

5. Результаты проведенных исследований могут быть использованы для создания высокоактивных и стабильных катализаторов для переработки метана в синтез-газ.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 11-03-98011-р_сибирь_a.

Литература

1. Григорян Э.И., Мержанов А.Г. Катализаторы XXI века // Наука — производству. 1998. № 3(5). С. 30—41.
2. Maksimov Yu.M., Kiryashkin A.I., Baev V.K., Gushin A.N. // Advances in Science and Technology. 2010. Vol. 63. P. 297.
3. Пат. 2349380 РФ. Катализатор и способ получения синтез-газа углекислотной конверсией метана / Ю.С. Найбороденко, Н.Г. Касацкий, В.Д. Китлер, Л.А. Аркатова и др. 2009.
4. Аркатова Л.А. // Журнал физической химии. 2010. Т. 84. № 4. С. 647.
5. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительные превращения метана. М.: Наука, 1998.
6. Ferreira-Aparicio P., Marquez-Alvarez C., Rodriguez-Ramos I., Schuurman Y., Guerrero-Ruiz A., Mirodatos C. // J. Catal. 184 (1) (1999) 202.
7. Zhang J., Wang H., Dalai A.K. // J. Catal. 249 (2007) 300.
8. Semelsberger T.A., Borup R.L., Greene H.L. // J. Power Sources. 156 (2006). 497.
9. Bradford M., Vannice M. // Catal. Rev. Sci. Eng. 41 (1999) 1.
10. Wang J.C.B., Hsiao S.Z., Huang T.J. // Appl. Catal. A 246 (2) (2003) 197.
11. Sazonova N.N., Sadykov V.A., Bobin A.S., Pokrovskaya S.A., Gubanova E. // React. Kinet. Catal. Lett. 98 (1) (2009) 35.
12. Rostrup-Nielsen J.R., Bak-Hansen J.H. // J. Catal. 144 (1993) 38.
13. Wang H.Y., Ruckenstein E. // Appl. Catal. A 204 (2000) 143.
14. Пористая конструкционная керамика / Под ред. Красулина. М.: Металлургия, 1980.
15. Пат. 255221 СССР. Способ получения тугоплавких неорганических соединений / А.Г. Мержанов, В.М. Шкиро, И.П. Боровинская. 1967.
16. Кирдяшкин А.И., Юсупов Р.А., Максимов Ю.М., Китлер В.Д. // Физика горения и взрыва. 2002. Т. 38. № 5. С. 85.
17. Arkatova L.A. // Catalysis Today. 2010. Vol. 157. P. 170.
18. Brown I.G. // Review of Scientific Instruments. 1994. Vol. 65. P. 3061.

УДК 544.47

МАГНИЙСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ДЕКАРБОКСИЛИРОВАНИЯ БИОНЕФТИ

© 2013 г. С.А. Хромова^{1,2},
А.А. Смирнов^{1,2}, С.А. Селищева^{1,2},
Р.Г. Кукушкин^{1,2}, В.О. Дундич¹,
Л.И. Трусев³, В.А. Яковлев^{1,2}

¹ Институт катализа СО РАН, г. Новосибирск

² Новосибирский государственный университет

³ ООО «Ассоциация «АСПЕКТ»», г. Москва

Введение

В настоящее время наблюдается повышенный интерес к использованию биомассы в качестве сырья для получения альтернативного топлива. Связано это прежде всего с возобновляемостью данного типа сырья и его экологичностью. Одним из наиболее перспективных методов переработки древесины является пиролиз, позволяющий получать из биомас-

сы углеродные материалы и жидкие органические продукты. Жидкие продукты быстрого пиролиза, называемые также бионефтью, представляют собой сложную многокомпонентную смесь различных кислородсодержащих органических соединений. Особый интерес может представлять ее переработка совместно с нефтяными фракциями на стандарт-

ном нефтеперерабатывающем оборудовании. Однако для этого необходимо предварительное облагораживание бионефти с целью снижения высокого (20—40 % без учета воды) содержания кислорода. На данный момент существует несколько способов удаления кислорода (деоксигенации) из бионефти: каталитический крекинг, гидродеоксигенация и декарбоксилирование. Реакции декарбоксилирования практически всегда протекают при крекинге и гидродеоксигенации бионефти, декарбоксилированию подвергаются алифатические и ароматические соединения — компоненты бионефти, содержащие карбоксильные и сложноэфирные функциональные группы, в результате чего кислород удаляется из них в виде CO_2 . Декарбоксилирование может рассматриваться и как предшествующая гидродеоксигенации стадия обработки бионефти, позволяющая снизить ее кислотность. Бионефть, полученная при пиролизе древесины сосны, может содержать до 15 % уксусной кислоты [2], 15—30 % воды [1], ее $\text{pH} = 2,5$ [3]. Ранее было показано [4], что в процессе гидрообработки бионефти происходит заметное выщелачивание активного компонента (никеля) из $\text{NiCu/Al}_2\text{O}_3$ катализатора, что может приводить к снижению его активности. Таким образом, декарбоксилирование может использоваться для снижения содержания в бионефти кислот, являющихся агрессивными агентами по отношению к катализаторам гидродеоксигенации.

Основные оксиды часто применяют для декарбоксилирования [5, 6], в котором они выступают не столько в качестве катализаторов, сколько в качестве реагентов, так как способны связывать органические кислоты и образовывать с ними соли, а также участвовать в димеризации кислот с превращением их в кетоны, сами же оксиды переходят при

этом в соответствующие карбонаты. Последние при прокаливании на воздухе могут быть легко регенерированы.

Для декарбоксилирования жирных кислот в жидкой фазе с получением кетонов авторы патента [7] использовали совместный оксид $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ (с мольным соотношением $\text{MgO/Al}_2\text{O}_3 = 1 : 1$). Соотношение реагент/катализатор составляло 100 : 30, реакцию проводили при температуре 300—350 °С. На первой стадии реакции получали магниевые соли органических кислот, при их разложении — кетоны, которые удаляли из реакционной смеси путем экстракции. Выход кетонов составлял в зависимости от условий реакции от 82 до 89,2 %. В патенте [8] описан способ получения кетонов из жирных кислот в проточном реакторе на оксиде магния при 360—370 °С и атмосферном давлении. В качестве субстратов были использованы уксусная и лауриновая кислоты, выход кетонов составлял 85 % от теоретического. Тот же процесс и в тех же условиях, но с использованием брукита описан в патенте [9]. Компания «Albemarle Catalysts Company B.V.» запатентовала в 2008 г. процесс получения кетонов из карбоновых кислот на гидротальците, устойчивом к действию кислот и воды, в широком интервале температур (225—500 °С) и давлений (0,01—10 атм) [10]. Кетоны также могут быть получены в присутствии кобальтовых катализаторов. Так, Тхигпен и Трабеллас [11] получали несимметричные кетоны из ароматических и алифатических карбоновых кислот на CoO , Co(OH)_2 или солях кобальта при низких температурах (90—170 °С).

Процесс декарбоксилирования ароматических кислот на примере нафтойной кислоты исследовал Жанг с соавторами [12]. Ими был протестирован ряд оксидов щелочноземельных металлов: CaO , MgO , SrO и BaO . Все исследуемые оксиды показали высокую степень превращения нафтойной кислоты (55—95 %), однако образование CO_2 наблюдалось лишь в присутствии оксида магния, при этом его выход составлял 18 % от теоретически возможного при степени превращения 82 %. По мнению авторов, это может быть связано с образованием карбонатов соответствующих металлов из оксидов, а также с тем, что кроме декарбоксилирования могут протекать процессы нейтрализации и крекинга. Показано, что оптимальным для декарбоксилирования является температурный диапазон 150—250 °С. Оксид церия также проявляет активность в этой реакции [13—16]. Для декарбоксилирования используют и катализаторы на основе благородных металлов [17—20].

Хромова С.А. — канд. хим. наук, науч. сотрудник института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Тел.: (383) 326-96-52. E-mail: khromova@catalysis.ru.

Смирнов А.А. — аспирант, мл. науч. сотрудник того же института. Тел.: (383) 326-96-52. E-mail: asmirnov@catalysis.ru.

Селищева С.А. — аспирант, мл. науч. сотрудник того же института. Тел.: (383) 326-96-55. E-mail: svetlana@catalysis.ru.

Кукушкин Р.Г. — аспирант, мл. науч. сотрудник того же института. Тел.: (383) 326-96-52. E-mail: roman@catalysis.ru.

Дундич В.О. — аспирант, мл. науч. сотрудник того же института. Тел.: (383) 326-96-55. E-mail: dundich@catalysis.ru.

Трусов Л.И. — д-р. техн. наук, проф., ген. директор ООО «Ассоциация «АСПЕКТ»». Тел.: (495) 434-80-91. E-mail: trusov@bk.ru.

Яковлев В.А. — канд. хим. наук, зав. лаборатории каталитических процессов переработки возобновляемого сырья Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Тел.: (383) 330-62-54. E-mail: yakovlev@catalysis.ru.

Исследованию процессов получения углеводов из жирных кислот, их эфиров и триглицеридов посвящен цикл работ, проведенных в Laboratory of Industrial Chemistry, Abo Akademi Process Chemistry Centre (Finland) [17, 19, 20]. Кибицкова с соавторами [21] для декарбоксилирования стеариновой кислоты применяла катализатор 5 % Pd/C, основным продуктом реакции был *n*-гептадекан. Кинетика жидкофазного декарбоксилирования этилового эфира стеариновой кислоты на том же катализаторе в широком интервале температур была исследована в работе [22], основным продуктом реакции был также *n*-гептадекан. Главной особенностью при использовании в декарбоксилировании катализаторов на основе благородных металлов является то, что основными продуктами превращения реагента (кислота, сложный эфир или триглицерид) являются углеводороды, а не кетоны, как в случае оксидов щелочноземельных металлов.

Целью настоящей работы было изучение активности магнийсодержащих катализаторов в реакции декарбоксилирования и влияния модифицирующих добавок на их стабильность. Для этого были синтезированы катализаторы на основе оксида магния, модифицированные оксидами (Al_2O_3 , SiO_2 и ZrO_2) в качестве стабилизирующих добавок; образцы катализаторов испытаны в реакции декарбоксилирования модельного соединения бионефти — пентановой кислоты.

Экспериментальная часть

Приготовление катализаторов. К оксиду магния (Ч, «Реахим»), приливали дистиллированную воду до образования суспензии, которую затем сушили на воздухе в течение 24 ч при комнатной температуре и прокаливали при температуре 350 °С или 1200 °С в течение 2 ч (скорость нагрева составляла 10 °С/мин). Для приготовления MgO с добавками 10 мас.% одного из оксидов (ZrO_2 , SiO_2 или Al_2O_3) в водную суспензию оксида магния вводили соответствующие оксиды (в случае ZrO_2 — азотнокислый цирконил), затем суспензию подвергали механической активации в шаровой мельнице в течение 2—4 ч с приложением ударно-истирающего воздействия до 2,5 кг/мм². Полученную пасту сушили и формовали с помощью шприца. Экструдат сушили при комнатной температуре в течение 24 ч и прокаливали при температуре 1200 °С в течение 2 ч (скорость нагрева составляла 10 °С/мин).

Оксид магния из оксалата магния был получен по методике, описанной в работе [6]. Рассчитанное количество основного карбоната магния ($3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ЧДА, «Реахим») добавляли к 0,6 М водному раствору щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, нагретому до 50 °С, и, интенсивно перемешивая, выдерживали при этой температуре до окончания выделения CO_2 . Раствор с выпавшим осадком оставляли при комнатной температуре на 12 ч, после чего осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили в течение 12 ч при 60 °С. Полученный оксалат магния ($\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) прокаливали на воздухе при 700 °С в течение 4 ч для получения MgO , который далее прессовали и измельчали до фракции 0,25—0,5 мм.

Активность магнийсодержащих оксидов в реакции декарбоксилирования пентановой кислоты определяли в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора при температуре 350 °С в инертной атмосфере (Ar) при давлении 0,32—0,50 МПа, объемной скорости подачи реагента 1,5—2,5 ч⁻¹ и объемном соотношении анизол/аргон 0,003 : 10. Анизол подавали с помощью двухшприцевого градиентного хроматографического жидкостного насоса Миллихром, аргон дозировали автоматическим дозатором Bronkhorst; анизол и аргон поступали в реактор сверху вниз. Тестирование проводили с использованием гранул катализатора размером 0,25—0,5 мм. 1,2—2,0 мл фракции катализатора, равномерно разбавленные кварцевым песком той же фракции в объемном соотношении 1 : 2, размещали в изотермической зоне реактора. Слой катализатора размещали между двумя слоями кварца, температуру в слое катализатора контролировали с помощью расположенной вертикально в центральной части реактора термопары. Жидкие продукты реакции накапливали в ловушке, охлаждаемой льдом, и отбирали пробы для анализа с периодичностью один раз в час.

Анализ продуктов реакции. Концентрации газообразных продуктов реакции определяли методом газовой хроматографии с использованием хроматографа Хромос ГХ-1000 (г. Дзержинск), оснащенного детектором по теплопроводности, колонкой Силохром и колонкой с активированным углем (длина колонок 4 м). Жидкие продукты анализировали на хроматографе Хромос ГХ-1000 (г. Дзержинск), оснащенный ДИП, с разделением компонентов на капиллярной колонке Zebtron FFAP (стационарная фаза — нитротерефталевая кислота, модифициро-

ванная полиэтиленгликолем, длина 30 м, внутренний диаметр 0,32 мм, толщина фазы 0,25 мм).

Рентгенографический анализ образцов проводили на приборе HZG-4C с использованием медного излучения CuK_α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) и сканированием дифракционной картины в интервале углов $20\text{--}96^\circ$ с шагом $0,05^\circ$ по углу 2θ и временем накопления в точке — 5 с. Размеры кристаллитов определяли по уширению дифракционных пиков. При этом учитывалось инструментальное уширение дифракционных линий, которое фиксировалось по дифракционной картине от международного стандарта — $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунда).

Текстурные характеристики образцов определяли по физической адсорбции N_2 при температуре жидкого азота с использованием автоматизированной волюметрической адсорбционной установки ASAP-2400 (Micromeritics Instrument. Corp., Norcross, GA, USA). Время анализа варьировалось в зависимости от конкретного образца. Полученные изотермы адсорбции использовали для расчета удельной поверхности $A_{\text{БЭТ}}$, суммарного объема пор V_Σ (по предельному насыщению при относительном давлении $P/P_0 = 1$) и объема микропор V_μ .

Рентгеновские фотоэлектронные спектры образцов были получены на электронном спектрометре SPECS с использованием двух типов характеристического излучения MgK_α ($h\nu = 1253,6 \text{ эВ}$) и AlK_α ($h\nu = 1486,74 \text{ эВ}$). Калибровку шкалы энергий связи производили по линии C1s углерода, входящего в состав поверхностных углеводородных отложений ($E_{\text{св}} = 284,8 \text{ эВ}$). Относительное содержание элементов в зоне анализа (глубина анализа 2–4 нм) определяли по интегральным интенсивностям РФЭС линий с учетом сечения фотоионизации соответствующих термов [23].

Результаты и их обсуждение

Результаты испытания образцов оксида магния (прокаленного при 350°C $\text{MgO}_{[350]}$ и приготовленного из оксалата магния $\text{MgO}_{(\text{из оксалата})}$) в реакции

Таблица 1

Активность образцов оксида магния в реакции декарбоксилирования пентановой кислоты при 350°C

Катализатор	Давление, МПа	Объемная скорость подачи, ч^{-1}	Конверсия, %	Выход CO_2 , %
$\text{MgO}_{(\text{из оксалата})}$	3,5	2	99,3	24,6
$\text{MgO}_{[350]}$	5,0	2	62,9	12,6

Примечание. Анализ продуктов проводился через 1 ч после начала реакции.

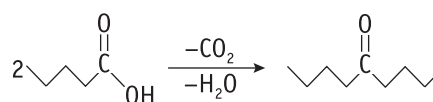
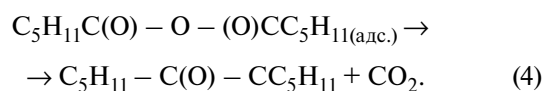
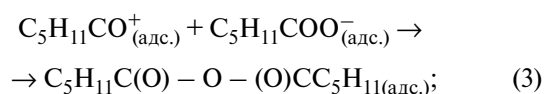
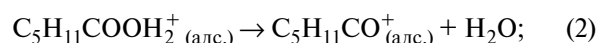
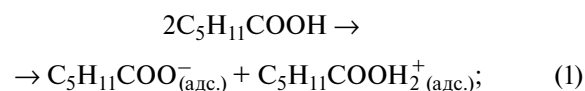


Рис. 1. Схема реакции декарбоксилирования пентановой кислоты

декарбоксилирования пентановой кислоты приведены в табл. 1. Анализ показал, что единственным продуктом реакции является дибутилкетон, образующийся в результате конденсации двух молекул карбоновой кислоты (рис. 1).

Процесс димеризации уксусной кислоты с образованием ацетона в присутствии основных катализаторов исследовали Париды с соавторами [24]. Они проводили процесс в атмосфере азота при температуре $300\text{--}400^\circ\text{C}$ в проточном режиме и использовали в качестве катализатора алюмомагниевого гидротальцита с разным соотношением Mg и Al . При 350°C на образце с соотношением $\text{Mg}/\text{Al} = 4/1$ степень превращения уксусной кислоты достигала 86,5 %.

Глински с соавторами [16] предложили механизм превращения гексановой кислоты в 6-ундеканон, включающий следующие стадии:



В отличие от настоящей работы авторы работы [16] проводили реакцию в присутствии водорода, отметив, однако, что в реализуемых условиях ($325\text{--}450^\circ\text{C}$, мольное соотношение $\text{H}_2/\text{реагент}$ от 3 до 15) водород не способен восстанавливать гексановую кислоту.

Стабильность Mg-содержащих катализаторов

Следует отметить, что оксид магния в исследуемом процессе не обладает достаточной стабильностью, под которой понимается в первую очередь устойчивость в кислой среде по отношению к выщелачиванию магния в раствор. На рис. 2, а приведена зависимость активности оксида магния в декарбоксилировании пентановой кислоты от времени реакции, откуда следует, что после 3 ч проведения процесса конверсия реагента снижается практически до уровня термической конверсии (7 %). Выход диоксида углерода в течение первого часа растет, затем снижается до нуля. Оксид магния, полученный из оксалата магния (см. рис. 2, б), показал высокую конверсию. Кроме того, до определенного времени проведения реакции выделение CO_2 не наблюдалось. Можно предположить, что до этого момента

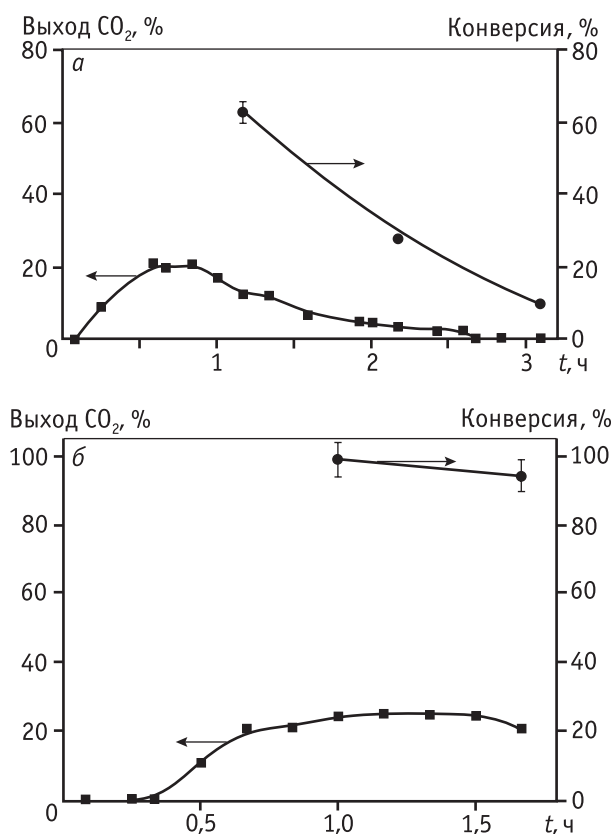
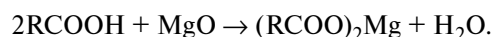
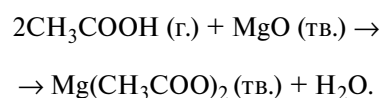


Рис. 2. Зависимость конверсии пентановой кислоты и выхода CO_2 от времени работы катализатора MgO , прокаленного при 350 °C (а), и MgO , полученного из оксалата магния (б). Выход CO_2 рассчитывали исходя из схемы, приведенной на рис. 1. Условия реакции: температура 350 °C, давление 0,50 МПа

весь CO_2 прочно адсорбировался на MgO с образованием карбоната магния. Причиной дезактивации оксида магния является образование карбоната магния на поверхности, а также образование им солей с пентановой кислотой [12], то есть реакция нейтрализации:



При адсорбции уксусной кислоты на оксиде магния в интервале температур от комнатной до 200 °C Мекемер с соавторами [6] наблюдали с помощью ИК-спектроскопии *in situ* образование ацетата магния на поверхности:



При повышении температуры он разлагался на оксид магния, воду и углекислый газ. Пентановая кислота является слабой органической кислотой, ее pK_a составляет 4,86 [25] (для уксусной кислоты $\text{pK}_a = 4,75$ [26]). Прокаленный при 350 °C оксид магния в условиях реакции вступает во взаимодействие с пентановой кислотой, при этом образующаяся соль удаляется из реактора вместе с продуктами реакции. В жидкой пробе, представляющей собой водно-органическую эмульсию, обнаруживается Mg^{2+} : при введении в пробу водного раствора щелочи выпадает белый осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Кроме того, через 3 ч после начала реакции объем загруженного в реактор $\text{MgO}_{[350]}$ уменьшился примерно на 60—70 %, что также свидетельствует о вымывании магния. По данным РФА, в образце $\text{MgO}_{[350]}$ после проведения реакции фаза MgCO_3 не наблюдалась. Методом РФЭС MgCO_3 обнаруживается на поверхности оксида.

Химический состав исходного образца соответствует MgO , атомное соотношение $[\text{O}]/[\text{Mg}]$ составляет 1,3 (табл. 2). В спектре $\text{C}1s$ (рис. 3) наблюдается интенсивный сигнал в области 284,8 эВ, соответствующий углеводородным фрагментам, и слабый — в области 289,5 эВ, соответствующий поверхностным CO_3 -группам [27]. Значения энергии связи $\text{Mg}2p$, $\text{Mg}2s$ и $\text{Mg}1s$ составляют 49,3; 88,0 и 1303 эВ (табл. 3), что характерно для MgO [28].

В образце $\text{MgO}_{[350]}$ (после реакции) поверхностный магний находится преимущественно в виде карбонатов, на что указывают высокое атомное соотношение $[\text{O}]/[\text{Mg}]$ и большое содержание карбоксильных групп (см. табл. 2). В спектре $\text{C}1s$ (см. рис. 3, а)

Таблица 2

Относительные атомные концентрации элементов в приповерхностном слое образцов $\text{MgO}_{[350]}$ по данным РФЭС

Образец	$[\text{O}]/[\text{Mg}]^*$	$[\text{CO}_3]/[\text{Mg}]^{**}$
$\text{MgO}_{[350]}$ (исходный)	1,3	0,12
$\text{MgO}_{[350]}$ (после реакции)	3,6	1,3

* Для анализа использовали линию $\text{Mg}2s$, излучение $\text{MgK}\alpha$.
 ** Концентрацию CO_3 групп определяли по интенсивности пика $\text{C}1s$ в области 288–289 эВ.

Таблица 3

Значения энергий связи элементов по данным РФЭС

Образец	$\text{Mg}2p$	$\text{Mg}2s$	$\text{Mg}1s$	$\text{O}1s$	$\text{C}1s$
$\text{MgO}_{[350]}$ (исходный)	49,3	88,0	1303	529,6/531,6	289,5
$\text{MgO}_{[350]}$ (после реакции)	50,2	89,0	1304	531,7	288,7

в области 288,6 эВ наблюдается пик, относящийся к углероду в структуре MgCO_3 . Интенсивность пика соответствует относительной концентрации карбонатных групп $[\text{CO}_3]/[\text{Mg}] = 1,3$, тогда как для индивидуального карбоната магния $[\text{CO}_3]/[\text{Mg}] = 1$, а $[\text{O}]/[\text{Mg}] = 3$. Это может означать, что на поверхности образца $\text{MgO}_{[350]}$ после реакции присутствует дополнительный углерод, возможно, в виде адсорбированных продуктов реакции либо адсорбированного CO_2 . Для этого образца значения энергии связи $\text{Mg}2p$, $\text{Mg}2s$ и $\text{Mg}1s$ составляют 50,2; 89,0 и 1304 эВ (см. табл. 3). Сдвиг данных линий в сторону больших значений энергии связи по сравнению с исходным также указывает на образование MgCO_3 .

Различия в химическом составе исследованных образцов проявляются и в спектрах $\text{O}1s$ (см. рис. 3, б). В спектре свежеприготовленного образца (исходный $\text{MgO}_{[350]}$) можно выделить две линии: в области 529,6 и 531,6 эВ. Первая линия соответствует кислороду в структуре MgO , вторая относится к дефектам типа $-\text{OH}$ и $-\text{CO}_3$ групп. В спектре образца $\text{MgO}_{[350]}$ после реакции преобладает линия с энергией связи 531,7 эВ, что указывает на наличие кислорода карбонатных групп.

Для повышения стабильности оксид магния был прокален при 1200 °С. Согласно данным М.Е. Позина [29], оксид магния, прокаленный при высоких температурах (1200–1600 °С), состоит из крупных кристаллов периклаза и характеризуется кисло-

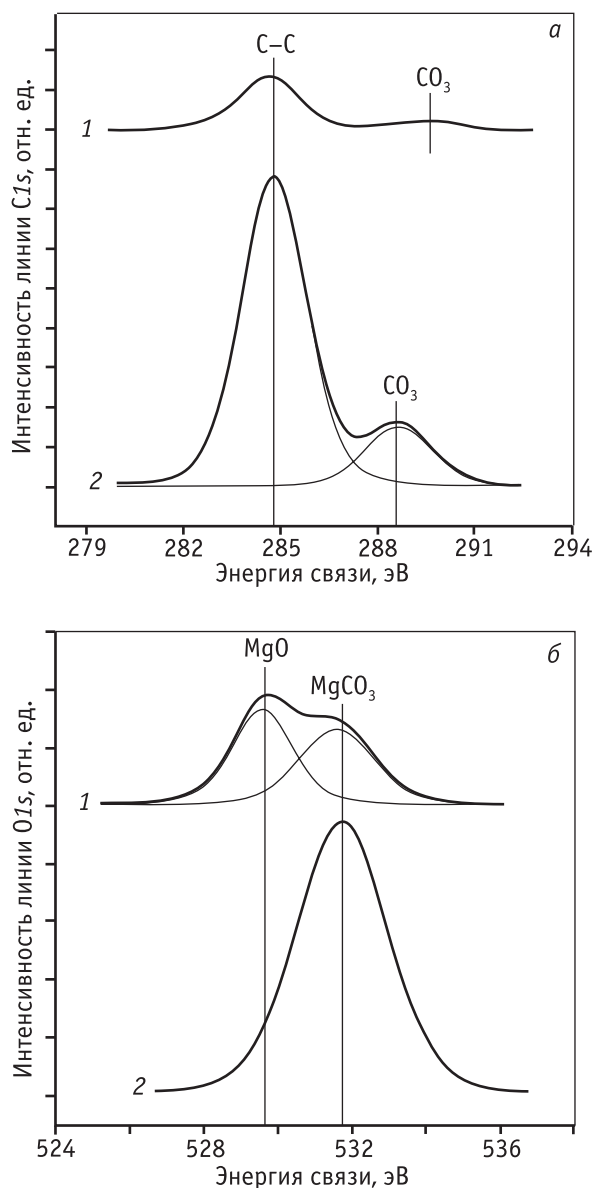


Рис. 3. РФЭС-спектры $\text{C}1s$ (а) и $\text{O}1s$ (б) образцов: 1 – $\text{MgO}_{[350]}$ (исходный); 2 – $\text{MgO}_{[350]}$ (после реакции). Спектры нормированы к интегральной интенсивности соответствующих спектров $\text{Mg}2s$

то- и водостойкостью. При сплавлении с оксидами типа M_2O_3 (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 и др.) оксид магния образует шпинели $\text{MgM}_2^{\text{III}}\text{O}_4$. В работе Париды с соавторами [24] была показана высокая активность, а также термическая стабильность алюмомagneзиевых гидротальцитов в процессе образования кетона из уксусной кислоты при температуре 350 °С. Исходя из этого, с целью повышения стабильности оксид магния был модифицирован Al_2O_3 , SiO_2 и ZrO_2 с последующей прокалкой при 1200 °С. Как видно из данных, приведенных в табл. 4, удельная поверхность

Таблица 4

Текстурные характеристики образцов на основе MgO

Образец	Температура прокаливания, °C	Удельная поверхность, $S_{БЭП}$, м ² /г	Объем пор, см ³ /г
MgO _[350]	350	75	0,34
MgO _[1200]	1200	28	0,15
MgO-Al ₂ O ₃	1200	16	0,08
MgO-ZrO ₂	1200	6	0,02
MgO-SiO ₂	1200	10	0,04

оксида магния после прокаливания значительно уменьшилась, но начальная активность MgO, прокаленного при 1200 °C, увеличилась по сравнению с MgO_[350] (рис. 4). Как и в случае MgO_[350], на образце MgO_[1200] степень превращения пентановой кислоты со временем заметно снижается, при этом выход CO₂ снижается незначительно. На рис. 5 приведена зависимость выхода CO₂ и дибутилкетона от времени реакции для образцов MgO, прокаленных при разных температурах, и для реакции, протекающей без катализатора. Для образца MgO_[350] выход CO₂ во времени уменьшается пропорционально степени превращения. В случае MgO_[1200] молярное соотношение CO₂/дибутилкетон в продуктах изменяется во времени и после 3 ч проведения процесса приближается к единице. Возможно, это связано с постепенной блокировкой активных центров оксида магния диоксидом углерода. Выход CO₂ на MgO_[1200] выше, несмотря на меньшую площадь поверхности, и уменьшается он медленнее, чем в случае MgO_[350]. Можно предположить, что оксид магния, прокаленный при 1200 °C, не так быстро реагирует с кислотой с образованием соли, что говорит о его более высокой стабильности.

На рис. 6 и 7 приведены результаты испытания образцов MgO, модифицированных оксидами Zr, Si и Al. Из них видно, что поведение образцов в реакции идентично, различаются лишь значения скоростей превращения пентановой кислоты. Наибольшие значения конверсии кислоты и выхода продуктов (дибутилкетона и CO₂) наблюдаются при использовании MgO-SiO₂, наименьшие — в случае MgO-Al₂O₃.

В состав образца MgO-ZrO₂, согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 8), входит фаза оксида магния MgO, размер области когерентного рассеяния (ОКР) оксида превышает 1000 Å. Кроме

того, на рентгенограмме наблюдаются дифракционные пики, характерные для фазы диоксида циркония ZrO₂ кубической флюоритоподобной структуры. Кубическая фаза диоксида циркония является высокотемпературной и устойчивой при температурах 2285–2800 °C [30, 31]. Обнаружение в образце после прокаливания при 1200 °C кубической фазы с-ZrO₂ указывает на катионное модифицирование диоксида циркония с замещением катионов циркония в структуре оксида на катионы магния. Возможность стабилизации тетрагональной и кубической фаз диоксида циркония путем катионного модифицирования с использованием щелочнозе-

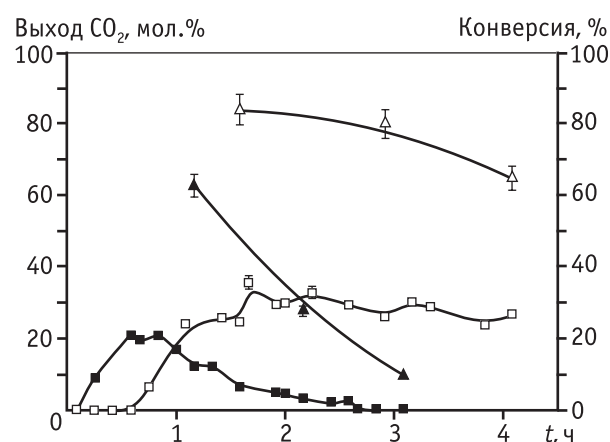


Рис. 4. Зависимость конверсии пентановой кислоты и выхода CO₂ от времени работы катализатора: □ – выход CO₂ на MgO_[1200]; ■ – выход CO₂ на MgO_[350]; △ – конверсия пентановой кислоты на MgO_[1200]; ▲ – конверсия пентановой кислоты на MgO_[350]. Условия реакции: температура 350 °C, давление 0,50 МПа

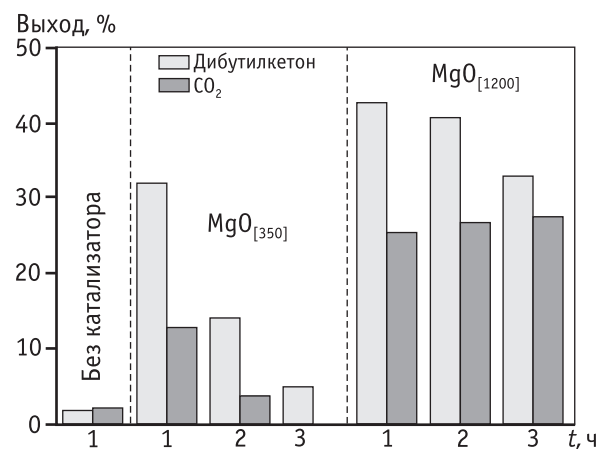


Рис. 5. Зависимость выхода дибутилкетона и CO₂ от времени работы катализатора MgO, прокаленного при 350 и 1200 °C. Условия реакции: температура 350 °C, давление 0,50 МПа

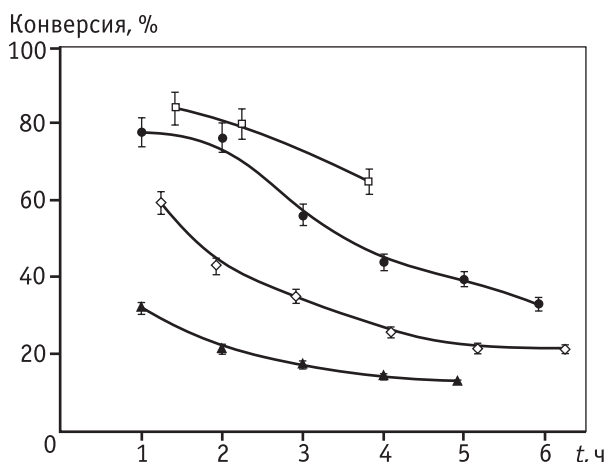


Рис. 6. Зависимость конверсии пентановой кислоты от времени работы катализаторов: $\text{MgO}_{[1200]}$ ($\square$); MgO-SiO_2 ($\bullet$); $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ ($\blacktriangle$); MgO-ZrO_2 ($\diamond$). Условия реакции: температура 350 °C, давление 0,50 МПа

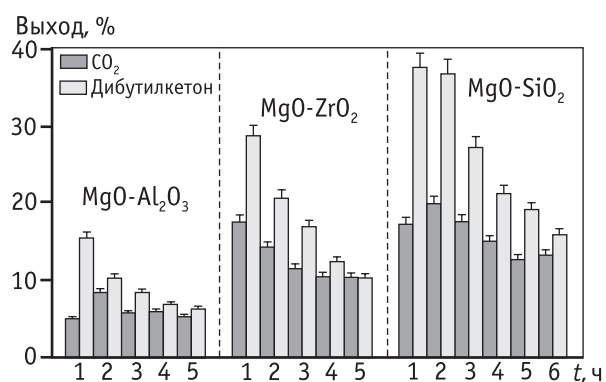


Рис. 7. Зависимость выхода дибутилкетона и CO_2 от времени работы катализаторов. Условия реакции: температура 350 °C, давление 0,50 МПа

мельных и редкоземельных элементов (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Y^{3+} , Sc^{3+} и др.) известна и широко используется [32]. При катионном модифицировании с образованием твердого раствора параметр элементарной ячейки c-ZrO_2 (кубической) должен линейно уменьшаться в зависимости от соотношения катионов циркония и магния, отличающихся ионными радиусами. Действительно, в базе данных ICSD есть сведения о смешанных оксидах составов $\text{Mg}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{O}_{1,8}$, $\text{Mg}_{0,096}\text{Zr}_{0,904}\text{O}_{1,904}$ с уменьшенными значениями параметра кубической элементарной ячейки $a = 5,080 \text{ \AA}$ и $a = 5,086 \text{ \AA}$. Фиксируемый в рассматриваемом образце оксид характеризуется большим параметром элементарной ячейки $a = 5,120 \text{ \AA}$, из чего следует, что содержание катионов магния в его структуре менее 10 мол.%. Основные интенсивные пики, наблюдаемые на дифракционной картине образца

MgO-SiO_2 принадлежат фазе оксида магния MgO , размер ОКР оксида превышает $1000 \text{ \AA}$. Кроме того, на рентгенограмме наблюдаются дифракционные пики, характерные для фазы силиката магния состава Mg_2SiO_4 , размер ОКР данной фазы $\approx 1000 \text{ \AA}$. В состав образца $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ входят фазы оксида магния MgO и алюмомагниевого шпинели состава MgAl_2O_4 . Содержание MgO (мас.%) в исследуемых образцах уменьшается в ряду $\text{MgO} (100) > \text{MgO} (90)\text{-ZrO}_2 > \text{MgO} (86)\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{MgO} (77)\text{-SiO}_2$ тогда как активность падает в ряду $\text{MgO} > \text{MgO-SiO}_2 > \text{MgO-ZrO}_2 > \text{MgO-Al}_2\text{O}_3$.

Таким образом, было показано, что в реакции декарбоксилирования модельного соединения бионефти — пентановой кислоты — в инертной атмосфере при температуре 350 °C и давлении 0,50 МПа катализаторы на основе оксида магния обладают высокой активностью. В присутствии MgO , прокаленного при 350 °C, конверсия реагента достигала 99,3 %. На всех исследуемых образцах единственным жидким продуктом реакции (селективность его образования составляет 100 %) является дибутилкетон, газообразные продукты декарбоксилирования — CO_2 и вода. Однако в исследуемом процессе оксид магния не обладает достаточной стабильностью, под которой понимается в первую очередь устойчивость в кислой среде. Основные причины дезактивации — образование карбоната магния на поверхности и магниевой соли пентановой кислоты. При увеличении температуры прокаливания MgO до 1200 °C, а также при введении в оксид магния стабилизирующих добавок (Al_2O_3 , SiO_2 и ZrO_2) дезактивация происходит главным образом за счет образования карбонатов, а не образования растворимых солей магния. Среди этих образцов наибольшие значения конверсии реагента и выхода CO_2 получены на MgO-SiO_2 .

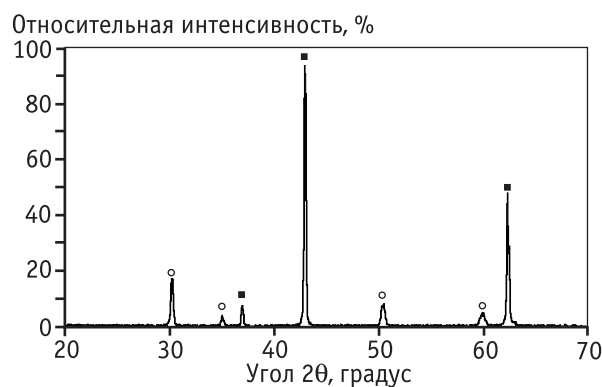


Рис. 8. Спектр РФА образца MgO-ZrO_2 : MgO ($\blacksquare$); ZrO_2 ($\circ$)

Заключение

На примере модельного соединения бионефти — пентановой кислоты — исследована активность катализаторов на основе оксида магния в реакции декарбоксилирования. Основным преимуществом данных катализаторов является их низкая стоимость по сравнению с традиционными катализаторами декарбоксилирования на основе благородных металлов. Однако магнийоксидные катализаторы недостаточно стабильны в условиях проведения реакции, а именно в кислой среде при температуре 350 °С. Основными причинами снижения их активности является образование карбоната магния на поверхности и магниевой соли пентановой кислоты.

С целью повышения стабильности исследовано влияние температуры прокаливания и модифицирующих добавок на стабильность магнийсодержащих катализаторов. Показано, что при увеличении температуры прокаливания MgO с 350 до 1200 °С, а также при введении в оксид магния стабилизирующих добавок (Al_2O_3 , SiO_2 и ZrO_2) дезактивация происходит главным образом за счет образования карбонатов, а не образования растворимых солей магния. Такие катализаторы более перспективны с точки зрения возможности регенерации, поскольку активный компонент не переходит в раствор, а остается на поверхности в виде карбонатов. Таким образом, дальнейшие исследования магнийсодержащих катализаторов декарбоксилирования должны быть направлены на разработку способа их регенерации.

Показано, что исследуемые оксиды обладают значительной активностью и селективностью в реакции получения из карбоновых кислот кетонов, которые находят применение в качестве растворителей и промежуточных соединений в синтезе различных химических продуктов [14]. Полученные данные могут быть в дальнейшем использованы для разработки катализаторов получения более ценных, чем биотопливо, органических продуктов из биомассы.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (проекты № 16.526.11.6003 и 16.740.11.0683) и гранта Президента РФ для ведущих научных школ НШ-524.2012.3.

Литература

1. De Miguel Mercader, F. Groeneveld, M.J., Kersten S.R.A., Venderbosch R.H., Hogendoorn J.A. // *Fuel*. 2010. Vol. 89. P. 2829.
2. Gayubo A.G., Valle B., Aguayo A.T., Olazar M., Bilbao J. // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2010. Vol. 85 P. 132.
3. Zhang Q., Chang J., Wang T., Xu Y. // *Energy Conversion and Management*. 2007. Vol. 48. P. 87.
4. Ardiyanti A.R., Khromova S.A., Venderbosch R.H., Yakovlev V.A., Heeres H.J. // *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012. Vol. 117—118. P. 105.
5. Pat. 244343A USA (Brevoord et al., 2007).
6. Mekhemer G.A.H., Halawy S.A., Mohamed M.A., Zaki M.I. // *Journal of Catalysis*. 2005. Vol. 230. P. 109.
7. Pat. 3391191A1 US (Velde, 1968).
8. Pat. 834273A GB (Chesrown et al., 1956).
9. Pat. 836205A GB (Christensen et al., 1956).
10. Pat. 06075689 EP (Brevoord et al., 2006).
11. Pat. 3660491A1 US (Thigpen et al., 1972).
12. Zhang A., Ma, Q., Wang K., Liu X., Shuler P., Tang Y. // *Appl. Catal. A*. 2006. Vol. 303. P. 103.
13. Randery S.D., Warren J.S., Dooley K.M. // *Appl. Catal. A*. 2002. Vol. 226. P. 265.
14. Dooley K.M., Bhat A.K., Plaisance C.P., Roy A.D. // *Appl. Catal. A*. 2007. Vol. 320. P. 122.
15. Nagashima O., Sato S., Takahashi R., Sodesawa T. // *Journal of Molecular Catalysis A*. 2005. Vol. 227. P. 231.
16. Glinski M., Koziol A., Lomot D., Kaszkur Z. // *Appl. Catal. A*. 2007. Vol. 323. P. 77.
17. Mäki-Arvela P., Snåre M., Eränen K., Myllyoja J., Murzin D.Y. // *Fuel*. 2008. Vol. 87. P. 3543.
18. Ping E.W., Pierson J., Wallace R., Miller J.T., Fuller T.F., Jones C.W. // *Applied Catalysis A: General*. 2011. Vol. 396. P. 85.
19. Simakova I., Simakova O., Mäki-Arvela P., Murzin D.Y. // *Catalysis Today*. 2010. Vol. 150. P. 28.
20. Snåre M., Kubičková I., Mäki-Arvela P., Eränen K., Wärnå J., Murzin D.Y. // *Chemical Engineering Journal*. 2007. Vol. 134. P. 29.
21. Kubičková I., Snåre M., Eränen K., Mäki-Arvela P., Murzin D.Yu. // *Catal. Today*. 2005. Vol. 106. P. 197.
22. Kubičková I., Snåre M., Eränen K., Mäki-Arvela P., Murzin D.Yu. // *Chemical Engineering Journal*. 2007. Vol. 134. P. 29.
23. Scofield J.H. // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 1976. Vol. 8. P. 129.
24. Parida K., Das J. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2000. Vol. 151. P. 185.
25. Химическая энциклопедия: В 5 т.: Т. 1 / Редкол.: Кнунянц И.Л. (гл. ред.) и др. М.: Большая Российская энцикл., 1999. С. 56.
26. Химическая энциклопедия: В 5 т.: Т. 5 / Редкол.: Зефиоров Н.С. (гл. ред.) и др. М.: Сов. энцикл., 1988. С. 667.

27. Khassin A.A., Yurieva T.M., Kaichev V.V., Bukhtiyarov V.I., Budneva A.A., Paukshtis E.A., Parmon V.N. // J. Mol. Catal. A. 2001. Vol. 175. P. 189.
28. Khairallah F., Glisenti A. // J. Mol. Catal. A. 2007. Vol. 274. P. 137.
29. Позин М.Е. Технология минеральных солей. 4-е изд. Ч. 1. Л., 1974. С. 263.
30. Smith D.K., Cline C.F. // J. Amer. Ceram. Soc. 1962. Vol. 45. P. 249.
31. Сухаревский Б.Я., Алапин Б.Г., Гавриш А.М. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1965. Т. 1, № 9. С. 1537.
32. Иванова А.С. // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42, № 3. С. 394.

УДК 577.15

ОСОБЕННОСТИ ФЕРМЕНТАТИВНОГО ГИДРОЛИЗА КАСТОРОВОГО МАСЛА

© 2013 г. **В.С. Гамаюрова,**
М.Е. Зиновьева,
Чан Т.Т. Хыонг

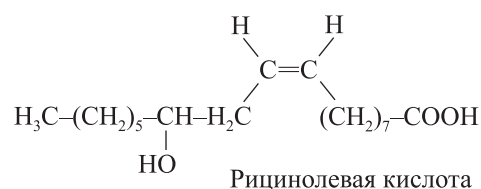
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВПО «КНИТУ»)

Введение

Касторовое масло, получаемое из семян клещевины, относится к невысыхающим жидким маслам и содержит до 85 % рицинолевой кислоты, а современные селекционированные сорта клещевины позволяют получать масло с содержанием рицинолевой кислоты до 95 %. Основные мировые производители касторового масла — Индия и Китай. Благодаря высокому содержанию рицинолевой кислоты касторовое масло широко используется в медицине и ветеринарии, а такие свойства, как высокая вязкость, оксидостойкость и большая плотность, позволяют использовать его в промышленности для различных целей.

Одно из важнейших направлений в использовании касторового масла — получение рицинолевой кислоты. Это непредельная гидроксикислота, име-

ющая *цис*-конформацию у 9-го атома углерода и хиральный 12-й атом углерода.



Рицинолевая кислота представляет интерес для медицины, так как обладает эффективным бактерицидным, противовоспалительным и противогерпетическим действием. Но основная область ее применения — органический синтез: получение ряда кислот (себаценовой, ундециленовой и азе-лаиновой), гептанола, 2-октанола, ПАВ и других ценных продуктов [1, 2]. Получают рицинолевую кислоту гидролизом касторового масла. В промышленности используют щелочной гидролиз при 150 °С с последующим подкислением. Получаемая кислота имеет неприятный запах и окрашена, содержит много примесей, в частности трудно отделяемый сульфат натрия [3–5]. При этом кроме рицинолевой кислоты образуется дирицинолевая, а при более высоких температурах — тетра- и пента-рицинолевые кислоты.

Гамаюрова В.С. — д-р хим. наук, проф. кафедры пищевой биотехнологии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВПО «КНИТУ»). Тел.: 2-314-165. E-mail: gamaur@kstu.ru

Зиновьева М.Е. — канд. техн. наук, доцент того же университета. Тел.: 2-314-173. E-mail: zino-mari@yandex.ru

Чан Тхи Хыонг — аспирант того же университета. Тел. тот же. E-mail: huong_hthb0902@yahoo.com