зарубежных компаний, как «Chevron», «Shell», «Green Star Products» («GSPI»), «HR Biopetroleum» и др. по исследованиям и пилотным испытаниям различных видов водорослей, содержащих максимальный процент масел, методам их культивирования.

Результаты испытаний по производству топлива из водорослей, проведенные на демонстрационном заводе в Монтане [13] показали, что водоросли можно получать как в открытых водоемах, в том числе в природной среде, так и в специальных биореакторах. Компания «GSPI» разработала гибридную систему выращивания водорослей в прудах — Hybrid Algae Production System, а также в малых биореакторах, расположенных вблизи электростанций, с

использованием сбросного тепла ТЭЦ [13]. Компания «BioKing» приступила к серийному производству запатентованных биореакторов для разведения быстрорастущих водорослей с высоким содержанием масла. В Германии (г. Клотце) создан фотобиореактор объемом 700 м³, представляющий собой 500 км труб [11].

Состав выделяемого из водорослей масла (длина радикалов в молекуле ТГР) связан с применяемым биологическим штаммом, условиями его выращивания и природой культуральной среды. Используя это, можно выращивать сырье для различных видов топлив (бензин, керосин, дизельное топливо) [12]. Однако для массового использования масла водорослей в качестве сырья для получения топлив необходимо решить по крайней мере 2 проблемы. Первая — повышение производительности водорослей по маслу и снижение затрат на их воспроизводство, вторая — уменьшение энергопотребления и упрощение процесса выделения масел из водорослей, что является одной из самых дорогостоящих стадий [14]. Обе проблемы можно решить, используя генномодифицированные водоросли [15].

Другим источником сырья для производства топлив являются растения, не используемые или ограниченно используемые в качестве продуктов питания, такие как Рыжик (*Camelina sativa*), Эрука посевная (*Eruca sativa* Mill), Ятрофа (*Jatropha*) и некоторые другие. Они характеризуются относительно большим содержанием масла, высокой урожайностью, неприхотливостью и не требуют специальных пахотных земель для их выращивания.

Еще один источник растительного сырья — продукты массовой переработки древесины, и, прежде всего, так называемое талловое масло, являющееся третьей по объему после лигнина и гемицеллюлозы фракцией, выделяемой из древесины. После отделения от этого масла канифоли получают жирные кислоты таллового масла (так называемые TOFA), содержащие в основном олеиновую кислоту.

И, наконец, важным непищевым сырьем для получения биодизеля являются жиры, не пригодные для использования в пищу (отработанные жиры и масла из ресторанов, кафе и т.д.), так называемые «yellow grease». По некоторым оценкам, на каждого жителя крупного города приходится около 4 кг/год таких отходов [16]. Еще большее количество жировых отходов можно выделить из сточных вод больших городов («brown grease»). Их количество составляет около 6 кг/год на каждого жителя [16]. Другим

источником непищевого жира могут быть так называемые топленые жиры, являющиеся отходами переработки мяса и костей животных и рыб.

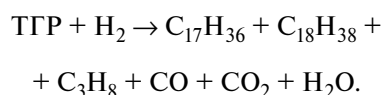
Выпускаемые в настоящее время биодизели базируются преимущественно на использовании в качестве сырья растительных масел, включая масла водорослей, а также отработанных жарочных масел и животных жиров [7].

Различные виды непищевых масел и жиров имеют достаточно близкий состав [12, 17]. Наибольшее отличие наблюдается для топленого жира, который характеризуется высокой насыщенностью. Непищевые жиры, в отличие от пищевых, часто являются более насыщенными и, в силу этого, для получения из них топлив потребуют меньшего количества водорода. По этому показателю они также более перспективны, чем пищевые. Кроме того, непищевые жиры, и особенно «brown grease», содержат много свободных кислот, что может быть полезным для получения современного биодизеля.

Таким образом, существует довольно большой объем и широкий ассортимент непищевого сырья, которое можно использовать для производства биотоплив. Кроме того, имеются серьезные достижения по созданию каталитических технологий производства биотоплив углеводородного состава.

Получение биодизеля 2-го поколения путем гидродеоксигенации ТГР

Основным способом промышленного получения биодизеля 2-го поколения из масел и жиров является их гидродеоксигенация, протекающая по следующей схеме:



В зависимости от природы катализатора (никель/кобальт-молибденовые, палладиевые и др.) и условий процесса получают различные соотношения углеводородов C_{17} и C_{18} , а также CO и CO_2 [18, 19]. В инертной атмосфере ТГР каталитически разлагаются на соответствующие алкены/алканы и CO/CO_2 [5, 20].

Современные взгляды на кинетику и механизм гидродеоксигенации изложены в работах [18, 21], информация о катализаторах дана в обзоре [5].

Как уже отмечалось, преимущество процесса гидродеоксигенации ТГР, продуктом которого явля-

ется НВО (Hydrogenated vegetable oil), состоит в том, что он относительно легко реализуется в промышленности, так как технология его аналогична гидроочистке нефтяного дизельного топлива, и используются катализаторы гидроочистки [5, 18, 21, 22]. По технологии NExBTL реализованы процессы по производству биодизеля из возобновляемого сырья на двух заводах в Финляндии общей мощностью 190 тыс. т/год, в Сингапуре — мощностью 800 тыс. т/год и в Роттердаме (Нидерланды) мощностью 800 тыс. т/год [8]. Фирмами «UOP» (США) и «ENI» (Италия) предложен к внедрению подобный процесс Ecofining [2], на основе которого, по сообщению «UOP», создан биодизель Honeywell Green Diesel, превосходящий нефтяной [23].

Очевидные успехи достигнуты в производстве и применении авиационного керосина из возобновляемого сырья гидродеоксигенацией масел и жиров. «KLM Royal Dutch» стала первой в мире авиакомпанией, которая осуществляет регулярный рейс на биокеросине из Амстердама до Парижа. Топливо на 50 % состоит из обычного керосина и на 50 % — из продуктов переработки масла. Это уже третья авиалиния, получающая такое топливо от фирмы «SkyNRG» [24]. Авиационный керосин марки Green Jet Fuel™, получаемый по технологии процесса Honeywell UOP, сейчас используется на регулярном рейсе компании «Aeroméxico» из Мехико Сити в Коста-Рику. В ассортиментный ряд компании входят несколько видов биотоплива на основе Рыжика, Ятрофы (семейство молочайных) и водорослей [25]. Биокеросин апробирован на самолетах с форсированными турбинами военной авиации США.

По данным [26], наиболее перспективными с экономической и экологической точек зрения являются биотоплива, полученные с использованием отработанных масел, топленых жиров и продуктов переработки древесины. Для массового производства биотоплив необходимо привлекать и другие виды непищевого сырья.

К недостаткам промышленных процессов гидродеоксигенации следует отнести высокий расход водорода (15 молей H_2 на молекулу ТГР) и превращение ценного глицерина в пропан, стоимость которого относительно невысока.

Деоксигенация ТГР и жирных кислот

Альтернативой процессу получения НВО может быть деоксигенация (декарбонилирование/декар-

бокислирование) кислот, получаемых гидратацией ТГР. Этот процесс включает в себя гидратацию ТГР до кислот и деоксигенацию их до углеводородов дизельного состава [12]. Вторая стадия процесса проводится при небольшом расходе водорода для гидрирования двойных связей в ненасыщенных кислотах и углеводородах, частично образующихся при гидролизе ТГР и при их декарбонилировании, а также для увеличения срока службы катализатора.

При деоксигенации расход водорода гораздо меньше, чем при гидродеоксигенации. Образование оксидов углерода при получении углеводородного топлива приводит к потере одного атома углерода из молекулы жирной кислоты, однако эффект от экономии дорогого и часто дефицитного водорода по сравнению с гидродеоксигенацией существенно перекрывает убыток от этой потери [18]. Кроме того, сохранение молекулы глицерина делает процесс экономически более выгодным. Глицерин можно использовать для получения таких ценных продуктов, как акролеин, акриловая кислота, пропандиол, эпихлоргидрин, глицидол и т.д. [27]. Технология гидратации ТГР освоена в промышленных условиях, проточные установки мощностью 50—200 т/сутки предлагаются рядом фирм [28].

Катализаторы деоксигенации жирных кислот

В последние годы появилось много данных по катализаторам деоксигенации жирных кислот и их производных. В литературе описаны 2 основных типа катализаторов для этих реакций: переходные металлы на различных носителях, активные при температурах 300—350 °С, и оксиды металлов, которые элиминируют диоксид углерода из молекулы органической кислоты с образованием неорганических карбонатов, способных разлагаться при 380—400 °С, регенерируя катализатор и выделяя диоксид углерода [12, 29—43].

Наибольшее количество работ посвящено исследованию каталитической активности и селективности нанесенных на различные подложки металлических катализаторов на основе палладия, платины, родия, рутения, иридия, осмия, никеля, меди, молибдена, а также полиметаллические катализаторы, например платиноооловянные с добавлением калия [12, 29—36], которые изучались в основном в деоксигенации стеариновой кислоты. Результаты работ могут быть полезны и для гидродеоксигенации ТГР.

Как показано в [37], трипальмитин превращают в соответствующие парафины через промежуточное образование пальмитиновой кислоты, и скорость ее образования лимитирует скорость гидродеоксигенации в целом.

Активность катализаторов существенно зависит от применяемого металла. Наибольшую активность и селективность в образовании углеводородов проявляют палладий, медь, платина и никель [12, 29, 30, 32, 38].

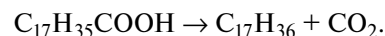
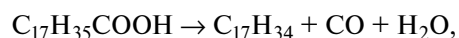
В качестве подложек чаще всего используют углеродные носители, оксиды алюминия и кремния, сульфат бария, а также смешанные оксидные подложки, например вольфрам-циркониевые [12, 29—32, 35]. В работе [33] использован интересный носитель — ультрамезопористая пена диоксида кремния, на которую наносили наночастицы палладия; в результате получен высокоэффективный катализатор [37].

Палладиевые катализаторы получают преимущественно путем нанесения Pd из H_2PdCl_4 [39], нитрата [31], ацетата [12, 33] и других соединений на соответствующий носитель. Известен метод получения катализаторов нанесением палладиевых соединений в щелочной среде [40—42]. Дезактивацию катализаторов в процессе деоксигенации изучали в работах [37, 43].

Механизм протекания реакции деоксигенации

Прогресс в промышленной реализации процесса деоксигенации для получения биотоплив невозможен без понимания механизма протекающих превращений.

Основными уравнениями деоксигенации стеариновой кислоты являются:



В работах последних пяти лет сделаны попытки понять, по какому механизму протекают эти реакции в присутствии палладиевых катализаторов [32, 35, 39]. Ниже приведены наши и имеющиеся в литературе экспериментальные данные, позволяющие дискриминировать эти механизмы.

Продуктами реакции деоксигенации стеариновой кислоты являются: гептадекан, оксид и диоксид углерода, вода, а также октадекан, количество и со-

отношение которых зависит от условий ее проведения. Найдены также побочные продукты: CH_4 , ди-гептадецилкетон, гептадецилстеарат, гексилбензол и водород, которые образуются в результате метанирования CO , взаимодействия двух молекул стеариновой кислоты с образованием кетона, этерификации стеариновой кислоты и дегидроциклизации растворителя (додекана), соответственно. В условиях низкого давления водорода или при использовании малоактивного в гидрировании катализатора (медь на оксиде алюминия) среди промежуточных продуктов обнаружены гептадецены [38]. Важным фактором в понимании механизма декарбоксилирования является обнаружение нами методом ЯМР ^1H в продуктах реакции муравьиной кислоты [12]. Наличие этого соединения указывает на то, что образование оксидов углерода протекает через разрыв C—C связи в $\text{RCH}_2\text{—COOH}$ и делает маловероятным постулированный в работе [32] механизм протекания декарбоксилирования через гетеролитический разрыв O—H связи в $\text{RCH}_2\text{COO—H}$.

Активация стеариновой кислоты, вероятно, может протекать на 2 типах палладиевых активных центров: суперактивном короткоживущем, на котором идет преимущественно декарбоксилирование [32], и, как показали наши исследования, относительно стабильном, на котором, в зависимости от условий реакции, протекает декарбонилирование или декарбоксилирование [38]. Первый тип центров сильно отравляется оксидом углерода, а водород уменьшает его активность в деоксигенации, но увеличивает срок жизни [32]. В наших опытах, проводимых в автоклавах в присутствии оксида углерода, образующегося в результате реакции декарбонилирования, не вызывает сомнения то, что активность катализатора обусловлена преимущественно наличием активных центров второго типа. Они относительно слабо ингибируются оксидом углерода, и в условиях кинетических экспериментов катализатор не теряет активности.

С помощью квантово-химического моделирования выявлено наиболее выгодное направление реакции¹. В качестве модели активного центра второго типа использован кластер Pd_4 , а карбоновой кислоты — $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$, температура процесса — 350°C . Молекула кислоты адсорбируется на палладиевом центре за счет координации с атомом кислорода

карбоксильной группы и атомом водорода метиленовой группы. Происходит внедрение палладия по C—H , а затем C—C связи в R—COOH , что приводит к формированию —COOH фрагмента, связанного с палладиевым центром связью Pd—C . Эта стадия является лимитирующей ($\Delta G_{623}^\ddagger = 27,9$ ккал·моль⁻¹) для реакции деоксигенации. Гипотетические механизмы активации кислоты за счет координации насыщенной C—C связи на фрагменте Pd—Pd [39] или разрыва C—O связи [35] представляются нам маловероятными [38].

Далее возможны 2 пути протекания реакции: первый, приводящий к образованию молекулы CO_2 за счет миграции атома водорода с фрагмента —COOH на палладий, и второй, генерирующий CO и включающий перенос —OH фрагмента с —COOH группы на палладий и последующую атаку гидроксила атомом водорода с образованием молекулы H_2O . Несмотря на термодинамическую предпочтительность первого маршрута (разность величин $\Delta_r G$ составляет $8,7$ ккал·моль⁻¹), кинетически более выгодным является маршрут образования CO (свободная энергия активации второго маршрута на 6 ккал·моль⁻¹ меньше, чем первого).

Наши исследования кинетики реакции деоксигенации стеариновой кислоты в присутствии катализатора $0,5$ мас.% $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ фракции $0,09\text{—}0,20$ мм ($325\text{—}350^\circ\text{C}$, $0,3\text{—}1,3$ моль/л стеариновой кислоты, $0,001\text{—}0,004$ моль/л Pd , $0\text{—}1,4$ моль/л H_2O , $0\text{—}1,4$ МПа H_2 , $0\text{—}0,7$ МПа CO , автоклав объемом 50 см³) показали, что увеличение парциального давления H_2 ускоряет реакцию и уменьшает долю CO_2 по отношению к CO , а продукт реакции — H_2O тормозит превращение стеариновой кислоты и увеличивает долю CO_2 . Кинетический порядок по катализатору равен 1 , а по стеариновой кислоте находится между 0 и 1 . На основании экспериментальных данных разработана кинетическая модель. Она включает в себя обратимую адсорбцию реагентов на палладиевых каталитических центрах (Z) и превращения адсорбированных молекул стеариновой кислоты в продукты реакции на центрах с различным адсорбционным покрытием, протекающие через разрыв R—COOH связи в лимитирующей стадии.

Наблюдаемые экспериментально кинетические зависимости, например различное влияние водорода и воды на скорость и направление реакции, хорошо описываются в рамках схемы, в которой превращения стеариновой кислоты в основном протекают на активных центрах состава $(\text{H}_2\text{O})Z(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH})$

¹ Здесь и далее использовались методы, описанные в работе [38].

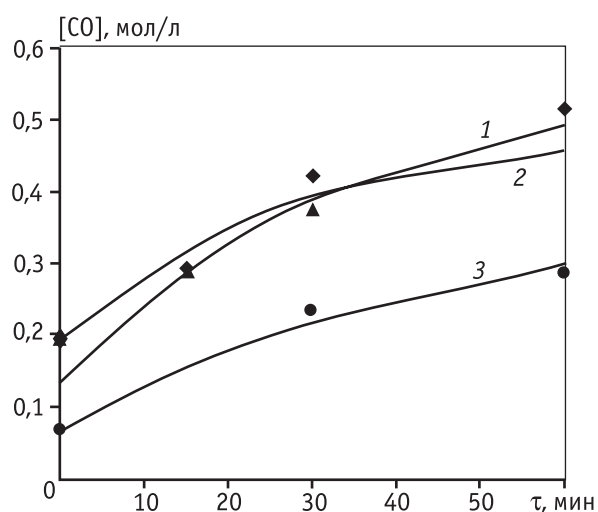


Рис. 1. Влияние давления водорода и температуры на скорость накопления CO в реакции деоксигенации стеариновой кислоты в присутствии 0,5 мас.% Pd/γ-Al₂O₃ (линии — расчет по модели, символы — данные эксперимента; указано начальное давление водорода)

1 — $P_{H_2} = 1,4$ МПа, 350 °С; 2 — $P_{H_2} = 0,7$ МПа, 350 °С;
3 — $P_{H_2} = 1,4$ МПа, 325 °С

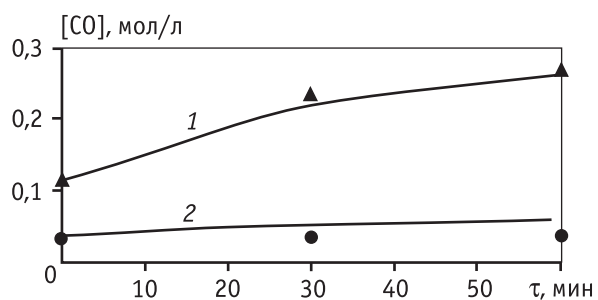


Рис. 2. Влияние давления водорода на скорость накопления CO в реакции деоксигенации стеариновой кислоты при 350 °С в присутствии 0,5 мас.% Pd/γ-Al₂O₃ (линии — расчет по модели, символы — данные эксперимента)

Начальное давление водорода (МПа): $P_{H_2} = 0,2$ (1); $P_{H_2} = 0$ (2)

и (H₂)Z(C₁₇H₃₅COOH). При этом превращения первого приводят преимущественно к образованию CO₂ за счет переноса H с —COOH на палладиевый центр и гептадекана, а второго — главным образом к CO, благодаря переносу —OH с —COOH на активный центр, и гептадецинов, которые далее гидрируются в соответствующий алкан.

Базируясь на таком механизме, разработана кинетическая модель реакции превращения стеариновой кислоты. Ниже приведено кинетическое уравнение для преобладающего направления деоксигенации стеариновой кислоты — декарбонилирования и значения соответствующих констант:

$$r = k_1 K_1 C_{St} C_{H_2} C_{Pd} / (1 + K_1 C_{St} C_{H_2} + K_2 C_{St} C_{H_2} O + K_3 C_{Sa} C_{H_2} + K_4 C_{H_2} O C_{H_2} + K_5 C_{Gde} C_{H_2} + K_6 C_{CO} C_{H_2} + K_7 C_{H_2}^2 + K_8 C_{Es} C_{H_2} + K_9 C_{Ole}^2 C_{H_2} + K_{10} C_{St} C_{H_2} O C_{CO}),$$

где r — скорость декарбонилирования, k_1 — константа скорости, K_i — константы равновесия адсорбции, C_{Pd} — концентрация загруженного в реактор палладия, г-атом/л, St — стеариновая кислота, Sa — ангидрид стеариновой кислоты, Gde — гептадецен, Es — гептадецилстеарат, Ole — олеиновая кислота.

k_1	K_1	K_2	K_3	K_4	K_5
10,1	$3,89 \cdot 10^4$	$3,60 \cdot 10^1$	$1,37 \cdot 10^2$	$1,03 \cdot 10^5$	$5,43 \cdot 10^5$
K_6	K_7	K_8	K_9	K_{10}	
$8,92 \cdot 10^3$	$1,04 \cdot 10^4$	$4,82 \cdot 10^4$	$2,89 \cdot 10^{13}$	$2,17 \cdot 10^5$	
Размерность констант: k — моль ⁻¹ ; K_1 – K_8 — моль ⁻² ·л ² ; K_9 и K_{10} — моль ⁻³ ·л ³ .					

На рис. 1 и 2 приведены кривые, рассчитанные по этой модели, и экспериментальные точки¹. Наблюдается хорошее согласие экспериментальных и расчетных данных (среднеквадратическое отклонение расчета от эксперимента составляет ± 4,7 %).

Заключение

Можно констатировать, что за последние 10–15 лет достигнуты успехи как в понимании химизма протекания процессов деоксигенации и гидродеоксигенации ТГР, жирных кислот и их производных в соответствующие парафины, так и в промышленном применении таких процессов. Наиболее значимые результаты получены в разработке и внедрении промышленных процессов гидродеоксигенации непищевых масел и жиров в парафины топливного состава. Выпускаемые в промышленности биодизели и биокеросины уже используются на регулярных рейсах ряда авиакомпаний. Можно говорить о перспективе новых технологий получения биотоплив на базе жирных кислот, получаемых из отработанных масел и жиров непищевого назначения. Требуют продолжения исследования в области использова-

¹ Следует отметить, что в начальный период при подъеме температуры в реакторе автоклавного типа наблюдалось некоторое превращение стеариновой кислоты. Поэтому определяли состав реакционной массы при достижении рабочей температуры. Такой состав принимали за начальный и соответствующий нулевому времени реакции.

ния таких источников непищевого сырья, как генномодифицированные водоросли, масла, получаемые при переработке древесины, и др. Необходимо создание катализаторов на основе благородных металлов, способных эффективно катализировать реакцию деоксигенации жирных кислот при температурах ниже 300 °С, с продолжительным сроком службы.

Литература

1. Crude oil price. URL: <http://www.oil-price.net> (дата обращения: 28.11.2011).
2. *Kalnes T.N., Marker T., Shonnard D.R., Koers K.P.* Green diesel production by hydrotreating renewable feedstocks // *Internat. J. of Chemical Reactor Engineering*. 2007. V. 5. Article A 48.
3. Мировые инвестиции в «зеленую» энергетику выросли на 32 % [Электронный ресурс]. Информационно-аналитическое агентство Cleandex. URL: http://www.cleandex.ru/articles/2011/07/08/Mirovye_investitsii_v_zelenuyu_energetiku_vyrosli (дата обращения: 28.11.2011).
4. *Smith B., Greenwell H.C., Whiting A.* Catalytic upgrading of tri-glycerides and fatty acids to transport biofuels // *Energy Environ. Sci.* 2009. V. 2. P. 262–271.
5. *Яковлев В.А., Хромова С.А., Бухтияров В.И.* Гетерогенные катализаторы процессов превращения триглицеридов жирных кислот и их производных в углеводороды топливного назначения // *Успехи химии*. 2011. Т. 80. № 10. С. 955–970.
6. *Кацер Д.В.* Производство биодизельного топлива. Мировой опыт и перспективы производства в республике Беларусь [Электронный ресурс]. [2009]. URL: <http://www.bioethanol.ru/Legislation/belarus/>
7. European Biodiesel Board [Электронный ресурс]. Statistics. URL: <http://www.ebb-eu.org/stats.php> (дата обращения 28.11.2011).
8. Neste Oil [Электронный ресурс]. New capacity on stream. URL: <http://www.nesteoil.com/default.asp?path=1,41,11991,12243,13565> (дата обращения 28.11.2011).
9. U.S. Census releases 2010 biodiesel production estimates [Электронный ресурс]. URL: <http://biodieselmagazine.com/articles/7658/u-s-census-releases-2010-biodiesel-production-estimates> (дата обращения 28.11.2011).
10. Paskalex: Новости биодизеля [Электронный ресурс]. Водоросли для биодизеля: новая жизнь и заброшенные исследования (Часть 1). URL: <http://paskalex.blogspot.com/2009/11/1.html> (дата обращения 28.11.2011).
11. *Schenk P.M., Thomas-Hall S.R., Stephens E., Marx U.C., Mussgnug J.H., Posten C., Kruse O., Hankamer B.* Second generation biofuels: High-efficiency microalgae for biodiesel production // *BioEnergy Res.* 2008. V. 1. № 1. P. 20–43.
12. Беренблюм А.С., Данюшевский В.Я., Кацман Е.А., Подошлелова Т.А., Флид В.Р. Получение моторных топлив из непищевых растительных масел и жиров // *Нефтехимия* 2010. Т. 50. № 4. С. 17.
13. Биотопливо из водорослей [Электронный ресурс]. Информационно-аналитическое агентство Cleandex. URL: <http://www.cleandex.ru/articles/2008/06/19/aglae-biofuels> (дата обращения 28.11.2011).
14. Algae Oil Extraction [Электронный ресурс]. URL: <http://www.oilgae.com/algae/oil/extract/extract.html> (дата обращения 28.11.2011).
15. Impact of Government Biotechnology Regulations on Use of Genetically Modified or Synthetic Algae in Biofuel Production. David J. Glass, Ph.D. «D. Glass Associates, Inc.» // *Algae Biomass Summit*. 2010. September 28.
16. *Tyson K.S.* Brown grease feedstocks for biodiesel [Электронный ресурс]. 2002. URL: <http://www.nrbp.org/pdfs/pub32.pdf>
17. *Lotero E., Goodwin J.G., Bruce D.A., Suwannakam Y.L., Liu Y., Lopez D.E.* The catalysis of biodiesel synthesis // *Catalysis (Specialist Periodical Reports)*. 2006. V. 19. P. 41–83.
18. *Donnis B., Egeberg R.G., Blom P., Knudsen K.G.* Hydroprocessing of Bio-Oils and Oxygenates to Hydrocarbons. Understanding the Reaction Routes // *Topics in Catal.* 2009. V. 52. № 3. P. 229.
19. *Murzin D.Yu.* et al. Patent UE. WO2006/075057. P. 21.
20. *Morgan T., Grubb D., Santillan-Jimenez E., Crocker M.* Conversion of Triglycerides to Hydrocarbons Over Supported Metal Catalysts // *Top. Catal.* 2010. V. 53. P. 820–829.
21. *Mikulec J., Cvengros J., Joríková L., Banič M., Kleinová A.* Second generation diesel fuel from renewable sources // *J. of Cleaner Prod.* 2010. V. 18. P. 917–926.
22. *Choudhary T.V., Phillips C.B.* Renewable fuels via catalytic hydrodeoxygenation // *Appl. Catal. A: General*. 2011. V. 397. I. 1–2. P. 1–12.
23. Energy demand is expected to double by 2030. New sources for the fuel production are critical [Электронный ресурс]. UOP. A Honeywell Company. URL: <http://www.uop.com/processing-solutions/biofuels/green-diesel/#green-diesel-biodiesel> (дата обращения 29.11.2011).
24. KLM operates first scheduled flight on biokerosene. Amstelveen, 29 June 2011. [Электронный ресурс]. KLM Corporate. URL: http://www.klm.com/corporate/en/newsroom/press-releases/archive-2011/KLM_operates_first_scheduled_flight_on_biokerosene.html
25. Пресс-релиз фирмы «Honeywell UOP» от 11.10.2011. [Электронный ресурс]. UOP. A Honeywell Company.

- URL: <http://www.4-traders.com/HONEYWELL-INTERNATIONAL-I-4827/news/HONEYWELL-INTERNATIONAL-INC-Honeywell-Green-Jet-Fuel-Powers-Regular-Commercial-Route-For-Aeromexico-13886052/>
26. Sunde K., Brekke A., Solberg B. Environmental Impacts and Costs of Hydrotreated Vegetable Oils, Transesterified Lipids and Woody BTL—A Review // *Energies*. 2011. V. 4. P. 845—877.
 27. Плетнев М.Ю. Отход производства биодизеля как источник продуктов с высокой добавленной стоимостью // *Биотехнология*. 2009. № 1. С. 3.
 28. [Электронный ресурс] http://www.specengineers.com/cm_bernardini_oleo_chemical_process.htm
 29. Kubičková I., Snåre M., Eränen K., Mäki-Arvela P., Murzin D.Yu. Hydrocarbons for diesel fuel via decarboxylation of vegetable oils // *Catal. Today*. 2005. V. 106. P. 197.
 30. Койвусалми Э., Яккула Ю. Патент РФ 2394872.
 31. Snåre M., Kubičková I., Mäki-Arvela P., Eränen K., Murzin D.Yu. Heterogeneous Catalytic Deoxygenation of Stearic Acid for Production of Biodiesel // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006. V. 45. P. 5708.
 32. Immer J.G. Liquid-Phase Deoxygenation of Free Fatty Acids to Hydrocarbons Using Supported Palladium Catalysts. Dissertation submitted to the Graduate Faculty of North Carolina State University. 2010. P. 201.
 33. Ping E., Wallace R., Pierson J., Fuller T.F., Jones C.W. Highly dispersed palladium nanoparticles on ultra-porous silica mesocellular foam for the catalytic decarboxylation of stearic acid // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2010. V. 132. P. 174—180.
 34. Madsen A.T. Hydrodeoxygenation of waste fat for diesel production: Study on model feed with Pt/alumina catalyst // *Fuel*. 2011. V. 90. I. 11. P. 3433—3438.
 35. Junxing Han, Hui Sun, Yuqi Ding, Hui Lou, Xiaoming Zheng. Palladium-catalyzed decarboxylation of higher aliphatic esters: Towards a new protocol to the second generation biodiesel production // *Green Chem.* 2010. V. 12. P. 463—467.
 36. Chiappero M., Do P.T.M., Crossley S., Lobban L.L., Resasco D.E. Direct conversion of triglycerides to olefins and paraffins over noble metal supported catalysts // *Fuel*. 2011. V. 90. P. 1155—1165.
 37. Ping E. Silica Supported Palladium Nanoparticles For The Decarboxylation of High-Acid Feedstocks: Design, Deactivation And Regeneration. Dissertation Presented to The Academic Faculty of Georgia Institute of Technology. 2011. P. 120.
 38. Беренблум А.С., Подоппелова Т.А., Шамсиев Р.С., Кацман Е.А. Данюшевский В.Я. О механизме каталитического превращения жирных кислот в углеводороды в присутствии палладиевых катализаторов на оксиде алюминия // *Нефтехимия*. 2011. Т. 51. № 5. С. 342—347.
 39. Boda L., Onyestyák G., Solt H., Lónyi F., Valyon J., Thernesz A. Catalytic hydroconversion of tricaprolin and caprylic acid as model reaction for biofuel production from triglycerides // *Appl. Catal. A: General*. 2010. V. 374. P. 158—169.
 40. Mäki-Arvela P., Kubičková I., Snåre M., Eränen K., Murzin D.Yu. Catalytic Deoxygenation of Fatty Acids and Their Derivatives // *Energy & Fuels*. 2007. V. 2. P. 30—41.
 41. Simakova I.L., Simakova O.A., Mäki-Arvela P., Murzin D.Yu. Decarboxylation of fatty acids over Pd supported on mesoporous carbon // *Catal. Today*. 2010. V. 150. I. 1—2. P. 28—31.
 42. Simakova I.L., Simakova O.A., Romanenko A.V., Murzin D.Yu. Hydrogenation of Vegetable Oils over Pd on Nanocomposite Carbon Catalysts // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008. V. 47. P. 7219—7225.
 43. Madsen A.T., Rozmyszowicz B., Simakova I.L., Kilpio T., Leino A.-R., Kordás K., Eränen K., Mäki-Arvela P., Murzin D.Yu. Step Changes and Deactivation Behavior in the Continuous Decarboxylation of Stearic Acid // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011. V. 50. P. 11049—11058.