

УДК 542.97: 547.915 :
: 662.75: 665.11

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДНЫХ БИОТОПЛИВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАСЛОЖИРОВОГО СЫРЬЯ. СОВРЕМЕННЫЕ ПОДХОДЫ

© 2011 г. **А.В. Лавренов,**
Е.Н. Богданец, Ю.А. Чумаченко,
В.А. Лихолобов

Учреждение РАН. Институт проблем переработки углеводов
СО РАН, Омск

Введение

Биотоплива и процессы их получения находятся в центре внимания мировой химической промышленности. При этом учитываются не только необходимость формирования дополнительных источников энергии для транспортной техники, но, прежде всего, экологические показатели биотоплив и, главное, использование при их производстве возобновляемого (в основном растительного) сырья. Об актуальности биотоплив, в том числе для России, уже сказано немало (см., например, фундаментальный обзор [1] или недавно вышедшую работу [2]).

В промышленном масштабе уже довольно давно получают и используют биотопливо (так называемого первого поколения) двух главных видов: 1) биоэтанол, вырабатываемый из сельскохозяйственной продукции, содержащей крахмал или сахар, используемые в качестве компонента товарных бензинов; 2) биодизельное топливо (биоДТ) — смесь метиловых эфиров жирных кислот, получаемая из растительных масел переэтерификацией триглицеридов метанолом.

Обстоятельный большой обзор работ отечественных ученых [3], посвященных использованию растительных и животных жиров в качестве сырья для товарных топлив, появился еще в 1992 г. Так что вопросы получения биотоплив не новы для россий-

ской действительности и ученых, но, к сожалению, в последние 20 лет не имели должного практического развития.

Мировое производство биоэтанола (Бразилия, США, страны ЕС и др.) в несколько раз превышает производство био(ДТ), лидерами в его производстве являются страны ЕС. Крупные производители и потребители расположены в Германии, Франции, Испании, Италии, Малайзии, Австрии, Бельгии, Дании, США, Чехии. В 2007 г. мировое производство био(ДТ) составило 7,9 млн т и в ближайшие годы будет продолжать расти.

Следующим шагом должно стать освоение производства биотоплив второго поколения, предусматривающее получение спиртов, бензиновых и дизельных топлив на основе продуктов газификации и пиролиза лигноцеллюлозной биомассы [4]. Тем не менее, вопросам технического использования жиров в качестве сырьевого источника для производства топлив по-прежнему уделяется значительное внимание, концентрируемое на развитии вариантов дезоксигенации жиров с целью получения из них углеводородных компонентов, сходных по свойствам с топливами нефтяного происхождения. При этом в качестве сырья могут быть использованы не только растительные масла (рапсовое, соевое, пальмовое и др.), но и животные жиры и сало.

Используемые подходы к дезоксигенации жиров по принципам организации практически идентичны таким процессам нефтехимии и нефтепереработки как пиролиз, каталитический крекинг, гидроочистка, гидрокрекинг и гидроизомеризация. Преимущества этих процессов для переработки масложирового сырья по сравнению с переэтерификацией:

Лавренов А.В. – канд. хим. наук, зам. директора по научной работе (644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54). Тел.: (381) 267-33-32, факс: (381) 264-61-56. E-mail: lavr@ihcp.oscsbras.ru.

Богданец Е.Н. – вед. инженер. Телефон, факс и эл. почта те же.

Чумаченко Ю.А. – инженер. Тел.: (381) 267-03-14, факс: (381) 264-61-56. E-mail: juliana@ihcp.oscsbras.ru.

Лихолобов В.А. – докт. хим. наук, профессор, чл.-корр. РАН, директор. Тел.: (381) 267-04-50, факс: (381) 264-61-56. E-mail: val@ihcp.oscsbras.ru.

- возможность получения широкого спектра углеводородных продуктов — бензина, керосина, реактивного и дизельного топлив, легких алкенов;

- свойства получаемых топлив по всем показателям не уступают традиционным нефтяным;

- отсутствие образования глицерина;

- возможность интеграции в инфраструктуру действующих нефтеперерабатывающих предприятий.

В обзорных работах [1, 2] проблеме переработки жиров именно в углеводородные топливные компоненты уделено незаслуженно мало внимания. Содержание обзора [5], сфокусированного на каталитических методах получения биоДТ всех видов, также не позволяет увидеть полную картину интенсивности проведения исследований и создания технологий в данной области. В данной работе сжато изложены основные научные и технические достижения в развитии процессов деоксигенации масложирового сырья для получения углеводородных биотоплив за последние 15 лет.

Высокая актуальность получения углеводородных биотоплив на основе жиров подтверждается результатами патентного поиска, в ходе которого было отобрано более 50 патентных документов, исключая документы-аналоги. Их анализ показывает, что в данном направлении сегодня работают минимум 16 компаний из 11 стран мира. По общему количеству разработок лидером является Япония, 2-е место занимают США, за ними — Канада и Финляндия (рис. 1). В Японии разработчики наиболее развивают технологии каталитического крекинга, в Финляндии — исключительно процессы гидропереработки. В Канаде особое внимание уделяется пиролизу масел и жиров.

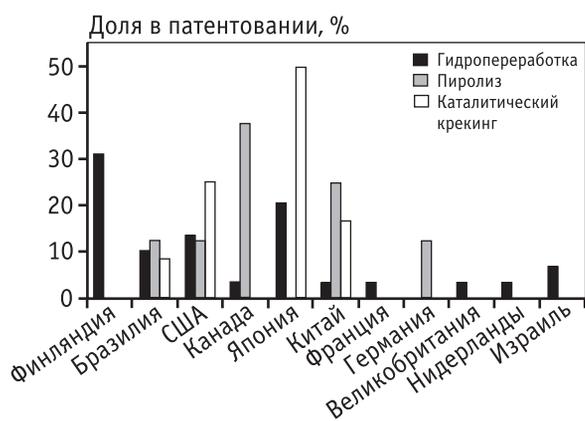


Рис. 1. Степень участия стран в патентовании основных процессов получения углеводородных биотоплив из масложирового сырья

Термический крекинг и пиролиз

Применительно к переработке биомассы (в том числе растительных масел) термины «термический крекинг» и «пиролиз» используют как синонимы, поскольку во всех случаях температурная область процессов 300—500 °С. В условиях этих чисто термических процессов часто не удается достичь высокой степени превращения исходного сырья, а также селективности в образовании углеводородных продуктов. Применение пиролиза, как правило, направлено на получение дизельных фракций.

Из механизма и термодинамических характеристик пиролиза триглицеридов [6] следует, что для получения дизельных фракций температура пиролиза должна быть выше 400 °С; сначала разрываются С—О-связи (при $t \geq 288$ °С) с образованием жирных кислот, а затем β -С=С-связи (при $t \geq 400$ °С) с образованием углеводородов (последний обзор по термическому превращению триглицеридов [7] был представлен в 2007 г.). В результате пиролиза при 350—400 °С соевого, пальмового, или касторового масла можно достигать выхода дизельной фракции 60—75 мас.% [8]. Наряду с алканами, алкенами и диенами в состав жидких продуктов пиролиза входят карбоновые кислоты. Формирование ароматических углеводородов практически не происходит. Пиролиз масла *Canola* приводит к преимущественному образованию алкенов, выход которых достигает максимума (40 мас.%) при 450—500 °С [9]. Присутствие водяного пара повышает выход легких алкенов C_2 — C_4 и снижает выход ароматических углеводородов [10].

С учетом возможности эффективной интеграции переработки растительного и нефтяного сырья на базе действующих нефтеперерабатывающих предприятий наиболее эффективными технологиями получения топлив из биомассы считают каталитический крекинг и гидропереработку [11].

Каталитический крекинг

В отличие от пиролиза каталитический крекинг растительных масел и жиров, крекинг нефтяного сырья направлены на получение компонентов бензиновых топлив, в данном случае био- или «зеленого» бензина.

В качестве катализаторов крекинга масложирового сырья за последнее десятилетие были протестированы цеолитные материалы ZSM-5, β -, USY, MCM-41, а также их композиции. Состав продуктов

крекинга зависит не только от вида используемого катализатора, но и от природы растительного масла. В ходе крекинга при 400–550 °С наряду с первичными и вторичными реакциями крекинга и дезоксигенирования, идут реакции олигомеризации, ароматизации и др. [12].

В 1995–1998 гг. активно изучали крекинг на примере масла Canola канадские ученые [13–19]. В качестве наиболее эффективного катализатора был выбран ZSM-5, позволяющий достигать практически полного превращения исходного масла и выхода жидких углеводородов до 63 мас.%, состав которых обогащен ароматическими соединениями [13]. При крекинге на алюмофосфатных системах (SAPO-5, SAPO-11, MgAPO-36) выход жидких продуктов не превышает 48 мас.% [16].

В 1999–2007 гг. основная масса публикаций по каталитическому крекингу растительных масел связана с работами, выполненными в Малайзии [20–31]. Среди большого числа исследованных каталитических систем (см. таблицу) лучшие результаты у ZSM-5. При 450 °С на этом цеолите степень превращения пальмового масла может достигать не менее

96,8, а выходы фракций: бензина, керосина и дизельной (ДТ) — 44,6, 19,6 и 6,7 мас.% соответственно.

Были оптимизированы условия крекинга масла с использованием промышленного катализатора на основе цеолита Y в редкоземельной форме [21]. Показано, что при 450 °С, времени контакта 20 с и массовом отношении катализатор : масло = 5 можно достичь степени превращения 75,8 % и выхода бензиновой фракции 33,5 мас.% с содержанием ароматических углеводородов 40,6 мас.%.

В исследованиях по каталитическому крекингу триглицеридов отдельно можно выделить направление, связанное с преимущественным получением не бензиновых, а дизельных продуктовых фракций. Например, разработанный в Бразилии процесс крекинга «UnB/Embrapa», реализуемый на катализаторе, представляющем композицию оксидов алюминия, олова и цинка, позволяет при 390 °С получать ДТ с выходом до 78 мас.%.

Fraunhofer Institute (Германия) предлагает для коммерциализации процесс «Greasoline», в котором животный жир и/или растительное масло при 450–600 °С разлагаются до углеводородов на неподвижном слое активированного угля,

не только катализирующего реакцию, но и реагирующего с первичными продуктами крекинга как восстановитель кислородсодержащих соединений. В результате в расчете на сырье можно получать до 55 мас.% дизельного компонента.

Китайскими разработчиками [32] для получения ДТ было предложено использовать 30–50-мин контактирование очищенного животного или растительного масла при 200–500 °С с 6–17-кратным избытком оксида алюминия.

Ряд фирм уже предлагает готовые для практического использования процессы крекинга жиров с использованием промышленных установок каталитического крекинга-флюида (ККФ), наиболее часто с вариантами переработки смесей нефтяного и биосырья. Компанией «Petrobras» разработан способ [33] для получения малосернистого ДТ с цетановым

Показатели крекинга пальмового масла на разных катализаторах при 450 °С и массовой скорости подачи сырья 2,5 ч⁻¹ [20–30]

Катализатор	Степень превращения, %	Выход, мас.%		
		бензина	керосина	ДТ
HZSM-5	96,8	44,6	19,6	6,7
MCM-41	84,6	20,9	3,4	30,6
10 % MCM-41 + HZSM-5	95,4	47,1	14,4	6,6
USY	70,7	14,3	5,0	2,3
30 % HZSM-5 + USY	76,5	22,7	12,6	5,6
10 % HZSM-5 + H-β	59,9	9,4	5,4	3,0
цеолит H-β ^{*1}	70,9	16,1	18,5	6,8
MCM-41 ^{*1}	72,7	30,3	7,4	3,7
40 % MCM-41 + H-β ^{*1}	72,7	33,1	6,34	1,9
SBA-15 ^{*2}	61,4	20,7	15,5	4,8
Al-SBA-15 ^{*2}	88,2	36,0	17,2	4,6
Al-MCM-41 ^{*2}	82,8	32,6	20,0	6,7
Ca-MCM-41 ^{*2}	89,9	25,8	25,4	11,9
30 % MCM-41 + HZSM-5 ^{*2}	92,9	38,2	14,0	1,3
30 % SBA-15/HSZM-5 ^{*2}	97,9	41,9	15,9	1,8

^{*1} Отработанное пальмовое масло.
^{*2} Отходы масляного производства (смесь жирных кислот).

числом более 40 п. на установке с двумя (не менее) реакторами ККФ: в одном перерабатывают тяжелое нефтяное сырье в традиционных режимах (490–650 °С, $\tau_{\text{конт}} = 2\div 8$ с, катализатор : углеводороды = 4 : 10), в другом — касторовое масло в более мягких условиях (350–400 °С, $\tau_{\text{конт}} = 1\div 1,5$ с, катализатор : масло = 1 : 4). Оба реактора работают одновременно на стандартном цеолитсодержащем катализаторе. Из биосырья при 400 °С можно получать ДТ с выходом 68,9 мас.%. Для повышения выхода бензина (37,7 мас.%) на крекинг подают смешанное сырье.

При крекинге рапсового масла в условиях ККФ, 485–585 °С, согласно [34], выход бензина достигал 34 мас.%. Компания «Nippon Oil» предлагает ККФ [35] для переработки смешанного сырья (30 мас.% соевое масло, 70 — гидроочищенный вакуумный газойль) при 480–540 °С, $p = 0,1\div 0,3$ МПа, массовом отношении катализатор : сырье = 1 : 3, $\tau_{\text{конт}} = 1\div 3$ с. В состав катализатора входят 10–50 мас.% ультрастабильного цеолита Y. В процессе обеспечивается выход бензина 47,8 мас.%.
Технология «UOP» [36] предусматривает предварительную очистку биосырья (соевого масла) на ионообменной смоле Amberlist и крекинг при 566–630 °С при отношении катализатор : масло = 1 : 4. Выход бензина может достигать 45,4 мас.% при использовании бицеолитного (ZSM-5, Y) катализатора производства компании «W.R.Grace». Может быть использован и вариант переработки смешанного сырья.

Гидропереработка

Процессы гидропереработки жиров направлены исключительно на получение компонентов ДТ и,

значительно реже, керосина или реактивных топлив, представленных почти исключительно алканами C_{15} – C_{18} . В самом общем случае каталитические превращения растительных масел в присутствии водорода идут согласно схеме (рис. 2), предложенной в [37], и включают гидрирование триглицеридов, их гидрокрекинг с образованием пропана и свободных жирных кислот, а также переход последних в н-алканы посредством декарбоксилирования, декарбонилирования и «восстановления» (гидрирование/дегидратация). «Восстановление» карбоновых кислот представляется как многостадийный процесс, включающий образование на первой стадии спиртов, затем их дегидратацию и насыщение промежуточных алкенов до алканов. Кислород в условиях гидропереработки масложирового сырья удаляется моно- и диоксидом углерода, а также водой. Вторичные реакции гидрокрекинга, изомеризации, циклизации и ароматизации могут приводить (в зависимости от условий процесса и используемого катализатора) к образованию заметных количеств легких алканов, изоалканов, нафтеновых и ароматических углеводородов.

Исследователи в области гидропереработки растительных масел по-разному и весьма условно называют процессы превращения триглицеридов в углеводороды «гидроочисткой», «гидрокрекингом», «гидроконверсией» и т.д. Выбрав главным признаком всего разнообразия этих процессов удаление кислорода в присутствии водорода, мы хотели бы, представляя конкретные данные, ограничиться единым определением «гидродеоксигенация».

Применение гидродеоксигенации позволяет с высоким выходом (до 80–90 мас.%) получать из рас-

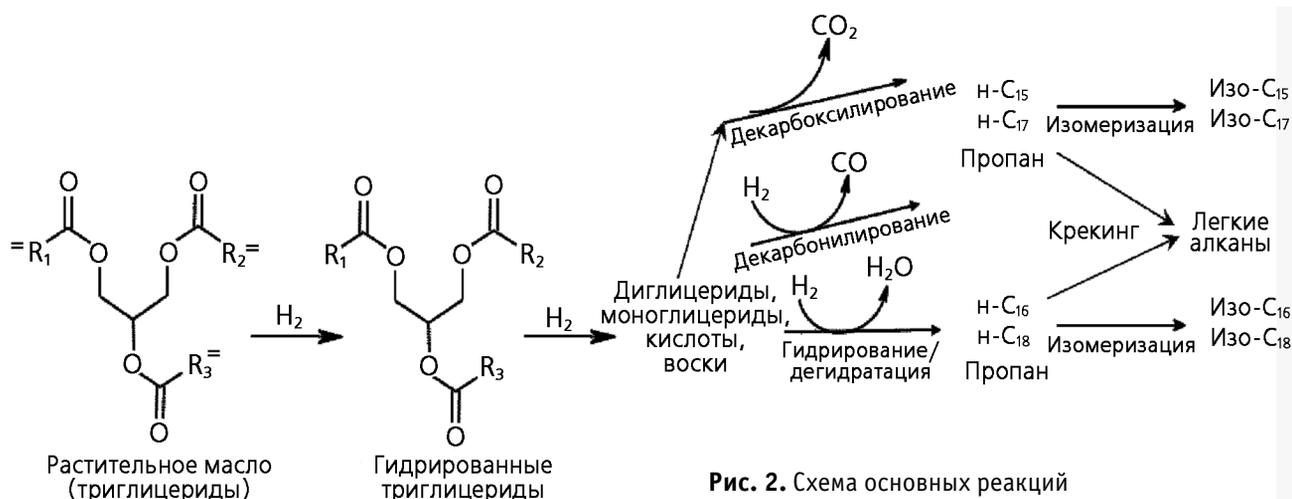


Рис. 2. Схема основных реакций в ходе гидропереработки масложирового сырья [37]

тительных масел высокоцетановые (более 80 п.) дизельные топлива малой плотности, отличающиеся низким содержанием ароматических углеводородов и практическим отсутствием сернистых соединений. Один из первых вариантов преимущественного получения из растительного масла жидких алканов C_{15} – C_{18} запатентован в 1991 г. [38]. Для реализации процесса было предложено использовать промышленные сульфидные Ni–Mo- и Co–Mo-катализаторы в типичных условиях гидроочистки/гидрокрекинга нефтяных дизельных фракций: 350–450 °С, 4,8–15,2 МПа, объемная скорость подачи 0,5–5,0 ч⁻¹.

Можно выделить восемь зарубежных компаний, активно работающих в направлении создания и коммерциализации технологий гидродеоксигенации растительных масел для получения углеводородных дизельных топлив: «Neste Oil», «UOP», «Natural Resources Canada», «Conoco Phillips», «BP», «Nippon Oil Corp.», «BIOeCON».

«CanMet Energy Technology Centre», входящий в состав компании «Natural Resources Canada», разработал процесс «Supercetane» [38, 39], в котором выход ДТ составляет 70–80 мас.% (85–93 об.%), цетановое число ДТ достигает около 100 п., содержание серы в топливе менее 10 ppm. Процесс проводят на Ni–Мо или Co–Mo-катализаторах гидроочистки.

Компания «Neste Oil» (Финляндия) активно рекламирует и предлагает свой процесс NExBTL (NEx generation Biomass To Liquid) [5] противопоставляя его получению биодизельного топлива трансэтерификацией. В процессе NExBTL используются сульфидные катализаторы компании «Albemarle», а в качестве сырья — смеси растительных и животных жиров. БиодТ, получаемое в процессе NExBTL, характеризуется цетановым числом 84–99 п. и не содержит соединений кислорода, азота и ароматических углеводородов. В Порво (Финляндия) в 2007 г. введена в эксплуатацию первая установка NExBTL мощностью 170 тыс. т в год.

Образующиеся на стадии гидродеоксигенации в процессе NExBTL н-алканы могут быть подвергнуты гидроизомеризации для улучшения низкотемпературных свойств ДТ. Согласно патенту [40], стадия гидроизомеризации в технологии NExBTL может реализовываться при 200–500 °С, 7,0 МПа, объемной скорости не более 10 ч⁻¹ с использованием в качестве катализаторов систем Pt/SAPO-11/Al₂O₃, Pt/ZSM-22/Al₂O₃, Pt/ZSM-23/Al₂O₃ или Pt/SAPO-11/SiO₂. Патенты «Neste Oil» 2004–2007 гг. предусматривают варианты совершенствования процесса:

гидроизомеризацию в противотоке [41], повышение активности сульфидного катализатора преобразованием водородом при 150–250 °С, снижение температуры гидродеоксигенации до 250–350 °С, снижение потребления водорода [42], рецикл продуктовой углеводородной фракции [43], что позволяет снизить степень прохождения побочных реакций циклизации, ароматизации, крекинга, повысить стабильность работы катализатора и обеспечить выход дизельной фракции не менее 86,4 мас.%.

При гидроизомеризации алкановых продуктов гидродеоксигенации растительных масел с применением катализатора Pt/HZSM-22/Al₂O₃ [44] выход составляет не менее 90 мас.%, отношение изоалканы:н-алканы достигает 3,7–4,7 при цетановом числе 81–84 п. В случае катализатора Pt/SAPO-11/Al₂O₃ [45] выход несколько ниже (не менее 88 мас.%), отношение изоалканы:н-алканы может быть повышено до 6,8 при цетановом числе 79–85 п.; наилучшие результаты гидроизомеризации обеспечиваются при 320–330 °С, 5–6 МПа, отношении водород : углеводороды = 300 м³/м³ и объемной скорости подачи сырья 2–3 ч⁻¹.

Процесс гидродеоксигенации соевого масла и животных жиров на сульфидных катализаторах гидроочистки был разработан и американской компанией «Conoco Phillips», которая в 2006 г. приступила к производству биодТ («Renewable Diesel») на заводе «Whitegate Refinery» (г. Корк, Ирландия) в объеме 1000 баррелей в сутки. «Nippon Oil Corp.» и «Toyota Motor Corp.» с 2005 г. совместно работают над технологией BHD (Bio Hydrofined Diesel) для получения дизельного компонента с цетановым числом 101 п. из пальмового масла гидродеоксигенацией на традиционном катализаторе гидроочистки. При 260–360 °С, 6–10 МПа достигается полное превращение триглицеридов с выходами продуктов C_{15} – C_{18} 85 мас.%, газов (CO₂, CH₄, C₃H₈) 5 мас.%, воды 10 мас.%.

Компанией «UOP» в сотрудничестве с итальянской компанией «Eni S.p.A.» разработана технология Ecofining гидропереработки растительных триглицеридов (соевого, пальмового, рапсового масел) в высокоцетановое ДТ (Green Diesel), обогащенное изоалканами [46]. Принципиальная технологическая схема процесса представлена на рис. 3. Растительное масло смешивают с водородом, доводят до 200–300 °С и подают в реактор для гидродеоксигенации (сульфидный катализатор) и последующей гидроизомеризации. Жидкие продукты отделяют

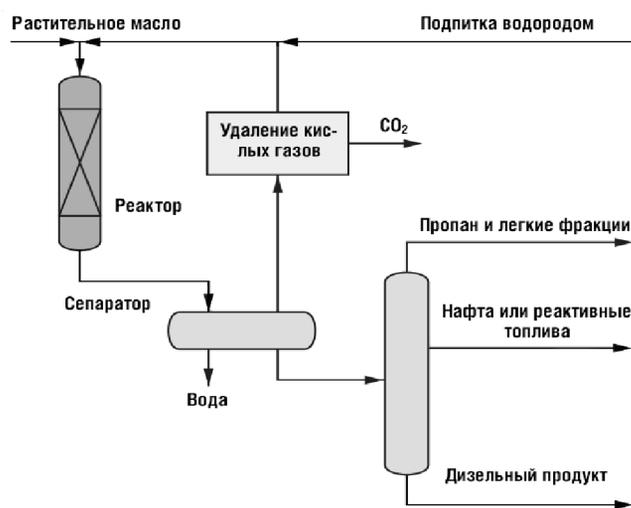


Рис. 3. Принципиальная технологическая схема процесса Ecofining фирмы «UOP» [46]

в сепараторе от рециркулирующего газа и направляют в секцию фракционирования. Конструкция секции фракционирования может меняться от одноклонной системы, позволяющей получать ДТ, соответствующее спецификациям, и нестабильный бензин, до трехклонной системы, обеспечивающей выделение пропана, бензино-керосиновой и дизельной фракций. Рециркулирующий газ подвергается аминной очистке от CO_2 . В процессе достигается полная степень превращения триглицеридов. В зависимости от условий выход дизельной фракции может варьироваться от 88 до 99 об.%, а температура помутнения топлива — достигать $-10\text{ }^\circ\text{C}$. Расход водорода составляет 1,5–3,8 мас.%. Во всех случаях биодизельный продукт имеет цетановое число более 80 п. и практически не содержит сернистых и ароматических соединений.

Таким образом, в качестве катализаторов гидродезоксигенации триглицеридов наиболее известны сульфидные системы гидроочистки Ni—Mo или Co—Mo. Однако опыт практического применения последних показывает, что из-за низкого содержания серы в исходном масложировом сырье эти катализаторы могут быстро терять активность под действием восстановительной среды. Возможное поддержание стабильности их работы специальным введением в реакционную среду сернистых соединений снижает преимущества получения биоДТ. Кроме того, образующиеся в присутствии сульфидных катализаторов углеводородные продукты состоят практически только из алканов C_{15} — C_{18} нормального строения, которые необходимо дополнитель-

но подвергать гидроизомеризации для достижения необходимого уровня низкотемпературных свойств товарного ДТ. В этой связи актуальной становится разработка несурфидных катализаторов гидродезоксигенации, прежде всего на основе металлов VIII группы (Pt, Pd, Ni, Co) и разных неорганических носителей, в том числе позволяющих в одну стадию получать топливные компоненты необходимого фракционного состава и с заданной температурой помутнения.

Для организации одностадийного получения низкозастывающего ДТ из жирового сырья очевидно необходим полифункциональный катализатор, который наряду с активацией молекулярного водорода и атомов кислорода, входящих в состав триглицеридов и производных от них продуктов, должен иметь кислотные свойства, оптимальные для реакций изомеризации. В качестве таких катализаторов прежде всего были рассмотрены цеолитсодержащие системы, модифицированные благородными металлами. Однако ненасыщенность растительных масел даже при высоких давлениях водорода приводит к быстрому осмолению и к потере активности цеолитных катализаторов. Была показана [47] применимость для одностадийного превращения подсолнечного масла катализатора Pd/SAPO-31, но несмотря на более низкую кислотность кремний-алюмофосфатов по сравнению с цеолитами, дезактивация катализатора происходила первые семь часов его работы.

Нами недавно [48, 49] была установлена возможность полной гидродезоксигенации подсолнечного масла на нанесенных металлических (Pt; Pd; Ni; Co) катализаторах, полученных с использованием в качестве носителя боратсодержащего оксида алюминия (B_2O_3 — Al_2O_3). На катализаторе Pt/ B_2O_3 — Al_2O_3 процесс гидродезоксигенации идет с общим выходом жидких углеводородных продуктов 71,1–77,6 мас.%. При этом система Pt/ B_2O_3 — Al_2O_3 в несколько раз активнее в гидродеоксигенации, чем Pt/ Al_2O_3 . Это связывается с повышенной кислотностью алюмообратного носителя по сравнению с оксидом алюминия, которая необходима и для реакции дегидратации спиртов, являющейся стадией «восстановления» карбоновых кислот в алканы. При $350\text{ }^\circ\text{C}$ на катализаторе Pt/ B_2O_3 — Al_2O_3 , как и на сульфидных катализаторах, в качестве основных продуктов гидродезоксигенации образуются n-алканы C_{17} и C_{18} . Осуществление процесса при $400\text{ }^\circ\text{C}$, 4,0 МПа и массовой скорости подачи сырья $1,0\text{ ч}^{-1}$

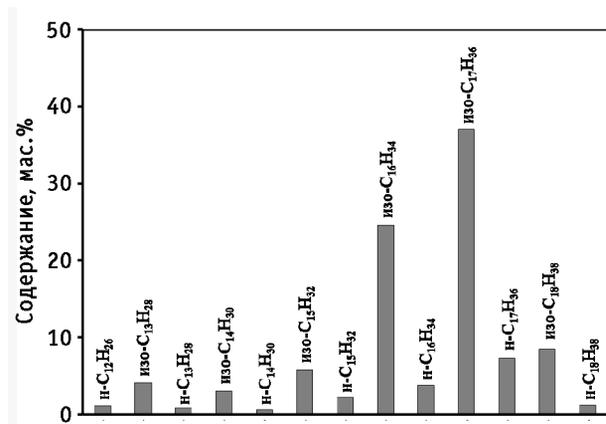


Рис. 4. Основные компоненты дизельной фракции, образующейся при гидродезоксигенации подсолнечного масла на катализаторе Pt/V₂O₃-Al₂O₃

обеспечивает получение компонента ДТ (пределы кипения: 200—350 °С) с выходом 69,4 мас.%, состоящего только из алканов C₁₂—C₁₈ при массовой доле изокомпонентов до 83 % (рис. 4). При этом продолжительность стабильной работы катализатора составляет не менее 20 ч.

Исследование [50] серии катализаторов на основе карбида молибдена, сформированного на поверхности оксида алюминия, показало их применимость для стабильного получения ДТ из растительного масла в условиях гидродезоксигенации при 350 °С с выходом до 87 мас.%. В составе дизельной фракции доминируют алканы C₁₈ (до 66 мас.%), что свидетельствует о преимущественном на этих системах процессе «восстановления», а не реакций декарбонирования и декарбонилирования карбоновых кислот.

При анализе возможностей экономически оправданной промышленной реализации технологий гидропереработки масел и жиров часто в качестве наиболее эффективных решений рассматривают прямое использование действующих установок гидроочистки и гидрокрекинга за счет их перевода на смесь биоконпонентов с вакуумным газойлем или с дизельной фракцией.

Бразильская компания «Petrobras» предлагает технологию H-Bio [51], основанную на использовании инфраструктуры действующего НПЗ. Поток соевого масла смешивают с дизельными фракциями и направляют на установку гидроочистки с сульфидным катализатором. Чтобы избежать негативного влияния экзотермического эффекта гидродезоксигенации используют не менее двух катализаторных слоев: нефтяное сырье подают в первый катализа-

торный слой, а растительное — во второй. В 2007 г. проведены демонстрационные испытания технологии H-Bio на трех НПЗ Бразилии при расходе растительного масла 256 тыс. м³ в год, что составляет 10 % от бразильского экспорта соевого масла в 2005 г. По прогнозам «Petrobras» к 2011 г. 10 из ее заводов будут производить биотопливо, перерабатывая в общей сложности 1 млрд л соевого масла.

Компания «BP» при переработке смешанного сырья предлагает использовать предварительно гидроочищенные нефтяные фракции [52]. В результате может быть получено ДТ с содержанием серы менее 50 ppm. Степень превращения кислородсодержащих компонентов в углеводороды — более 95 %. Реализация технологии «BP» была запланирована в Австралии с получением 2 млн м³ ДТ, на 5 % состоящего из углеводородов, сформированных из триглицеридов таллового масла.

Голландская компания «BIOeCON N.V.» разрабатывает процесс гидропереработки смеси триглицеридов с вакуумным газойлем [37]. При стандартных условиях (300—450 °С, 5,0 МПа, сульфидный Ni—Mo-катализатор) выход n-алканов C₁₅—C₁₈ из чистого подсолнечного масла составляет 71—75 мас.%. Скорость гидродезоксигенации подсолнечного масла оказывается более высокой, чем скорость гидрообессеривания вакуумного газойля с содержанием серы 1,48 мас.%. Полное превращение масла при 350 °С по сравнению с 41 % степенью превращения соединений серы. Поэтому растительное масло предлагается вводить в реактор после нефтяного сырья. Выход n-алканов на масло увеличивается при переработке смешанного сырья; например, для смеси, содержащей 5 мас.% масла, выход составляет 87 мас. %.

Японская фирма «Nippon Oil Corp.» также активно предлагает технологии получения экологически чистых дизельных топлив на основе гидропереработки растительных масел и нефтяного сырья [53, 54]. Например, согласно [53], превращению подвергаются смеси растительного масла (до 20 мас.%) с легким газойлем в реакторе с неподвижным или, как вариант, с кипящим слоем сульфидных CoMo или NiMo-катализаторов. При этом отмечается, что понижение давления интенсифицирует декарбонирование и образование n-алканов C₁₇ в большей степени, чем n-алканов C₁₈. В результате снижается потребление водорода. «Conoco Phillips» в своем варианте технологии переработки смесей вакуумного газойля и пальмового масла предлагает

использовать сульфидные катализаторы гидроочистки, содержащие в качестве модификатора фосфор, би- (Ni—W) и триметаллические (Ni—Co—Mo) композиции [55].

Комбинированные технологии

В попытках повышения выхода углеводородных топлив, расширения их ассортимента, снижения потребления водорода некоторые компании и исследовательские организации создают комбинированные технологии переработки масложирового сырья, основанные на последовательном проведении процессов разной химической природы.

«North Carolina State University» в 2006 г. разработал комбинированный процесс «Centia». Лицензиатом данной технологии является «Diversified Energy Corp.». Процесс обеспечивает гибкость в типах получаемого углеводородного биотоплива: бензин, дизельное, особенно подчеркивается возможность производства реактивного топлива. В качестве сырья могут применяться, прежде всего, животный жир, растительные масла, отработанные жиры и водоросли. Технология предполагает три стадии с обеспечением общей степени превращения сырья до 85 %. На первой стадии проводят термический гидролиз триглицеридов с получением жирных кислот и глицерина. Вторая стадия состоит в проведении каталитического декарбоксилирования жирных кислот (катализатор BASF, состав не сообщается). Заключительная стадия включает каталитический риформинг смеси *n*-алканов, в результате которого образуются изоалкановые, нафтеновые и ароматические углеводороды, выкипающие в пределах бензиновых и керосиновых топливных фракций.

Особенности каталитического декарбоксилирования жирных кислот раскрыты в работах Д.Ю. Мурзина и соавт. [56—60]. В них на примерах предельных [56] и непредельных жирных кислот [57], их эфиров [58] и триглицеридов [59] показано, что декарбоксилирование лучше идет на системах Pd/C, где в качестве углеродного носителя может выступать активированный уголь или синтетический углеродный материал Сибунит [60]. Селективность образования *n*-гептадекана при декарбоксилировании, например, стеариновой кислоты (300 °С, 0,6 МПа) может достигать более 98 %.

«Brazen Biofuels Inc.» разработала способ получения топливных углеводородных смесей на основе термического декарбоксилирования триглицеридов

в смеси с водой при 400—600 °С [61]. Предлагается также двухстадийный вариант, в котором при 100—300 °С триглицериды гидролизуются с образованием жирных кислот, а затем при нагреве до 400—600 °С происходит их термическое декарбоксилирование. Алкановые продукты могут быть подвергнуты дальнейшей переработке (гидрокрекингу, изомеризации и т.п.).

Институтом катализа им. Г.К. Борескова СО РАН также предложена комбинированная технология переработки растительных масел, особенности которой: применение одного реактора переэтерификации и дополнительная стадия гидропереработки части эфирного биоДТ с получением углеводородного дизельного компонента. Для этой стадии предложено использовать катализатор Ni—Cu/CeO₂—ZrO₂, который позволяет в мягких условиях (290—320 °С, 1,0 МПа) превращать биоДТ в линейные алканы [62—64].

«Nippon Oil» предлагает использовать гидропереработку растительных масел в схеме с последующим каталитическим риформингом для получения реформулированного бензина, водорода и ароматических углеводородов [65]. Смесь пальмового масла с вакуумным газойлем подвергают гидроочистке (400 °С, катализатор Ni—Mo—P/Al₂O₃), затем гидрокрекингу (400 °С, Ni—W/цеолит Y) с получением 1-й бензиновой фракции (алканы — 98 мас.%, нафтены — 2 мас.%). Прямогонную бензиновую фракцию смешивают с 1-й бензиновой фракцией, смесь еще раз подвергают гидроочистке (310 °С, Ni—Mo—P/Al₂O₃) и подают в процесс каталитического риформинга (530 °С, Pt—Sn/Al₂O₃).

CanMet Energy Technology Centre в составе компании «Natural Resources of Canada» разработал процесс «Avro Diesel» [66, 67], включающий пиролиз триглицеридов при 390—460 °С в средние дистилляты, содержащие свободные жирные кислоты. Средние дистилляты затем этерифицируют при 70—110 °С в присутствии метилового спирта и кислотного катализатора (ионообменная смола Amberlist-36) для превращения жирных кислот в алкиловые эфиры. Выход смеси углеводороды — метиловые эфиры составляет 65—75 мас.%. В другом варианте процесса [68] средние дистилляты подвергают гидродезоксигенации с получением высокоцетанового ДТ. При этом первая стадия может реализовываться и в режиме быстрого (около 2 с) пиролиза при 480—600 °С в реакторе с подачей водяного пара или азота. В результате выход средних дистиллятов повышается

до 90 мас.% против 75 мас.%, характерных для обычного пиролиза.

Заключение

Как видно из представленной информации, проблема получения углеводородных топлив из масложирового сырья в последние 10—15 лет является одной из самых актуальных для исследователей всего мира. Наиболее современные способы переработки триглицеридов в углеводороды связаны с использованием процессов, аналогичных уже применяемым на нефтехимических и нефтеперерабатывающих предприятиях: пиролиза, каталитического крекинга и гидропереработки.

Пиролиз позволяет получать компоненты ДТ. Каталитический крекинг может применяться для переработки растительных масел и животных жиров в широкий спектр высококачественных топлив: бензина, керосина, реактивного и дизельного топлив. При этом наиболее эффективны катализаторы крекинга, содержащие цеолиты типа ZSM-5.

Особое место занимают разработки, связанные с гидропревращениями триглицеридов в *n*-алкины и изоалканы C₁₅—C₁₈ как компоненты дизельных топлив. Предложены разные варианты совместной переработки нефтяного сырья и сырья биологического происхождения. В качестве основных используются сульфидные Ni(Co)—Mo-катализаторы гидроочистки. С 2006 г. пущены в эксплуатацию промышленные и демонстрационные установки производства углеводородного биоДТ на основе технологий гидропереработки компаний «Neste Oil», «Petrobras», «Conoco Phillips», «BP», «UOP», «Natural Resources of Canada», «Nippon Oil».

Перспективы дальнейшего развития процессов получения топлив из масложирового сырья могут быть связаны с использованием несulfидных полифункциональных катализаторов для одностадийного получения низкозастывающих экологически чистых дизельных фракций, а также с созданием комбинированных технологий, направленных на повышение выхода углеводородных продуктов, гибкости в получении топлива разных видов и снижение потребления водорода.

Литература

- Huber G.W., Iborra S., Corma A. // Chem. Rev. 2006. Vol. 106. P. 4044.
- Варфоломеев С.Д., Ефременко Е.Н., Крылова Л.П. // Успехи химии. 2010. Т. 79. № 6. С. 544.
- Евдокимов А.Ю., Фукс И.Г., Багдасаров Л.Н., Геленов А.А. Топлива и смазочные материалы на основе растительных и животных жиров. Обзорная информация. Сер.: Переработка нефти. Вып. 4-5. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1992.
- Cascone R. // Нефтегазовые технологии. 2008. № 1. С. 84.
- Сноре М., Мяки-Арвела П., Симакова И.Л., Мюллерюйа Ю., Мурзин Д.Ю. // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2009. Т. 4. № 1. С. 3.
- Zheny C., Xing Ji, Shuyuan Li. // Energy Sources. 2004. № 26. P. 849.
- Maher K.D., Bressler D.C. // Bioresource Technol. 2007. Vol. 98. P. 2351.
- Lima D.G., Soares V.C.D., Ribeiro E.B., Carvalho D.A., Cardoso J.C.V., Rassi F.C., Mundim K.C., Rubim J.C., Suarez P.A.Z. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2004. Vol. 71. P. 987.
- Sadrameli S.M., Green A.E.S. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2007. Vol. 78. P. 445.
- Idem R.O., Katikaneni S.P.R., Bakhshi N.N. // Energy and Fuels. 1996. Vol. 10. P. 1150.
- Huber G.W., Corma A. // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. Vol. 46. P. 7184.
- Leng T.Y., Mohamed A.R., Bhatia S. // Canadian J. Chem. Eng. 1999. Vol. 77. P. 156.
- Katikaneni S.P.R., Adjaye J.D., Bakhshi N.N. // Energy Fuels. 1995. Vol. 9. P. 599.
- Katikaneni S.P.R., Adjaye J.D., Idem R.O., Bakhshi N.N. // Ind. Eng. Chem. Res. 1999. Vol. 38. P. 3332.
- Katikaneni S.P.R., Adjaye J.D., Bakhshi N.N. // Can. J. Chem. Eng. 1997. Vol. 75. P. 391.
- Katikaneni S.P.R., Adjaye J.D., Bakhshi N.N. // Energy Fuels. 1995. Vol. 9. P. 1065.
- Katikaneni S.P.R., Adjaye J.D., Bakhshi N.N. // Canadian J. Chem. Eng. 1995. Vol. 73. P. 484.
- Katikaneni S.P.R., Adjaye J.D., Idem R.O., Bakhshi N.N. // J. Am. Oil Chem. Soc. 1998. Vol. 75. P. 381.
- Idem R.O., Katikaneni S.P.R., Bakhshi N.N. // Fuel Process. Technol. 1997. Vol. 51. P. 101.
- Twaiq F.A., Zabidi N.A.M., Bhatia S. // Ind. Eng. Chem. Res. 1999. Vol. 38. P. 3230.
- Tamunaidu P., Bhatia S. // Bioresource Technol. 2007. Vol. 98. P. 3593.
- Sang O.Y., Twaiq F., Zakaria R., Mohamed A.R., Bhatia S. // Energy Sources. 2003. Vol. 25. P. 859.
- Twaiq F.A., Zabidi N.A.M., Mohamed A.R., Bhatia S. // Fuel Process. Technol. 2003. Vol. 84. P. 105.

24. *Twaiq F.A., Mohamed A.R., Bhatia S.* // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2003. Vol. 64. P. 95.
25. *Ooi Y.-S., Zakaria R., Mohamed A.R., Bhatia S.* // *Catal. Commun.* 2004. Vol. 5. P. 441.
26. *Ooi Y.-S., Zakaria R., Mohamed A.R., Bhatia S.* // *Appl. Catal. A.* 2004. Vol. 274. P. 15.
27. *Ooi Y.-S., Zakaria R., Mohamed A.R., Bhatia S.* // *Energy and Fuels.* 2004. Vol. 18. P. 1555.
28. *Twaiq F.A.A., Mohamad A.R., Bhatia S.* // *Fuel Processing Techn.* 2004. Vol. 85. P. 1283.
29. *Ooi Y.-S., Zakaria R., Mohamed A.R., Bhatia S.* // *Energy and Fuels.* 2005. Vol. 19. P. 736.
30. *Ooi Y.-S., Zakaria R., Mohamed A.R., Bhatia S.* // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2005. Vol. 84. P. 295.
31. *Siregar T.B.* // Masters Thesis, Universiti Teknologi Malaysia. 2005.
32. CN 1850945. Catalytic cracking method for producing biodiesel using animal-plant oil / Dai Hongda Dai. 2006.
33. Pat. Appl. 2007/0007176 (USA). Catalytic cracking process for the production of diesel from vegetal oils / A. Pinho, M. Silva, A.P. Da Silva Neto, J.A.R. Cabral (Petroleo Brasileiro S.A.). 2007.
34. *Dupain X., Costa D.J., Schaverien C.J., Makkee M., Moulijn J.A.* // *Appl. Catal. B.* 2007. Vol. 72. P. 44.
35. Pat. 153924 (J). Biomass treatment method using fluidized catalytic cracking / Y. Fujiyama, T. Okuhara («Nippon Oil Corp.»). 2007.
36. Pat. 7288685 (USA). Production of olefins from biorenewable feedstocks / T.L. Marker (UOP LLC). 2007.
37. *Huber G.W., Paul O'Connor, Corma A.* // *Appl. Catal. A.* 2007. Vol. 329. P. 120.
38. Pat. 4992605 (USA). Production of hydrocarbons with a relatively high cetane rating / W.K. Craig, D.W. Soveran. 1991.
39. *Stumborg M., Wong A., Hogan E.* // *Bioresource Technol.* 1996. Vol. 56. P. 13.
40. Pat. 100248 (FI). Keskitisleen valmistus / P. Aalto, O. Piirainen, U. Kiiski («Neste Oil»). 1997.
41. Pat. 1396531 (EP). Process for producing a hydrocarbon component of biological origin / J. Jakkula, V. Niemi, J. Nikkonen, V.-M. Puroola, J. Myllyoja, P. Aalto, J. Lehtonen, V. Alopaeus («Fortum»). 2004.
42. Pat. 1681337 (EP). Method for the manufacture of hydrocarbons / D.Yu. Murzin, I. Kubickova, M. Snare, P. Maki-Arvela, J. Myllyoja («Neste Oil»). 2006.
43. EP 1741768. Process for the manufacture of diesel range hydro-carbons / J. Myllyoja, P. Aalto, P. Savolainen, J. Gronqvist, V.-M. Puroola, V. Alopaeus («Neste Oil»). 2007.
44. *Hancsok J., Krar M., Magyar S., Boda L., Hollo A., Kallo D.* // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2007. Vol. 101. P. 148.
45. *Hancsok J., Krar M., Magyar S., Boda L., Hollo A., Kallo D.* // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2007. Vol. 170. P. 1605.
46. *Holmgren J., Gosling C., Marinangell G., Matker T.* // Нефтегазовые технологии. 2008. № 1. С. 78.
47. *Kikhtyanin Oleg V., Pubanov Anton E., Ayupov Artem B.* // *Fuel.* 2010. Vol. 89. P. 3085.
48. *Чумаченко Ю.А., Скорплюк А.А., Лавренов А.В., Гуляева Т.И., Арбузов А.Б., Муромцев И.В., Дроздов В.А., Кудря Е.Н.* // IV Семинар памяти профессора Ю.И. Ермакова «Молекулярный дизайн катализаторов и катализ в процессах переработки углеводородов и полимеризации». пос. Листвянка, Иркутской обл. 2010. Тезисы докладов. Новосибирск. 2010. С. 73.
49. *Chumachenko Yu., Lavrenov A., Skorpluk A., Drozdov V., Gulyaeva T., Arbuzov A., Buyalskay K., Kudrya E.* // International Conference «Catalysis for Renewable Sources: Fuel, Energy, Chemicals», St. Petersburg. Tsars Village. 2010. Novosibirsk. 2010. P. 102.
50. *Skorpluk A., Lavrenov A., Chumachenko Yu., Drozdov V., Trenichin M., Gulyaeva T., Arbuzov A., Kudrya E., Leontieva N.* // International Conference «Catalysis for Renewable Sources: Fuel, Energy, Chemicals». St. Petersburg. Tsars Village. 2010. Novosibirsk. 2010. P. 149.
51. Процесс Н-Био для производства биодизтоплива на НПЗ // Переработка нефти и нефтехимия за рубежом. 2007. № 1. С. 3.
52. Pat. 138254 (WO). Hydrogenation process / Gudde N.J., Townsend J.A. («BP Oil International Limited»). 2007.
53. Pat. 153927 (J). Hydro-refining method and hydro-refining oil / S. Iki, S. Takahashi («Nippon Oil Corp»). 2007.
54. Pat. 153928 (J). Method for producing low environmental load type fuel and low environmental load type fuel / S. Iki, S. Takahashi, S. Hatanaka («Nippon Oil Corp»). 2007.
55. Pat. Appl. 2007/0175795 (USA). Process for converting triglycerides to hydrocarbons. Yao J., Sughrue E.L., Cross J.B., Kimble J.B., Hsing H.-H., Johnson M.M., Ghonasgi D.B. / ConocoPhillips Company. 2007.
56. *Snåre M., Kubičková I., Mäki-Arvela P., Eränen K., Murzin D.Yu.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006. Vol. 45. P. 5708.
57. *Snåre M., Kubičková I., Maki-Arvela P., Chichova D., Eränen K., Murzin D.Yu.* // *Fuel.* 2008. Vol. 87. P. 933.
58. *Snåre M., Kubičková I., Mäki-Arvela P., Eränen K., Warna J., Murzin D.Yu.* // *Chem. Eng. J.* 2007. Vol. 134. P. 29.
59. *Kubičková I., Snåre M., Eränen K., Mäki-Arvela P., Murzin D.Yu.* // *Catal. Today.* 2005. Vol. 106. P. 197.
60. *Lestari S., Simakova I., Tokareva A., Mäki-Arvela P., Eränen K., Murzin D.Yu.* // *Catal. Lett.* 2008. Vol. 122. P. 247.
61. Pat. 027955 (WO). Fuel composition / D. Bradin («Brazen Biofuels Inc»). 2007.
62. *Yakovlev V.A., Khromova S.A., Sherstyuk O.V., Dun-*

- dich V.O., Ermakov D.Yu., Novopashina V.M., Lebedev M.Yu., Bulavchenko O., Parmon V.N.* // Catal. Tod. 2009. Vol. 144. P. 362.
63. *Заварухин С.Г., Яковлев В.А., Пармон В.Н., Систер В.Г., Иванникова Е.М., Елисеева О.А.* // Химическая технология топливных масел. 2010. № 1. С. 3.
64. *Дундич В.О., Хромова С.А., Ермаков Д.Ю., Лебедев М.Ю., Новопашина В.М., Систер В.Г., Ямчук А.И., Яковлев В.А.* // Кинетика и катализ. 2010. Т.51. № 5. С. 728.
65. Pat. 153931 (J). Method for producing hydrogen, method for producing reformed gasoline and method for producing aromatic hydrocarbon / S.Iki, K. Shimada, M. Hirose («Nippon Oil»). 2007.
66. Pat. Appl. 2007/0137097 (USA). Production of biodiesel from triglycerides via a thermal route / M. Ikura («Natural Resources of Canada»). 2007.
67. Pat. Appl. 2007/0144060 (USA). Production of biodiesel from triglycerides via a thermal route / M. Ikura («Natural Resources Canada»). 2007.
68. Pat. Appl. 2007/0170091 (USA). Production of high-cetane diesel fuel from low-quality biomass-derived feedstocks / J. Monnier, M. Ikura, G. Tourigny («Natural Resources of Canada»). 2007.

УДК 544.4, 547.91,
547.36, 54.057

НАНОРАЗМЕРНЫЕ Pt-, Ru-, Pd-СОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА И РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМ ЭКОЛОГИИ

© 2011 г. **В.Г. Матвеева**¹,
П.М. Валецкий², **М.Г. Сульман**¹,
Л.М. Бронштейн², **А.И. Сидоров**¹,
В.Ю. Долуда¹, **А.В. Гавриленко**¹,
Л.Ж. Никошвили¹, **А.В. Быков**¹,
М.В. Григорьев¹, **Э.М. Сульман**¹

¹ ГОУ ВПО Тверской государственный технический университет

² Учреждение РАН. Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва

Введение

Создание нового класса каталитических высоко активных и селективных систем с привлечением последних достижений химии — приоритетное направление в современной химической технологии. В последние годы для совершенствования каталитических процессов все больший интерес вызывает использование катализаторов на основе наноразмерных частиц металлов. Наночастицы, в отличие от массивных металлов, обладая развитой поверхностью, высокой дисперсностью обеспечивают высокую реакционную способность и позволяют синтезировать эффективные катализаторы с меньшим содержанием благородных металлов.

Особо актуален при создании наноразмерных каталитических систем контроль роста, размера, моносферности частиц металлов. Применение ста-

билизирующих агентов, наиболее перспективными среди которых в наше время являются полимеры, позволяет успешно решать данную проблему. На морфологию наночастиц металлов можно эффективно воздействовать, варьируя свойства полимеров: растворимость, наличие разных функциональных групп, молекулярную массу, степень сшивки, гидрофильности или гидрофобности и т.п.). Получаемые композитные материалы сочетают свойства матрицы и наночастиц, способны приобретать совершенно новые характеристики.

Наноразмерные катализаторы

Возможности создания и применения наноразмерных катализаторов доказаны во многих работах