

УДК 542.97

## Исследование процесса прямого гидрокрекинга триглицеридов жирных кислот на Ni–Cu/CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub>-катализаторе

С. А. СЕЛИЩЕВА<sup>1</sup>, Д. Э. БАБУШКИН<sup>2</sup>, В. А. ЯКОВЛЕВ<sup>2</sup><sup>1</sup>Новосибирский государственный университет,  
ул. Пирогова, 2, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: svetlana@catalysis.ru

<sup>2</sup>Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН,  
проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)

(Поступила 27.02.10; после доработки 27.05.10)

### Аннотация

Исследована реакция каталитического гидрокрекинга триглицеридов жирных кислот рапсового масла с получением смеси алканов C<sub>12</sub>–C<sub>19</sub> в мягких условиях (0.5 МПа H<sub>2</sub>, 300–380 °С) на катализаторе Ni–Cu/CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub>. На основании полученных распределений продуктов гидрокрекинга при различных временах контакта и температурах предложена схема поэтапного гидрокрекинга триглицеридов жирных кислот, учитывающая образование промежуточных кислородсодержащих продуктов (жирных кислот, эфиров, спиртов, восков).

**Ключевые слова:** катализатор, гидрокрекинг, green diesel, углеводороды

### ВВЕДЕНИЕ

Ввиду истощаемости мировых запасов нефти и газа производство моторных топлив из возобновляемого растительного сырья становится все более актуальным. По прогнозным данным, мировое энергопотребление будет расти, включая производство биотоплив [1]. В настоящий момент наибольшее распространение получили два типа биотоплив – биодизель и биоэтанол.

Биоэтанол производится преимущественно из сахарного тростника и кукурузы, а также из других сельскохозяйственных культур с большим содержанием крахмала или сахара: маниока, картофеля, сахарной свеклы, батата, сорго, ячменя. Производство биоэтанола топливного назначения в 2005 г. достигло 36.3 млрд л [1]. При этом, если биоэтанол используется как добавка к традиционным бензинам, то биодизель добавляется к дизельным топливам.

Биодизель представляет собой смесь метиловых эфиров жирных кислот, полученную

переэтерификацией растительных и животных жиров метанолом. Спектр сырья, из которого производят биодизель, постоянно расширяется. Так, в Европе биодизель производится из рапса, в США – из сои, в Канаде – из канолы (разновидность рапса), в Индонезии и на Филиппинах – из пальмового масла, в Бразилии – из касторового масла, в Индии – из ятрофы; широко используются отработанные масла, животные жиры, рыбий жир. Производство биодизеля в 2008 г. в странах Евросоюза составляло порядка 16 млн т [1].

Следует отметить, что растительные масла не могут использоваться напрямую в качестве топлив из-за высокой вязкости и повышенной склонности к нагарообразованию.

Помимо производства биодизеля из растительных масел (триглицеридов жирных кислот) возможно получение другого типа биотоплива – гриндизеля (green diesel) – за счет гидрокрекинга триглицеридов жирных кислот. Гриндизель представляет собой смесь изомеров алканов ряда C<sub>12</sub>–C<sub>18</sub> с высоким цетановым числом и используется как добавка к тра-

диционным дизельным топливам. Первое упоминание о гидрокрекинге растительных масел с получением карбоновых кислот, *n*-пропиловых эфиров и алканов описано в работе [2] в 1989 г.

Авторы работы [2] для гидрокрекинга соевого масла использовали 8.3 % Ni/SiO<sub>2</sub>. Процесс проводился при температуре 450 °С и давлении 1.5 и 3.0 МПа Н<sub>2</sub>. Основными продуктами гидрокрекинга были карбоновые кислоты (47.9 мас. %), углеводороды C<sub>5</sub>–C<sub>18</sub> (предельные и непредельные) (16.0 мас. %), метан CH<sub>4</sub> (33.5 мас. %). Очевидно, что образование значительных количеств метана – нежелательный процесс, а выход алканов оказался невысоким.

В работе [3] был изучен процесс каталитического крекинга рапсового масла при температурах 485–585 °С и нормальном давлении на катализаторе E<sub>cat</sub>/ZSM-5 (E<sub>cat</sub> – коммерческий катализатор; массовая доля E<sub>cat</sub> 80 %, ZSM-5 – 20 %) в проточном реакторе.

Продукты крекинга включали бензиновую фракцию (C<sub>5</sub>, T<sub>кип</sub> = 215 °С), легкие циклические масла (215–325 °С), тяжелые циклические масла (>325 °С). Тяжелые циклические масла были фракционированы на четыре составляющие: 1) с T<sub>кип</sub> = 325–360 °С; 2) жирные кислоты (360–400 °С); 3) промежуточные компоненты (400–520 °С); 4) триглицериды (>520 °С). Бензиновая фракция состояла из *n*-парафинов, изопарафинов, нафтенов, *n*-олефинов, изоолефинов и ароматических соединений с точкой кипения до 200 °С. Выход бензиновой фракции составил около 60 мас. %, а изопарафинов (C<sub>5</sub>–C<sub>11</sub>) – около 30 мас. %.

Кроме того, для гидрокрекинга рапсового масла используются традиционные для нефтяной промышленности сульфидированные катализаторы Ni–Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или Co–Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [4–6]. При использовании в качестве исходного сырья только растительного масла с

низким содержанием серы сульфидированные катализаторы быстро теряют серу, восстанавливаются и дезактивируются. Следовательно, для эффективного гидрокрекинга растительных масел необходимо использование катализаторов несulfидной природы.

Ранее [7, 8] было показано, что катализатор Ni–Cu/CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> проявляет активность в процессе гидродеоксигенации биодизеля при мягких условиях (1.0 МПа Н<sub>2</sub>, 360 °С). Представлялось целесообразным исследовать процесс прямого гидрокрекинга триглицеридов жирных кислот (ТГЖК) на примере рапсового масла в присутствии данного катализатора с целью получения гриндизеля.

Цель настоящей работы – исследование основных закономерностей мягкого гидрокрекинга ТГЖК (на примере рапсового масла) в зависимости от условий процесса. Эти исследования необходимы для дальнейшей оптимизации процесса получения гриндизеля и определения основных кинетических параметров гидрокрекинга. Кроме того, дополнительной целью нашей работы было получение данных по образованию промежуточных продуктов парциального восстановления (например, жирных спиртов), которые являются более ценными химическими продуктами, нежели алканы топливного назначения.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовалось рапсовое масло (Алтайский край), которое представляет собой смесь ТГЖК (табл. 1).

Гидрокрекинг рапсового масла осуществлялся в проточном реакторе вместимостью 10 мл с внутренним диаметром 13 мм. В качестве катализатора использовался Ni–Cu/CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> следующего состава, мас. %: Cu 10.4, Ni 30.3, Ce 17.5, Zr 28.0, O 13.8;

ТАБЛИЦА 1

Состав рапсового масла

Жирнокислотный остаток	Брутто-формула	Число С/Число двойных связей	Содержание, %
Олеиновая кислота	C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> COOH	18/1	63.3
Стеариновая кислота	C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> COOH	18/0	5.6
Линолевая кислота	C <sub>17</sub> H <sub>31</sub> COOH	18/2	18.8
Линоленовая кислота	C <sub>17</sub> H <sub>29</sub> COOH	18/3	12.3
Эруковая кислота	C <sub>21</sub> H <sub>41</sub> COOH	22/1	<1

$S_{уд} = 141 \text{ м}^2/\text{г}$ . Использование катализатора Ni-Cu/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> обусловлено несколькими причинами: 1) Ni традиционно используется в процессах гидрирования и гидрокрекинга; 2) добавка меди позволяет снизить температуру восстановления никеля в среднем на 100 °C; 3) смешанный носитель CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> имеет активные центры с подвижным кислородом, на которых происходит дополнительная активация кислородсодержащих органических соединений. Катализатор готовился методом соосаждения из смеси растворов азотнокислого никеля, меди, церия и циркония раствором NaOH. Подробная методика приготовления приведена в работе [7]. В систему подавались водород и аргон с объемной скоростью 10 л/ч. Общее давление в системе составляло 1.0 МПа. Рапсовое масло подавалось непосредственно в реактор с объемными скоростями 13.3, 25.4, 34.5 и 49.4 мл/ч (LHSV = 2.66, 5.08, 6.89 и 9.87 ч<sup>-1</sup> соответственно). При каждом значении LHSV (данная характеристика процесса определяется как отношение объемной скорости подачи рапсового масла к объему загруженного катализатора) устанавливалось распределение продуктов гидрокрекинга при различных температурах (300, 320, 340, 360 и 380 °C). Пробы накапливались в сепараторе, отбирались при стационарных условиях, их состав определялся посредством газохроматографического анализа в режиме on-line. Накопление жидкой пробы в сепараторе при определенных параметрах ( $T$ ,  $P$ ,  $\tau_{\text{конт}}$ ) начиналось при достижении постоянного состава газовой фазы.

Анализ жидких продуктов производился на хроматографе “Хромос GX-1000”, оснащенном пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой Zebron ZB-1 (стационарная фаза 100 % диметилполисилоксан, длина колонки 30 м, внутренний диаметр 0.32 мм, толщина неподвижной фазы 0.25 мкм). Анализ газообразных продуктов (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) гидрокрекинга рапсового масла проводился через 15–20 мин в режиме on-line хроматографа “Хромос GX-1000” (детектор по теплопроводности, колонка “Хромосорб-160”, длина 4 м). Дополнительно анализ продуктов жидкой фазы проводился с помощью метода ЯМР на ядрах <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C. ЯМР-спектры записаны на спектрометре Bruker Avance 400 на частотах 400.13 (<sup>1</sup>H) и 100.61 МГц (<sup>13</sup>C).

Содержание ТГЖК определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на жидкостном хроматографе “Милюхром А-02”, оснащенном микроколонкой ProntoSIL-120-5-C18 AQ (75 × 2 мм) и УФ-детектором.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе анализа продуктов гидрокрекинга рапсового масла в присутствии катализатора Ni-Cu/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> методом ЯМР и ГХ определены следующие соединения: алканы (в основном C<sub>17</sub>H<sub>36</sub>), 1,3- и 1,2-диглицериды, свободные жирные кислоты и другие кислородсодержащие соединения (метилловые эфиры жирных кислот RCOOMe, спирты RCH<sub>2</sub>OH, альдегиды RC(O)H, кетоны RC(O)R и RC(O)Me, воски RCOOR). Построены графики зависимости выходов продуктов гидрокрекинга рапсового масла от температуры в присутствии катализатора Ni-Cu/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> при различных временах контакта  $\tau_{\text{конт}}$  и  $P_{\text{H}_2} = 5 \text{ атм}$  (рис. 1).

Следует отметить, что полная конверсия ТГЖК наблюдалась только при  $T = 380 \text{ °C}$  и  $LHSV = 2.66 \text{ ч}^{-1}$ , выход алканов составлял около 60 мол. %. При этом выход основного продукта – гептадекана C<sub>17</sub>H<sub>36</sub> – составил 37.8 мол. %. Также отмечался высокий выход продуктов парциального восстановления жирных кислот (спирты RCOH, альдегиды RC(O)H, кетоны RC(O)R и RC(O)Me, воски RCOOR). Следует отметить, что в данном случае среди них преобладал продукт димеризации жирной кислоты – кетон C<sub>17</sub>C(O)C<sub>17</sub>. Во всех остальных случаях основные кислородсодержащие продукты гидрокрекинга ТГЖК были представлены свободными кислотами. На основании анализа экспериментальных данных сделано предположение, что все остальные наблюдаемые кислородсодержащие соединения являются продуктами их парциального восстановления. В целом основные продукты конверсии триглицеридов – это алканы, жирные кислоты, кетоны и воски. Также необходимо отметить, что при изменении температуры от 300 до 380 °C наблюдалось увеличение выхода продуктов вследствие повышения степени конверсии триглицеридов. Аналогичная тенденция прослеживается и при увеличении времени контакта.

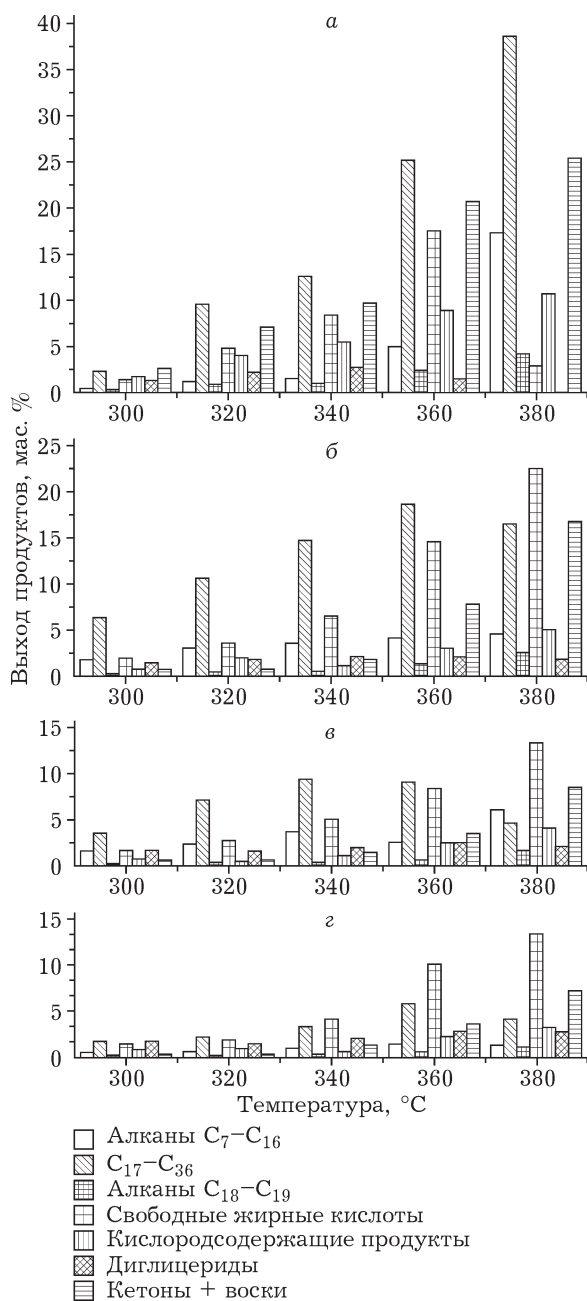


Рис. 1. Зависимость выхода продуктов гидрокрекинга рапсового масла от температуры. LHSV,  $\text{ч}^{-1}$ : 2.66 (а), 5.08 (б), 6.89 (в), 9.87 (г).

При самом малом времени контакта ( $\tau_{\text{конт}} = 365$  с,  $\text{LHSV} = 9.87 \text{ ч}^{-1}$ ) основным наблюдаемым продуктом была жирная кислота, а при более высоком ( $\tau_{\text{конт}} = 1353$  с,  $\text{LHSV} = 2.66 \text{ ч}^{-1}$ ) – алканы (в основном  $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$ ).

При более детальном анализе экспериментальных данных сделаны следующие выводы:

1. При  $\text{LHSV} = 2.66 \text{ ч}^{-1}$  с увеличением температуры повышается выход алканов (около

60 мол. % при  $380 \text{ }^\circ\text{C}$ ), содержание свободных жирных кислот возрастает до 18 мол. % при  $360 \text{ }^\circ\text{C}$  и затем снижается до 4 мол. % при  $380 \text{ }^\circ\text{C}$  (т. е. при температурах выше  $360 \text{ }^\circ\text{C}$  жирные кислоты начинают превращаться в другие продукты). Выход прочих кислородсодержащих продуктов также увеличивается при повышении температуры и составляет порядка 35 мол. % при максимальной температуре.

2. При  $\text{LHSV} = 5.08$  и  $6.89 \text{ ч}^{-1}$  прослеживаются аналогичные тенденции: содержание алканов возрастает до  $360 \text{ }^\circ\text{C}$  и составляет 27 и 15 мол. % соответственно, а при температуре  $380 \text{ }^\circ\text{C}$  – снижается. Выход жирных кислот и кислородсодержащих продуктов увеличивается с повышением температуры и составляет 23 и 20 мол. % соответственно при  $\text{LHSV} = 5.08 \text{ ч}^{-1}$  и 15 и 10 мол. % соответственно при  $\text{LHSV} = 6.89 \text{ ч}^{-1}$ . Аналогичная ситуация наблюдается и при  $\text{LHSV} = 9.87 \text{ ч}^{-1}$ : максимальное содержание алканов достигается при  $T = 360 \text{ }^\circ\text{C}$  (около 8 мол. %), а выход жирных кислот и других кислородсодержащих продуктов постепенно возрастает с увеличением температуры и достигает максимального значения при  $380 \text{ }^\circ\text{C}$  (14 и 10 мол. % соответственно).

На основании полученного распределения продуктов процесса гидрокрекинга ТГЖК рапсового масла нами предложена схема превращения

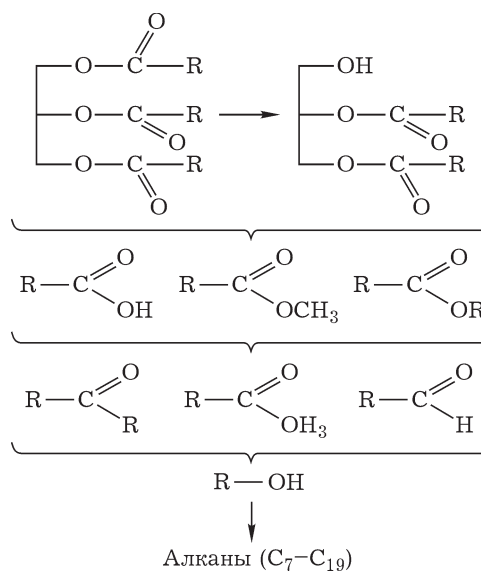


Рис. 2. Маршрут реакций процесса гидрокрекинга триглицеридов жирных кислот.

щения исходных и промежуточных веществ (рис. 2). На начальном этапе гидрокрекинга триглицериды превращаются в диглицериды путем отщепления жирнокислотного остатка, который, восстанавливаясь, образует жирную кислоту. Также могут образовываться метиловые эфиры жирных кислот и воски. В ходе реакции полученные соединения восстанавливаются и образуют кетоны и альдегиды, из которых при восстановлении получают соответствующие спирты. В ходе дальнейшего каталитического гидрирования спирты превращаются в алканы.

На рис. 3 представлена зависимость степени метанирования ТГЖК рапсового масла ( $Y$ ) от температуры при различных значениях LHSV. В целом параметр  $Y$  не превышал 0.4, за исключением степени метанирования, полученной при 380 °C и LHSV = 2.66 ч<sup>-1</sup>, которая составила 1.3. Данное значение величины  $Y$  соответствует полной конверсии ТГЖК рапсового масла.

Следует отметить незначительную тенденцию роста степени метанирования с увеличением температуры при низких временах контакта. Как правило, степень метанирования ТГЖК при низких степенях конверсии незначительна, что свидетельствует о возможности получения продуктов парциального восстановления целевым способом, без значительных потерь исходного сырья.

На рис. 4, 5 приведены данные по зависимости выхода алканов и степени конверсии ТГЖК рапсового масла от величины LHSV в процессе гидрокрекинга.

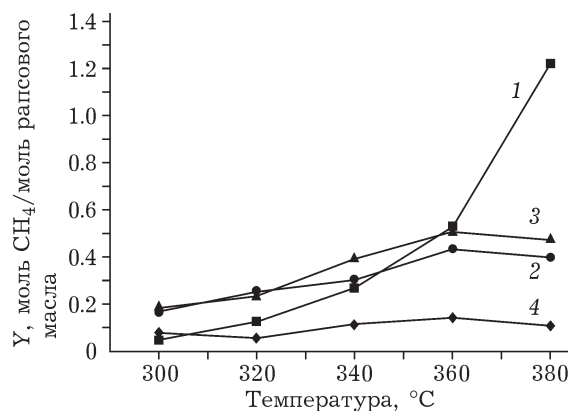


Рис. 3. Зависимость степени метанирования триглицеридов жирных кислот рапсового масла ( $Y$ ) от температуры реакции. LHSV, ч<sup>-1</sup>: 2.66 (1), 5.08 (2), 6.89 (3), 9.87 (4).

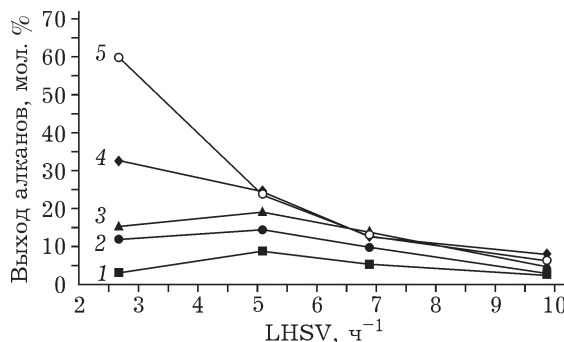


Рис. 4. Зависимость выхода алканов от параметра LHSV при различных температурах, °C: 300 (1), 320 (2), 340 (3), 360 (4), 380 (5).

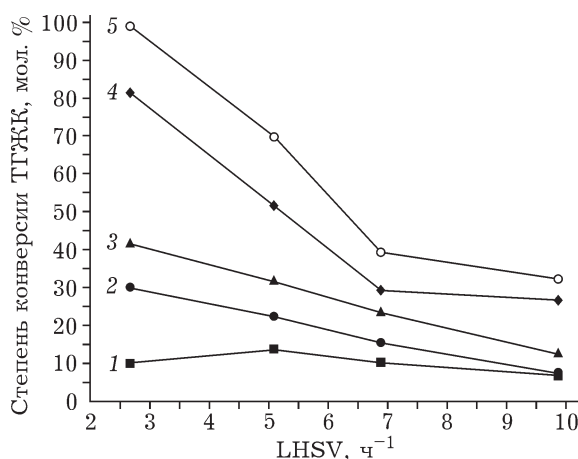


Рис. 5. Зависимость степени конверсии триглицеридов жирных кислот (ТГЖК) от параметра LHSV при различных температурах, °C: 300 (1), 320 (2), 340 (3), 360 (4), 380 (5).

Видно, что с уменьшением времени контакта (увеличением параметра LHSV) степень конверсии ТГЖК рапсового масла и выход алканов снижаются. При повышении температуры от 300 до 380 °C степень конверсии ТГЖК возрастает и, как следствие, увеличивается выход алканов. Конверсия ТГЖК достигала максимального значения ( $\approx 99\%$ ) при наиболее высокой температуре (380 °C) и самом высоком времени контакта ( $\tau_{\text{конт}} = 0.38$  ч, LHSV = 2.66 ч<sup>-1</sup>). Выход алканов в этих условиях тоже был максимальным (около 60 %).

С помощью метода ЯМР получены данные о количестве двойных связей C=C в этих продуктах (рис. 6). Установлена общая тенденция к снижению количества двойных связей в полученных продуктах при увеличении времени контакта. В частности, при  $\tau_{\text{конт}} = 0.1$  ч



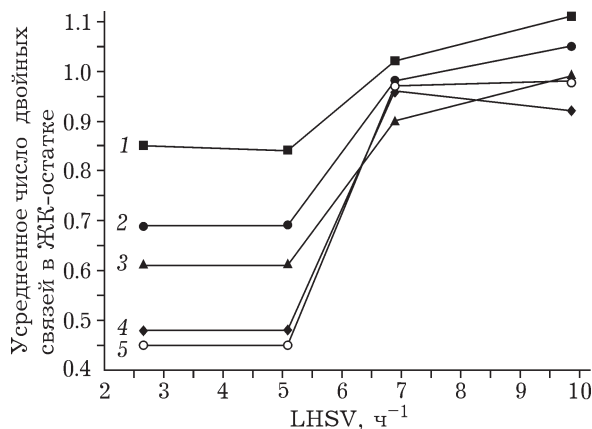


Рис. 6. Зависимость усредненного числа двойных связей в жирнокислотном остатке от параметра LHSV при различных температурах, °C: 300 (1), 320 (2), 340 (3), 360 (4), 380 (5).

(LHSV = 9.87 ч<sup>-1</sup>) усредненное число двойных связей приблизительно равно единице, что соответствует жирнокислотному остатку олеиновой кислоты; гидрирования двойных связей в данных условиях не происходит. С увеличением времени контакта усредненное число двойных связей в жирнокислотном остатке продуктов реакции уменьшается, при  $\tau_{\text{конт}} = 0.38$  ч (LHSV = 2.66 ч<sup>-1</sup>) и  $T = 360\text{--}380$  °C оно составляет 0.5 (соотношение предельных и непредельных жирнокислотных остатков примерно равно единице). Кроме того, при максимальном значении  $\tau_{\text{конт}}$  (0.38 ч, LHSV = 2.66 ч<sup>-1</sup>) наблюдалась четкая тенденция к снижению количества двойных связей в продуктах гидрокрекинга с ростом температуры.

По данным рис. 5 и 6, при увеличении времени контакта не только возрастает степень конверсии ТГЖК, но и уменьшается число двойных связей жирнокислотных остатков, что указывает на интенсификацию процесса гидрирования. Таким образом, обнаруженные зависимости свидетельствуют о том, что процесс гидрокрекинга ТГЖК и процесс гидрирования двойных связей жирнокислотных остатков реализуются параллельно, а не последовательно, как предполагалось ранее авторами [9, 10].

Также с помощью метода ЯМР получено соотношение *цис*-/*транс*-изомеров в зависимости от температуры при различных временах контакта (рис. 7). Видно, что при повышении температуры, а также при увеличении времени контакта наблюдается общая тен-

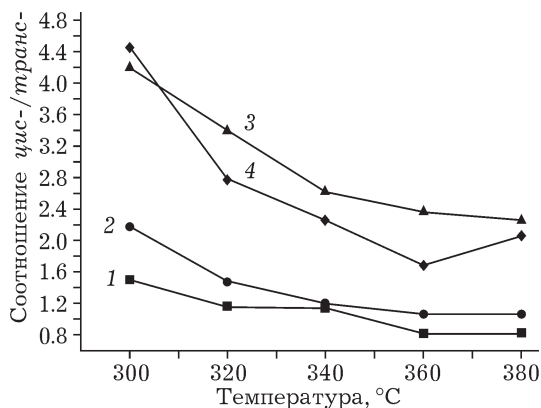


Рис. 7. Соотношение *цис*- и *транс*-изомеров в зависимости от температуры. LHSV, ч<sup>-1</sup>: 2.66 (1), 5.08 (2), 6.89 (3), 9.87 (4).

денция к уменьшению соотношения *цис*-/*транс*-изомеров.

Полученные зависимости могут быть обусловлены более высокорреакционной способностью *цис*-формы к гидрированию (стерические затруднения для *транс*-формы), а также изомеризацией *цис*-/*транс*- на поверхности катализатора без промежуточного образования гидрированных продуктов.

## ВЫВОДЫ

По результатам проведенных экспериментов сделаны следующие выводы:

1. При невысоких давлениях водорода (0.5 МПа) катализатор Ni-Cu/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> проявляет активность в реакции гидрокрекинга ТГЖК рапсового масла, причем при LHSV = 2.66 ч<sup>-1</sup> и температуре 380 °C степень конверсии ТГЖК достигает максимума, а содержание алканов составляет 60 мас. %.

2. Количество двойных связей в полученных продуктах при увеличении времени контакта снижается, при этом возрастает степень конверсии ТГЖК, что указывает на интенсификацию процесса гидрирования.

3. В мягких условиях возможно получение продуктов парциального восстановления ТГЖК – смеси алканов, свободных жирных кислот и их метиловых эфиров, спиртов, восков, кетонов. С ростом времени контакта и температуры выход алканов и различных кислородсодержащих продуктов (кетонов, спиртов, восков) увеличивается, при этом на-

блюдается общая тенденция к уменьшению соотношения *цис*-/*транс*-изомеров.

4. Предложена схема последовательного гидрокрекинга ТГЖК с учетом всех типов промежуточных соединений.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009–2013 годы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 URL: <http://www.globalpetroleumclub.com/>
- 2 Gusmao J., Brodzki D., Djega-Mariadassou G., Pretty R. // *Catal. Today*. 1989. Vol. 5. P. 533–544.
- 3 Dupain X., Costa D. J., Schaverien C. J., Makkee M., Moulijn J. A. // *Appl. Catal. B: Env.* 2007. Vol. 72, No. 1–2. P. 44–61.
- 4 Hensen E., Veen J. van. // *Catal. Today*. 2003. Vol. 86. P. 87–109.
- 5 Huber G., O'Connor P., Corma A. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2007. Vol. 329. P. 120–129.
- 6 Alsobaai A., Zakaria R., Hameed B. // *Chem. Eng. J.* 2007. Vol. 132. P. 173–181.
- 7 Yakovlev V. A., Khromova S. A., Sherstyuk O. V., Dundich V. O., Ermakov D. Yu., Novopashina V. M., Lebedev M. Yu., Bulavchenko O., Parmon V. N. // *Catal. Today*. 2009. Vol. 144. P. 362–366.
- 8 Дундич В. О., Яковлев В. А. // *Хим. уст. разв.* 2009. Т. 17, № 5. С. 527–532.
- 9 Rodrigo M., Daza L., Mendioroz S. // *Appl. Catal. A: Gen.* 1992. Vol. 88. P. 101–114.
- 10 Kubicka D. // *Collect Czech Chem. Commun.* 2008. Vol. 73. P. 1015–1044.