

Гетерогенные катализаторы процессов превращения триглицеридов жирных кислот и их производных в углеводороды топливного назначения

В.А.Яковлев, С.А.Хромова, В.И.Бухтияров

Учреждение Российской академии наук

Институт катализа им. Г.К.Борескова Сибирского отделения РАН

630090 Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 5, факс (383)330–9687

Представлены и систематизированы результаты исследований, посвященных катализаторам процессов превращения триглицеридов жирных кислот и их производных в углеводороды топливного назначения. Рассмотрены различные подходы к использованию гетерогенных катализаторов для получения биотоплив из указанного сырья. Библиография — 134 ссылки.

Оглавление

I. Введение	955
II. Каталитическая перэтерификация триглицеридов и их производных	957
III. Каталитический крекинг триглицеридов жирных кислот и их производных	962
IV. Гидрокрекинг триглицеридов жирных кислот и их производных	964
V. Декарбосилирование триглицеридов жирных кислот и их производных	967
VI. Заключение	968

I. Введение

Общепризнано, что биомасса как относительно быстрый аккумулятор солнечной энергии может рассматриваться в качестве одной из альтернатив традиционным ископаемым энергоносителям — нефти, природному газу, углю.^{1–3} Энергию биомассы можно использовать напрямую посредством сжигания или опосредованно путем переработки ее в более качественные энергоносители — топливный биогаз и синтез-газ,^{4,5} топливные жидкости,^{1,2,6} транспортные топлива^{7,8} и

более ценные продукты для химической промышленности.^{3–6} Поскольку любой используемый на Земле вид энергии (кроме ядерной энергии) имеет в своей первооснове энергию Солнца, представляется целесообразным сравнить поглощаемую энергию Солнца, современные запасы биомассы и глобальное энергопотребление. Оценки экспертов^{1–4} приведены в табл. 1, где представлены данные по современному уровню энергопотребления и прогноз на

Таблица 1. Солнечная энергия, запасы биомассы и глобальное годовое энергопотребление.^{1–4}

Энергия	Количество в год ^a	
	в ТВт	в ЭДж
Солнечная энергия, попадающая на Землю	178 000	5 500 000
Часть, поглощаемая атмосферой	120 000	—
Часть, поглощаемая Землей в целом	53 000	3 700 000
Поглощение суши	16 000	—
Фотосинтез на суше (< 1% от поглощенного суши излучения)	128	~ 4000
Доступная для переработки биомасса	46	~ 1426
Современное энергопотребление	14	~ 430
Энергопотребление к 2050 г.	> 30	600–1800
Количество перерабатываемой биомассы к 2050 г. (оценка)	—	100–350

^a 1 ТВт = 10¹² Вт; 1 ЭДж = 10¹⁸ Дж.

В.А.Яковлев. Кандидат химических наук, заведующий лабораторией каталитических процессов переработки возобновляемого сырья ИК СО РАН. Телефон: (383)330–6254, e-mail: yakovlev@catalysis.ru

С.А.Хромова. Кандидат химических наук, научный сотрудник той же лаборатории. Телефон: (383)326–9652, e-mail: khromova@catalysis.ru

Область научных интересов авторов: гетерогенный катализ, исследование и приготовление катализаторов, переработка биомассы, получение биотоплив.

В.И.Бухтияров. Член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, заведующий отделом гетерогенного катализа ИК СО РАН. Телефон: (383)300–6771, e-mail: vib@catalysis.ru. Область научных интересов: адсорбция, гетерогенный катализ, химия поверхности и методы ее исследования (фотоэлектронная спектроскопия, зондовая микроскопия, термодесорбция), наночастицы, биомасса и получение биотоплив.

Дата поступления 28 августа 2010 г.

2050 г. При этом оценивались не только объемы прироста, но и технологический уровень переработки биомассы, который позволит не только производить биоэнергосистемы требуемого качества, но и обеспечит их конкурентное потребление в условиях рыночной экономики. В целом даже по оптимистичным прогнозам доля биоэнергетики к 2050 г. не превысит 20% от общего объема производства энергии.

Производство моторных биотоплив рассматривается как одно из важнейших направлений развития биоэнергетики. Методы их получения условно подразделяют на химический и биотехнологический. Химический подход предусматривает использование традиционных для химической промышленности гомогенных или гетерогенных катализаторов синтеза биотоплив, а также некаталитические способы, например получение биодизельного топлива (биодизеля) в субкритических и сверхкритических условиях.^{9–13} Биотехнологический подход основан на применении микроорганизмов. Биотехнологический подход к получению различных типов биотоплива (биоэтанола, биобутанола, биометана, биоводорода, биодизеля) подробно описан в недавнем обзоре Варфоломеева и соавт.¹², а также в работах^{14–16} и в настоящем обзоре не рассматривается.

Химический подход включает широкий спектр химических процессов переработки растительного сырья в углеводороды топливного назначения. По предложению экспертов компании New Energy Finance, такие процессы подразделяют на два направления: термохимическое и олеохимическое. Как показано на рис. 1, на начальном этапе термохимический путь включает процессы газификации и пиролиза лигноцеллюлозного сырья, выбранного в качестве примера как наиболее распространенное возобновляемое сырье. Получаемые продукты пиролиза и газификации можно в дальнейшем переработать в биотопливные углеводороды с применением

процессов Фишера–Тропша, каталитического крекинга, гидрокрекинга, гидродезоксигенирования и изомеризации. Олеохимический путь объединяет процессы переработки растительных масел и животных жиров, такие как переэтерификация, гидрокрекинг и декарбонилирование. Выделение олеохимического подхода в самостоятельное направление обусловлено специфичностью исходного сырья (растительных масел, животных жиров) и продукта его переработки — биодизеля. По своему химическому составу растительные масла и жиры представляют собой смесь триглицеридов жирных кислот. Число атомов углерода в жирных кислотах может варьироваться в пределах 6–24, однако основную массу составляют насыщенные и ненасыщенные кислоты C_{16} – C_{18} . Получаемые в результате переработки углеводороды имеют высокую энергоемкость и близки по своему составу к углеводородам традиционных дизельных топлив, что делает чрезвычайно привлекательной разработку таких процессов.

Именно рассмотрению процессов олеохимического направления, таких как переэтерификация, гидрокрекинг, крекинг и декарбонилирование, и прежде всего катализаторов, с помощью которых они реализуются, посвящен настоящий обзор.

Способ получения эфиров жирных кислот из соответствующих триглицеридов путем переэтерификации известен давно.^{17–20} Наиболее интенсивно исследования данного процесса стали проводить с того времени, когда эфиры жирных кислот растительного происхождения начали рассматривать как топливные добавки к традиционным дизельным топливам.^{21–25} Как правило, в качестве катализаторов переэтерификации до последнего времени использовали гомогенные основные или кислотные катализаторы. Однако к топливным эфирам жирных кислот (биодизелю) предъявляются доста-

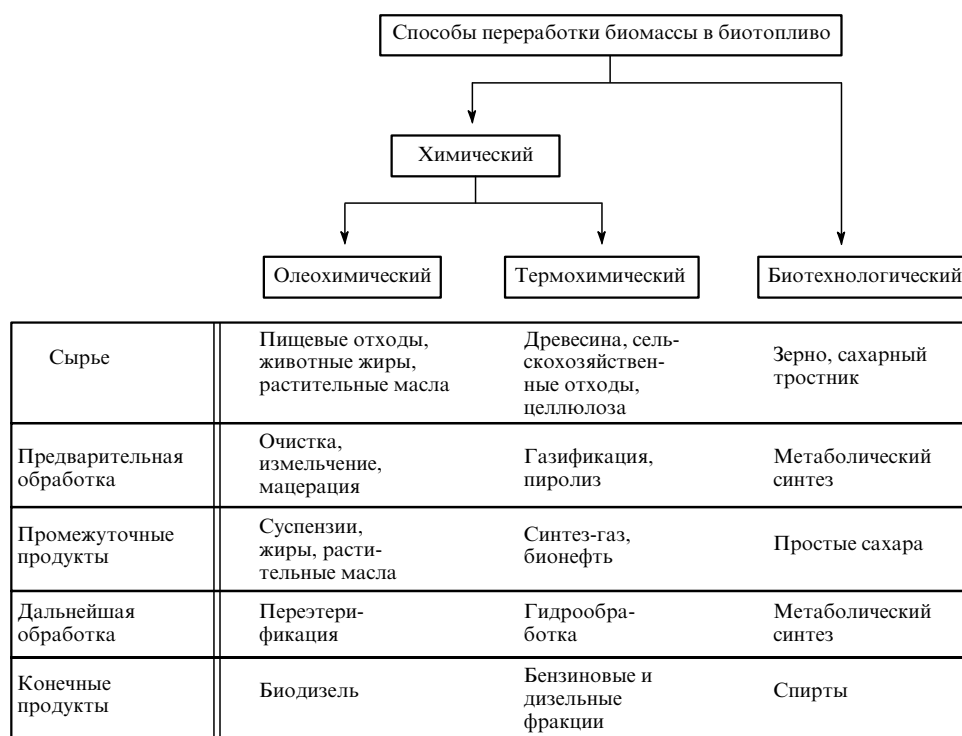


Рис. 1. Основные методы переработки биомассы в топливные продукты.

точно жесткие требования (нейтральное значение pH, низкое содержание щелочных металлов, мыл, других нежелательных побочных продуктов), что обусловило интерес к разработке гетерогенных процессов переэтерификации триглицеридов жирных кислот растительного происхождения. Особенности гомогенных и гетерогенных катализаторов переэтерификации будут рассмотрены ниже.

Другой тенденцией олеохимического направления является все возрастающий интерес к разработке альтернативных переэтерификации процессов переработки триглицеридов жирных кислот и их производных в продукты топливного назначения с использованием гетерогенных катализаторов; примером может служить каталитический крекинг масел и жиров.²⁶ Закономерно, что исследования в данном направлении были в основном ориентированы на изучение цеолитных катализаторов различной природы. Недостатком данного способа является быстрая дезактивация катализатора в результате закоксовывания, а также образование значительных количеств алкенов. Кроме того, выход целевых углеводородов топливного назначения в целом ниже по сравнению с процессом переэтерификации из-за образования легких углеводородов и углеродных отложений на поверхности катализатора. В связи с этим данный подход не нашел применения в промышленности, как в случае получения биодизеля, однако представляется целесообразным в настоящем обзоре рассмотреть катализаторы крекинга для понимания процессов дезактивации катализаторов в других превращениях производных жирных кислот.

Более перспективным подходом является каталитический гидрокрекинг растительных масел,²⁷ в результате которого удается повысить выход целевых продуктов, снизить в них содержание алкенов и благодаря присутствию водорода уменьшить склонность катализатора к закоксовыванию. До последнего времени при исследовании данного процесса в качестве катализаторов использовали системы на основе переходных,²⁸ в том числе благородных,²⁹ металлов, нанесенных на различные носители. В результате гидрокрекинга производных жирных кислот образуются линейные алканы с высоким цетановым числом, которые могут служить добавками к летним дизельным топливам. В настоящее время известны примеры промышленного использования гетерогенных катализаторов гидрокрекинга для данного типа сырья, что будет более подробно обсуждаться в соответствующем разделе.

Как отдельный тип гетерогенных катализаторов переработки растительных масел и свободных жирных кислот следует рассмотреть катализаторы декарбоксилирования, которые позволяют проводить процесс дезоксигенирования в отсутствие водорода.³⁰ Из широкого ряда рассмотренных ниже катализаторов декарбоксилирования следует выделить Pd/C как наиболее активный.³¹ Вместе с тем нужно отметить, что на настоящий момент не решена проблема быстрой дезактивации палладиевых катализаторов в инертной атмосфере.

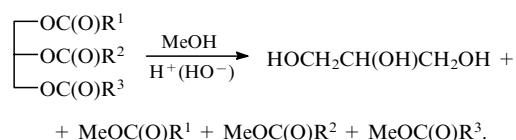
Помимо обсуждения существующих катализаторов переработки производных жирных кислот для получения топливных углеводородов в настоящем обзоре сделана попытка определить основные направления дальнейшего развития каталитических методов переработки липидов растительного происхождения для получения биотоплив.

II. Каталитическая переэтерификация триглицеридов и их производных

Биодизель наряду с биоэтанолом занимает лидирующее место среди различных типов биотоплив по объемам мирового производства: в 2008 г. его производство в мире составило > 6.5 млн т.³² Лидерами производства биодизеля являются страны ЕС (в первую очередь Германия, Франция и Италия), США, Бразилия и Аргентина. При этом страны ЕС производят биодизель в основном из рапса, США и Аргентина — из сои, Бразилия — из касторового масла, страны АСЕАН — из пальмового масла. Практически весь биодизель производится с применением гомогенных катализаторов переэтерификации.

1. Гомогенная переэтерификация

Традиционная технология получения биодизеля включает переэтерификацию триглицеридов жирных кислот растительного и животного происхождения метанолом в мягких условиях (50–80°C) с использованием в качестве катализаторов либо щелочей (NaOH или KOH),^{32–35} либо минеральных кислот (H₂SO₄, HCl, H₃PO₄).^{36–38}



Известны также примеры использования в качестве катализаторов гомогенной переэтерификации триглицеридов гуанидина (HNC(NH₂)₂) и различных аминов,^{39, 40} что позволяет достигать высоких степеней превращения (98%) за одну стадию с образованием минимального количества сточных вод. Гомогенная технология получения биодизеля, несмотря на ее простоту, имеет ряд недостатков, связанных с тем, что полученную смесь продуктов необходимо разделять, нейтрализовать, тщательно промывать и обезвоживать. В результате образуются значительные количества солей, мыла и сточных вод, которые необходимо утилизировать. Катализатор при этом безвозвратно теряется. Кроме того, следует учесть, что получаемый в таком процессе побочный продукт — глицерин — загрязнен раствором солей и также требует дополнительной очистки.

Гомогенная переэтерификация триглицеридов жирных кислот в присутствии минеральных кислот не получила такого широкого распространения, как щелочной способ, из-за более низких скоростей процесса, необходимости использования более жестких условий процесса (более высокие температура, отношение метанол : триглицерид и количество катализатора), а также из-за образования нежелательных продуктов — метиловых эфиров глицерина.⁴¹ Перечисленные недостатки повышают себестоимость получаемого биодизеля, что ограничивает коммерческое применение данной технологии в условиях конкуренции.

В последнее время этанол рассматривается как более привлекательный реагент, чем метанол, для переэтерификации ввиду его меньшей токсичности. Однако этиловые эфиры жирных кислот обладают большей вязкостью и характеризуются более низкими температурами помутнения и засты-

вания, чем метиловые,[†] что снижает качество получаемого топлива. Кроме того, возможности применения этанола значительно ограничивает его более высокая стоимость по сравнению с метанолом.

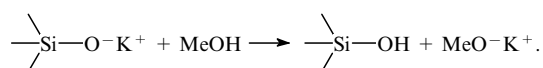
2. Гетерогенная переэтерификация

Перечисленные выше недостатки гомогенного способа переэтерификации обусловили интерес исследователей к синтезу биодизеля с применением гетерогенных катализаторов. За последние пять лет резко возросло число публикаций, посвященных более экологически чистому способу получения биодизеля на гетерогенных катализаторах основной^{42–47} и кислотной^{37, 43, 48–52} природы. Преимущества такого процесса заключаются не только в возможности многократного использования катализатора, но и в том, что качество получаемого биодизеля значительно выше, чем при гомогенном способе производства. Отказ от стадии предварительной обработки масла, минимизация образования жидких отходов, исключение образования солей и мыл также являются достоинствами технологии с применением гетерогенных катализаторов. Поскольку механизмы переэтерификации на кислотных и основных центрах различаются, представляется целесообразным рассмотреть эти два класса катализаторов отдельно.

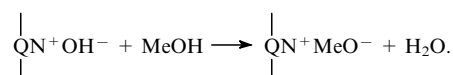
3. Основные катализаторы переэтерификации

При смешении гомогенных брэнстедовских основных катализаторов (NaOH, KOH, Na₂CO₃) со спиртом образуется активный алкогольат щелочного металла, который атакует карбоксильный атом углерода триглицерида.⁵³ Именно поэтому часто в качестве катализаторов используются непосредственно алкогольаты (NaOMe, KOMe).

Подобный механизм реализуется и в случае гетерогенных основных брэнстедовских катализаторов, например основных цеолитов:⁵⁴



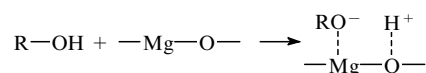
При этом также образуется гомогенный алкогольат. В случае брэнстедовских основных катализаторов типа смол, модифицированных четвертичными аммониевыми основаниями (QN⁺OH[−]), четвертичный аммониевый катион связан с поверхностью катализатора, и, соответственно, каталитически активные анионы также остаются на поверхности гетерогенного катализатора.⁵⁵



В этом случае переэтерификация протекает между адсорбированным на катионе метилат-ионом и эфирными группами по механизму Или – Ридила.

В случае гетерогенных льюисовских катализаторов ключевым моментом также является образование алкогольатных фрагментов. Так, при изучении переэтерификации этилацетата на MgO было показано,⁵⁵ что реакция протекает между

молекулой спирта, адсорбированной на поверхности оксида магния,



и молекулой этилацетата из жидкой фазы также по механизму Или – Ридила.

Авторы работы⁵⁰ проводили тестирование промышленного MgO/Al₂O₃, гидротальцитов и MgO (*S*_{уд} = 300 м²·г^{−1}) в процессе переэтерификации рапсового масла при температуре кипения метанола (65°C) в течение 22 ч. Было показано, что MgO более активен, чем гидротальциты. Выход биодизеля составил 64% при концентрации катализатора 10 мас.%. В то же время в работе⁴² успешно использованы прокаленные гидротальциты и MgO для получения биодизеля при более высоких температурах. Высокие выходы (90–92%) были получены в течение 1 ч при температуре 180–200°C. При этом на поверхности оксида магния и прокаленных гидротальцитов были идентифицированы по крайней мере четыре разных типа активных основных центров. Наиболее сильные основные центры инициировали переэтерификацию уже при 100°C. Более слабые основные центры становились активными в целевой реакции при более высоких температурах. Было также установлено, что активность гетерогенных катализаторов зависит не только от силы основных центров, но и от текстурных характеристик катализатора, которые, в свою очередь, зависят от природы предшественника и способа приготовления. Показано,⁵⁶ что проведение переэтерификации триглицеридов жирных кислот в сверхкритических условиях (300°C, 8 МПа) позволяет интенсифицировать процесс и в присутствии MgO достигать высоких выходов эфиров жирных кислот (91%) за 10 мин. По-видимому, в этих условиях снимаются диффузионные затруднения по массопереносу продуктов и реагентов в зерне катализатора.

Важным требованием к гетерогенным катализаторам переэтерификации является их устойчивость к воде, поскольку исходные растительные масла, жиры и метанол содержат воду. Изучено⁴² влияние воды (10 000 млн^{−1}) на активность различных катализаторов при 180°C. Оказалось, что активность как оксида магния, так и гидротальцитов не изменяется в присутствии избытка воды. Однако авторы работы⁵⁷ установили, что при более длительном эксперименте Mg/Al-гидротальциты теряют свою активность, не проявляя высокой стабильности. Так, после 24 ч при 180°C выход биодизеля составил 77 мас.%, а концентрация ионов Mg и Al в реакционной смеси — 17 800 и 6900 млн^{−1} соответственно, что ставит под вопрос перспективы использования этих катализаторов в промышленном масштабе.

Исследована⁵⁸ активность активированного CaO как катализатора переэтерификации для получения биодизеля. Поскольку активные центры CaO блокируются молекулами H₂O и CO₂ из воздуха, перед реакцией оксид кальция прокалывали при 700°C. При повторном использовании и регенерации потери активности CaO не наблюдалось, однако происходило растворение оксида кальция. Авторы сделали вывод, что в этом случае суммарный процесс переэтерификации являлся комбинацией гомогенной и гетерогенной реакций.

Высокую активность в переэтерификации соевого масла показал катализатор на основе ZnO с добавкой SrO, полученный при прокаливании смеси ZnO—Sr(NO₃)₂ при 600°C в течение 5 ч.⁵⁹ В кипящем метаноле при молярном отношении

[†] См., например, N.N.A.N.Yusuf, S.K.Kamarudin, Z.Yaakub. *Energy Convers. Manage.*, **52**, 2741 (2011).

метанол : масло = 12 и концентрации катализатора 5 мас. % конверсия соевого масла составила 94.7%. Однако катализатор быстро дезактивировался и не мог быть использован повторно. Основной причиной дезактивации авторы сочли блокировку активных центров продуктами реакции, хотя эффект выщелачивания SrO, что также могло быть причиной дезактивации, исследован не был.

Установлено, что в качестве катализатора переэтерификации может быть также использован силикат натрия, при этом в условиях микроволнового облучения при температурах 60–120°C обеспечиваются высокие скорости процесса.⁶⁰ К сожалению, повторно катализатор не мог быть использован из-за его разрушения под воздействием излучения.

В ряде работ были исследованы основные катализаторы, нанесенные на оксидный носитель, обычно на Al₂O₃.^{48, 61–63} Соединения NaOH, K₂CO₃, KNO₃, KF наносились на оксид алюминия методом пропитки, после чего образцы прокаливали при температурах 500–600°C. Полученные катализаторы продемонстрировали высокую активность при температуре 65°C и концентрации катализатора 3–6 мас. %. Однако никаких данных по выщелачиванию щелочных металлов из носителя или результатов по стабильности систем в цитированных работах не приведено. Вместе с тем показано,⁵³ что высокая конверсия рапсового масла, которая достигается в присутствии K₂CO₃, нанесенного на MgO и Al₂O₃, сопровождается переносом в раствор части карбоната калая.

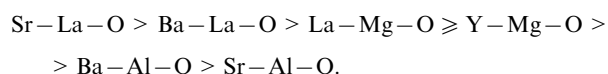
Основные цеолиты типа NaX оказались малоактивны в переэтерификации триглицеридов жирных кислот при 60–65°C.^{64, 65} Даже при проведении процесса в течение 24 ч и концентрации катализатора до 10 мас. % конверсия соевого масла не превысила 10%. Низкая эффективность цеолитных катализаторов, по-видимому, объясняется малым размером пор цеолита, что затрудняет в них транспорт больших молекул триглицеридов жирных кислот. Нанесение на цеолиты NaOH, KOH с последующим прокаливанием при 500°C позволило повысить выход метиловых эфиров жирных кислот при тех же самых условиях до 82–85%. Однако для данных систем также наблюдались эффект выщелачивания активного компонента и снижение выхода биодизеля с 85 до 49% при повторном использовании катализатора.⁶⁵

Следует отметить попытки применения в качестве катализаторов переэтерификации микропористых титансодержащих цеолитов ETS-10 и ETS-4, обладающих высокой активностью при низких температурах (100°C) и низких соотношениях метанол : масло (6 : 1).^{64, 66} При содержании катализатора 10 мас. % за 3 ч достигался неплохой выход биодизеля (до 92%). Цеолит ETS-10 был более активен, чем NaX, скорее всего, благодаря более основным свойствам поверхности. Тем не менее при повторном использовании активность ETS-10 в целевом процессе резко снижалась.

Ионообменные смолы производства компании Mitsubishi Chemical (PA308, PA306, PA306s, HPA25) в переэтерификации триолеата этанолом при 60–100°C продемонстрировали высокую активность,⁶⁷ которая, однако, заметно уменьшалась в течение эксперимента из-за присутствия олеиновой кислоты, образующейся в результате прямой ионообменной реакции гидроксид-иона с остатком олеиновой кислоты в глицериде. Вместе с тем ионообменные смолы легко можно регенерировать трехстадийным способом, который включает промывание 5%-ным раствором лимонной кислоты в этаноле для удаления органических веществ, регенерацию 1 М раствором NaOH и промывание этанолом. Стабильность ионообменных смол можно повысить предваритель-

ным промыванием метанолом. При этом большинство групп HO– замещается группами MeO–, в результате не образуются карбоновые кислоты и предотвращается дезактивация катализатора.⁶⁸

В патенте⁶⁹ приведены результаты тестирования ряда основных смешанных оксидов M–Al–O (M = Sr, Ba), M–Mg–O (M = Y, La) и M–La–O (M = Sr, Ba) в переэтерификации рапсового масла в проточном реакторе при температуре 200°C, давлении 2 МПа и молярном избытке метанола 9 : 1. Показано, что конверсия рапсового масла зависит от природы катализатора и при прочих равных условиях уменьшается от 100 до 35% в ряду



При этом конверсия рапсового масла на этих образцах оставалась приблизительно постоянной в течение 9 ч работы. Таким образом, на системах Sr–La–O и Ba–La–O при указанных условиях проведения реакции достигалась практически полная конверсия рапсового масла. Полученный результат согласуется с данными, приведенными в работе⁷⁰, согласно которым La-содержащие катализаторы демонстрируют высокую активность в переэтерификации подсолнечного масла при 200°C. Однако соотношение масло : метанол было гораздо выше и составляло 1 : 30 (вместо 1 : 9). Кроме того, как было показано авторами патента⁶⁹, в случае алюминатов Ba–Al–O и Sr–Al–O температура прокаливания образцов в широком интервале не влияет на их активность в целевом процессе. Вместе с тем повышение температуры прокаливания с 700 до 1200°C приводило к уменьшению как удельной поверхности, так и объема пор. Например, образец Ba–Al–O, прокаленный при 700°C, характеризовался бимодальным распределением пор по размерам (с максимумами, отвечающими диаметрам ~200 и 750 Å); при этом удельная поверхность составляла 112 м²·г^{–1}, объем пор и средний диаметр пор — 1.0 см³·г^{–1} и 302 Å соответственно. Образец Ba–Al–O, прокаленный при 1200°C, характеризовался существенно меньшими объемом и средним диаметром пор, равными 0.05 см³·г^{–1} и 181 Å соответственно, что обусловлено интенсивным объемным процессом спекания. В результате появляются тонкие поры с диаметром 30–50 Å, в которых процесс переэтерификации не идет. В целом уменьшение объема пор образцов M–Al–O при повышении температуры прокаливания происходит за счет резкого снижения доли мезопор диаметром 100–400 Å без заметного изменения объема макропор диаметром 400–1000 Å. Учитывая тот факт, что активность образцов при этом изменяется несущественно, можно предположить, что основной вклад в активность указанных выше катализаторов в трехфазном процессе переэтерификации триглицеридов жирных кислот вносят активные центры в макропорах, где диффузионные ограничения по массопереносу реагентов и продуктов реакции минимальны. Несмотря на относительно низкую активность алюминатов щелочно-земельных металлов, можно предположить перспективность данных каталитических систем для получения биодизеля, поскольку они обладают высокой химической и термической стабильностью.

Таким образом, в литературе представлен широкий спектр катализаторов основной природы, которые обладают значительной активностью в переэтерификации триглицеридов жирных кислот при относительно мягких условиях. Следует, однако, отметить, что тестирование катализаторов

в основном проводилось в статических реакторах с интенсивным перемешиванием, что, с одной стороны, позволяло уменьшить диффузионные ограничения массопереноса реагентов и продуктов переэтерификации, а с другой — не может быть рекомендовано для технологического применения. Решить данную проблему можно было бы проведением процесса в проточном режиме, но при этом необходимо использовать повышенные температуру и давление паров метанола для увеличения скорости реакции. Показано, что скорость переэтерификации в трехфазном процессе прямо пропорциональна давлению метанола, увеличение которого, в свою очередь, увеличивает растворимость метанола в триглицеридах жирных кислот, что частично снимает ограничения по массопереносу метанола к активным центрам гетерогенного катализатора. Еще одной общей проблемой для данного типа катализаторов является их невысокая стабильность из-за выщелачивания активного компонента в раствор. Исследования стабильности основных катализаторов переэтерификации на настоящий момент малочисленны; безусловно, в дальнейшем этой проблеме необходимо уделять большее внимание.

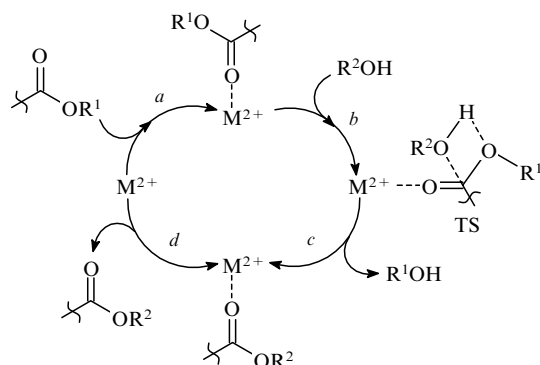
4. Кислотные катализаторы переэтерификации

Кислотные катализаторы широко применяются в реакциях получения биодизеля, при этом используются гомогенные как брэнстедовские (H_2SO_4 , *n*-толуолсульфокислота),^{37, 53} так и льюисовские кислоты (ацетаты металлов, металло-комплексы).^{53, 71–73}

В случае брэнстедовских кислотных катализаторов механизм переэтерификации (этерификации) включает протонирование группы $\text{C}=\text{O}$, что увеличивает ее электрофильность, облегчая, в свою очередь, нуклеофильную атаку спирта.⁷⁴

Показано,⁷⁵ что механизм этерификации на гетерогенных катализаторах с брэнстедовской кислотностью подобен механизму реакции с гомогенными аналогами. Например, было найдено, что полимерный материал Nafion SAC-13, нанесенный на SiO_2 , имеет такую же удельную активность (TOF), что и H_2SO_4 в реакции этерификации уксусной кислоты метанолом. Реакция осуществляется по механизму Или–Ридила путем нуклеофильной атаки метанола из жидкой фазы на адсорбированную молекулу карбоновой кислоты.⁷⁶ Тот же механизм реализуется и для процесса переэтерификации (схема 1).^{75, 77}

Схема 1



Предполагается, что на первой стадии (a) происходит образование электрофильных частиц при взаимодействии с гомогенными или гетерогенными льюисовскими кислотами. Затем образовавшийся льюисовский комплекс подвергается нуклеофильной атаке спиртом (стадия b) с формированием

соответствующего четырехцентрового переходного состояния (TS), которое распадается с образованием молекулы нового спирта на стадии c. На стадии d образовавшийся эфир десорбируется с льюисовского кислотного центра, и реакционный цикл замыкается. Показано, что существует оптимальная сила кислотных центров: очень сильные льюисовские кислоты не проявляют заметной активности в переэтерификации триглицеридов жирных кислот, так как не происходит десорбция продуктов.^{75–78}

Поскольку кислотные катализаторы могут одновременно инициировать как этерификацию, так и переэтерификацию, их можно использовать при переработке низкокачественного сырья с высоким содержанием свободных жирных кислот.^{39, 53, 79} В работе⁸⁰ протестирована серия кислотных катализаторов в переэтерификации триацетата глицерина (триацетина) с метанолом при 60°C. В результате катализаторы расположились в следующий ряд по убыванию активности:

$\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{Amberlyst-15}$ (полистиролсульфоновая смола) $> \text{сульфатированный ZrO}_2$ (SZ) $> \text{Nafion NR50}$ (перфторированная алкансульфоновая смола) $> \text{ZrO}_2$, модифицированный анионом WO_4^{2-} (WZ) $> \text{H}_3\text{PO}_4$ на подложке (SPA) $> \text{цеолит } \beta > \text{цеолит ETS-10 (H)}$.

Цеолиты обладают низкой активностью из-за пространственных ограничений при массопереносе объемных триглицеридов внутри пор. При этом цеолит ETS-10 имеет слабые кислотные центры. Катализаторы Amberlyst-15, SZ и WZ в значительной степени теряли активность после пятого цикла реакции из-за блокировки активных центров катализаторов интермедиатами или продуктами реакции. Катализатор Nafion NR50, наоборот, увеличивал свою активность после первого цикла за счет набухания. В течение последующих циклов активность Nafion NR50 оставалась постоянной. Следует отметить, что при низких температурах активность кислотных катализаторов обычно бывает низкой, и для достижения высоких скоростей процесса необходимо проводить переэтерификацию при температурах выше 170°C. Однако при повышенных температурах ионообменные смолы нельзя использовать из-за их термодеструкции.

Стабильный и высокоактивный катализатор этерификации может быть получен посредством неполной карбонизации природных материалов (сахаров, крахмала, целлюлозы) с последующим сульфатированием.^{51, 81} Благодаря повышенной концентрации кислотных центров на поверхности такие катализаторы проявляют более высокую активность в этерификации олеиновой кислоты, чем другие кислотные катализаторы. Кроме того, снижение активности углеродных катализаторов после 50 циклов составило только 7%. Данные катализаторы можно использовать при более высокой температуре (до 275°C), чем ионообменные смолы (до 120°C), что позволяет уменьшить время достижения высоких выходов биодизеля.⁸¹

Проведено⁸² сравнительное исследование ряда гетерогенных кислотных катализаторов в процессах переэтерификации соевого масла метанолом при 200–300°C и этерификации октановой кислоты при 175–200°C. В качестве катализаторов применяли $\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$, модифицированный ионами WO_4^{2-} (WZA), сульфатированный $\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ (SZA) и сульфатированный оксид олова (STO). Наибольшую активность в переэтерификации проявил катализатор WZA (табл. 2), в то время как в этерификации октановой кислоты порядок активности менялся на обратный: $\text{STO} \geq \text{SZA} > \text{WZA}$.

Таблица 2. Активность катализаторов в переэтерификации соевого масла и этерификации октановой кислоты метанолом (процесс проводился в проточном реакторе при атмосферном давлении).

Катализатор	Конверсия, %	
	переэтерификация	этерификация
WZA	90	95
ZrO ₂ –Al ₂ O ₃	80	100
SZA	75	100
STO	15	100

Тем не менее ZrO₂–Al₂O₃, модифицированный ионами WO₄^{2–}, является наиболее привлекательным катализатором как для переэтерификации, так и для этерификации из-за его высокой активности и стабильности.⁸² Кроме того, высокую активность в обеих реакциях проявили TiO₂–ZrO₂ (11 мас.% Ti) и Al₂O₃–ZrO₂ (2.6 мас.% Al).⁸³

Высокая активность сульфатированного оксида олова была подтверждена авторами работы⁸⁴, которые при исследовании переэтерификации пальмового и кокосового масел метанолом обнаружили, что кислотные катализаторы по активности располагаются в следующий ряд: сульфатированный оксид циркония ≥ сульфатированный оксид олова > ZnO > ZrO₂ (рис. 2).

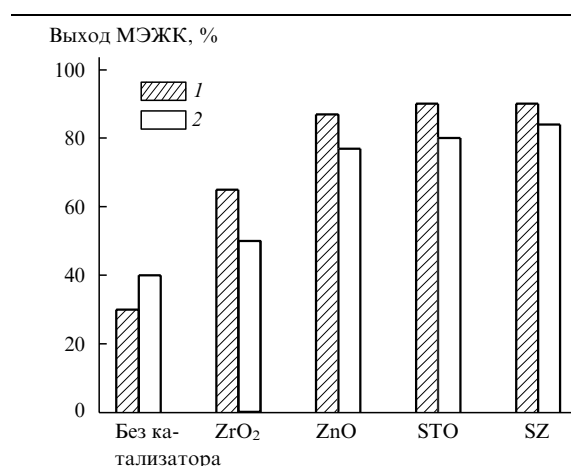


Рис. 2. Выходы метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК) в переэтерификации пальмового (1) и кокосового (2) масел при 200°C, времени реакции 4 ч и молярном отношении метанол : масло = 6.⁸⁴

Более высокое по сравнению с пальмовым маслом содержание воды и свободных жирных кислот в кокосовом масле привело к уменьшению активности всех катализаторов, что указывает на высокую чувствительность данного типа катализаторов к примесям. Кроме того, исследование показало, что наиболее активный катализатор — сульфатированный ZrO₂ — полностью дезактивируется. Тем не менее повторное сульфатирование и прокаливание приводят к его полной регенерации.⁸⁴

При исследовании процесса гетерогенной переэтерификации широкое применение получили цинксоодержащие катализаторы (табл. 3). Впервые использование такого катализатора упоминается в патенте¹⁸, где описано применение силиката цинка как катализатора переэтерификации кокосового масла при 250–280°C.

Несмотря на обнаруженный эффект выщелачивания цинка с образованием цинкового мыла при высоких температурах, аналогичный вывод о перспективности использования ZnO в качестве катализатора переэтерификации был сделан в работе⁸⁶. Помимо оксида цинка авторами были протестированы два образца катализатора ZnO–Al₂O₃ (29% ZnO), приготовленные методом пропитки Al₂O₃ раствором Zn(NO₃)₂ с последующим прокаливанием при 500°C и методом смешения геля оксида алюминия с ZnO с последующим прокаливанием при 600°C. Эти алюминаты цинка продемонстрировали приблизительно одинаковую активность и более высокую стабильность по сравнению с коммерческим сферическим ZnO (см. табл. 3). Максимальное содержание цинка в конечном продукте (биодизеле) в этом случае не превышало 5 млн^{–1}. Поскольку соединения алюминия нестабильны при гидротермальной обработке, отмечается, что для достижения высоких выходов биодизеля (> 99%) необходимо, чтобы содержание воды в реакционной среде не превышало 1500 млн^{–1} (см.⁸⁷). Обнаружено⁸⁸ также, что алюминат цинка ZnAl₂O₄ активен не только в переэтерификации, но и в этерификации свободных жирных кислот, содержащихся в триглицеридах жирных кислот. При этом, однако, в патенте не приводятся никаких данных по стабильности алюмината цинка в случае его использования при конверсии масла с высоким содержанием свободных жирных кислот, хотя известно,⁸⁶ что свободные жирные кислоты способны выщелачивать цинковые катализаторы с образованием цинковых мыл.

О высоких выходах (96%) биодизеля, получаемого переэтерификацией соевого масла в течение 26 ч при температуре кипения метанола и применении в качестве каталитической системы металлического цинка и иода, сообщалось в работе⁸⁹. Однако авторы не привели никаких данных о возможности повторного использования катализатора и природе активных центров.

Таблица 3. Активность катализаторов на основе ZnO в реакциях переэтерификации растительных масел.

Катализатор	Масло	Соотношение метанол : масло	Масса или содержание катализатора	T, °C	Время реакции, ч	Выход МЭЖК, %	Ссылки
ZnO	Рапсовое	1 : 3 (по массе)	1.8 г	170	4	64	18
ZnO	Рапсовое	1 : 1 (по массе)	1.2 г	225–230	6	93	18
ZnO	Рапсовое	—	—	235	1	91	18
Sr(NO ₃) ₂ –ZnO	Соевое	12 : 1 (мол.)	5 мас. %	65	5	94	59
KF–ZnO	Соевое	10 : 1 (мол.)	3 мас. %	65	9	87	59
KOH–ZnO	Соевое	10 : 1 (мол.)	3 мас. %	65	9	82	59
La ₂ O ₃ –ZnO	Соевое	10 : 7 (по массе)	3 г	200	3	95	85

Многообещающие результаты были получены при использовании бинарной системы на основе цианидов цинка и железа.^{90, 91} Такие катализаторы являются кислотами Льюиса, имеют гидрофобную природу и нерастворимы в условиях процесса (170°C). Благодаря своей гидрофобной природе данные катализаторы могут использоваться даже при переэтерификации масел с высоким содержанием свободных жирных кислот и воды. Отмечается, что Zn–Fe-катализатор проявляет активность в этерификации свободных жирных кислот, уменьшая иодное число продуктов реакции. Следует подчеркнуть, что добавление воды не влияет на активность катализатора, однако приводит к образованию значительного количества свободных жирных кислот.

Таким образом, на настоящий момент в исследованиях кислотных гетерогенных катализаторов переэтерификации наблюдаются те же тенденции, что и в исследованиях основных катализаторов: целевой процесс в большинстве случаев изучают в статическом режиме и, несмотря на наблюдаемый эффект выщелачивания активного компонента, проблемам стабильности и регенерации катализаторов уделяется недостаточно внимания.

В результате, хотя, по оценкам консалтинговой компании F.O.Licht, мировое производство биодизеля растет и составило в 2009 г. 14.5 млн т, технология его производства основана на применении гомогенных катализаторов, и процесс сопровождается образованием больших количеств отходов. Эти проблемы стимулируют исследование и разработку гетерогенного способа получения биодизеля. Промышленные компании разных стран направляют значительные усилия на поиск эффективных катализаторов, и на настоящий момент известны примеры промышленного внедрения процессов производства биодизеля на основе гетерогенных катализаторов.⁹² Тем не менее исследования в данном направлении не прекращаются, поскольку не решен ряд проблем. Одной из наиболее трудноразрешимых задач является разработка катализатора с приемлемой активностью в более мягких условиях, чем традиционный гетерогенный процесс переэтерификации (220–240°C, 4.0–6.0 МПа).¹⁸

Описанные выше катализаторы переэтерификации являются потенциальными кандидатами для разработки промышленного процесса, но при этом необходимо понимать, что промышленный катализатор должен быть стабильным к отравлению и выщелачиванию активного компонента. Как уже упоминалось выше, в большинстве работ данному аспекту не уделялось должного внимания. Следует также отметить, что корректные данные по стабильности и выщелачиванию активного компонента можно получить только при использовании проточного реактора с неподвижным слоем катализатора, в то время как большинство исследователей использовали статические автоклавы с идеальным перемешиванием. В таком случае можно говорить только о получении предварительных данных.^{58, 80, 93} Тем не менее даже из результатов этих работ ясно, что наиболее актуальной является проблема повышения стабильности катализаторов в присутствии воды при высоких температурах (> 170°C), поскольку активность снижается главным образом в результате выщелачивания активного компонента катализатора.

III. Каталитический крекинг триглицеридов жирных кислот и их производных

Альтернативой процессу переэтерификации триглицеридов жирных кислот и их производных для получения жидких топлив может быть каталитический крекинг. В результате крекинга эфиров и триглицеридов жирных кислот образуются углеводороды дизельной, бензиновой и керосиновой фракций, а также легкие углеводороды, твердый углеродный остаток и вода. Процесс проводится в инертной атмосфере при температуре 300–400°C,⁹⁴ в качестве катализаторов обычно используют цеолиты (например, HZSM и β ,⁹⁵ MCM-41,⁹⁶ SBA-15 (см.⁹⁷)), причем активность и селективность таких катализаторов в процессе крекинга триглицеридов жирных кислот зависят от кислотных свойств, размера и формы пор, а также других характеристик цеолита. Авторы работы⁹⁶ проводили крекинг пальмового и косточкового пальмового масел при 450°C, атмосферном давлении и нагрузке $WHSV^{\ddagger} = 2.5 \text{ ч}^{-1}$ на мезопористом алюмосиликате MCM-41 с отношением Al:Si = 50. В зависимости от размера пор используемых цеолитов выход дизельной фракции получался от 10 до 44% при крекинге косточкового пальмового масла и 10–32% при крекинге пальмового масла. Выход бензиновой фракции составлял 17–51% и 12–43% соответственно. Исследование зависимости активности цеолита от его кислотных свойств показало, что с увеличением содержания Al в катализаторе (соответственно, с увеличением его кислотности) активность возрастает. В таких же условиях проводили крекинг пальмового масла в исследовании⁹⁸: на цеолите MCM-41 был достигнут выход бензиновой фракции 30.3%, а на цеолите H- β — 16.1%. Цеолит MCM-41 был более активен в крекинге до легких углеводородов. Было также показано, что на цеолите H- β селективности образования бензиновой и керосиновой фракций приблизительно равны, а дизельной фракции образуется в два раза меньше, в то время как на MCM-41 селективности образования указанных фракций соотносятся как 40:10:5. Более высокий выход бензиновой фракции (59.1%) при крекинге пальмового масла был получен в работе⁹⁹ при такой же температуре на цеолите REY (Albemarle Co., Сингапур). Одним из недостатков данного процесса является относительно высокий выход газообразных продуктов реакции, которые представляют собой смесь оксидов углерода и легких углеводородов; в результате снижается выход целевых продуктов — жидких углеводородов. Как видно из табл. 4, минимальный выход газообразных углеводородов был получен при использовании мезопористых цеолитов MCM-41.

Состав газовой фазы (в %) продуктов крекинга пальмового масла при 450°C, атмосферном давлении и $WHSV = 2.5 \text{ ч}^{-1}$ на цеолите MCM-41 оказался таков:⁹⁸

CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ +	C ₅ +
4.4	1.6	4.7	3.9	7.1	12.1	20.8	27.7	17.7

$\ddagger$ WHSV — Weight Hourly Space Velocity, среднечасовая объемная скорость подачи реагента (в реактор с неподвижным слоем катализатора) на единицу массы катализатора.

Таблица 4. Активность цеолитных катализаторов в реакции крекинга растительных масел.

Масло	Катализатор	Условия реакции	Конверсия, %	Выход, %			Ссылки
				газ	жидкие углеводороды	твердый остаток	
Пальмовое	MCM-41 (1) ^a	$p = 0.1$ МПа, $T = 450^\circ\text{C}$, WHSV = 2.5 ч^{-1}	78	6	55	9	100
	MCM-41 (2) ^a		86	9	59	9	100
	MCM-41 (3) ^a		89	13	64	8	100
	MCM-41 (4) ^a		87	9	61	9	100
Пальмовое	Цеолит REY	$p = 0.1$ МПа, $T = 450^\circ\text{C}$, кат.: масло = 5 (по массе)	73	16	48	—	101
	Цеолит β		84	20	56	—	101
	Цеолит SBA-15		78	16	54	—	101
Рапсовое	HZSM-5 (1) ^b	$T = 370^\circ\text{C}$, WHSV = 3 ч^{-1}	98	32	55	2	102
	HZSM-5 (2) ^b		73	10	56	3	102
Хлопковое	Смесь цеолитов LK-98 и CHZ-4	$p = 0.1$ МПа, $T = 450^\circ\text{C}$, кат.: масло = 7 (по массе)	—	17	56	—	103

^a Катализаторы представляют собой мезопористые алюмосиликаты и различаются методом приготовления; ^b катализаторы различаются температурой и временем прокалывания: 24 ч при 400°C (1) и 4 ч при 1000°C (2).

Несмотря на высокую термостабильность, цеолит MCM-41 неустойчив в присутствии воды при высоких температурах, что ограничивает его применение в реакциях крекинга, где одним из продуктов является вода. Мезопористый цеолит SBA-15 более устойчив в условиях гидротермальной обработки,¹⁰⁴ однако из-за отсутствия алюминия в структуре он не обладает достаточной кислотностью. Авторы работы¹⁰⁵ синтезировали алюминийсодержащий цеолит AISBA и исследовали его стабильность в условиях гидротермальной обработки, а также активность в реакции крекинга смеси жирных кислот — отходов производства пальмового масла. Тестирование на стабильность проводилось пропусканием водяного пара через слой цеолита в проточном реакторе при 800°C , в результате удельная поверхность AIMCM-41 уменьшилась на 88% (при этом объем пор снизился с 1.00 до $0.32\text{ см}^3\cdot\text{г}^{-1}$), а удельная поверхность SBA-15 и AISBA — на 43.7 и 46.2% соответственно, что свидетельствует о нестабильности AIMCM-41 в данных условиях. Эксперименты по исследованию активности цеолитов проводились в проточном реакторе при атмосферном давлении,

температуре 450°C , нагрузке WHSV = 2.5 ч^{-1} и отношении реагент : катализатор = 8. Результаты представлены на рис. 3. Видно, что активность содержащего алюминий цеолита AISBA, обладающего более высокой стабильностью в условиях гидротермальной обработки, чем AIMCM-41, в крекинге практически равна активности AIMCM-41, а конверсия жирных кислот немного выше, хотя выход газовой фазы также выше в случае AISBA. При этом его активность заметно превышает активность не содержащего алюминий (и, соответственно, обладающего меньшей кислотностью) SBA-15.

Авторы работы¹⁰³ исследовали влияние условий реакции (температуры, соотношения катализатор : реагент и времени контакта) на активность и селективность катализатора, который представлял собой смесь цеолитов LK-98 и CHZ-4 в крекинге хлопкового масла, и показали, что при повышении температуры проведения реакции с 400 до 500°C выход газообразных продуктов значительно увеличивается (с 7.5 до 24%), а выход бензиновой и дизельной фракций углеводородов ($T_{\text{кип}} \leq 360^\circ\text{C}$) незначительно снижается (с 64 до 52.1%).

Таким образом, цеолиты, несмотря на их склонность к коксообразованию, являются достаточно активными и эффективными катализаторами в крекинге триглицеридов растительных масел с получением углеводородов бензиновой, керосиновой и дизельной фракций, причем свойства цеолита (такие как кислотность, размер пор и удельная поверхность) в значительной степени влияют на соотношение продуктов реакции. Применение мезопористых цеолитов MCM-41 позволяет снизить выход нежелательных продуктов реакции — легких углеводородов, — хотя эти цеолиты не обладают достаточной стабильностью в условиях гидротермальной обработки. В целом, несмотря на простоту каталитического крекинга как метода получения углеводородов топливного назначения из триглицеридов жирных кислот растительного происхождения, необходимо отметить низкий выход целевых жидких продуктов, значительное образование газообразных продуктов и быструю дезактивацию катализатора в результате коксования. Несомненно, задача регенерации катализаторов крекинга может быть решена гораздо проще, чем для катализаторов переэтерификации, однако

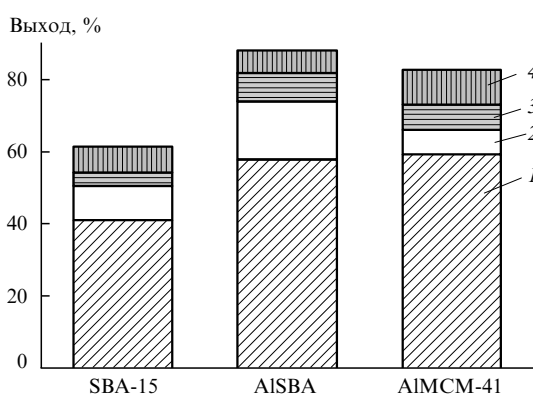


Рис. 3. Состав продуктов крекинга смеси жирных кислот — отходов производства пальмового масла — на цеолитах SBA-15, AISBA и AIMCM-41.¹⁰⁵

1 — жидкие углеводороды, 2 — газ, 3 — вода, 4 — углерод.

более перспективным подходом переработки производных жирных кислот представляется гидрокрекинг, в результате которого образуются продукты, насыщенные водородом, что положительно сказывается на их топливно-технических характеристиках.

IV. Гидрокрекинг триглицеридов жирных кислот и их производных

В результате гидрокрекинга триглицеридов жирных кислот в присутствии катализаторов на основе переходных металлов при повышенном давлении водорода могут быть получены углеводороды, которые образуются в процессе гидродезоксиенирования, декарбоксилирования и декарбонилирования триглицеридов (рис. 4). В условиях гидрокрекинга может происходить также гидрирование двойных связей ненасыщенных кислотных остатков и образование продуктов циклизации и ароматизации.¹⁰⁶ Продукты дезоксиенирования (*n*-алканы) имеют такую же длину углеродной цепи, что и исходные жирные кислоты, входящие в состав триглицеридов; кислород при этом удаляется в виде воды, а глицериновый фрагмент превращается в пропан.

При декарбоксилировании в присутствии водорода цепь образующихся алканов на один атом углерода короче, чем исходных кислот, поскольку в этом случае происходит разрыв концевой связи C—C, и кислород удаляется преимущественно в виде CO и CO₂, глицериновый фрагмент также превращается в пропан.¹⁰⁷ Таким образом, основными продуктами гидрокрекинга триглицеридов являются *n*-алканы C₁₅—C₁₇; эта смесь получила название «грин-дизель» (Green diesel) или «суперцетан» (Supercetane).¹⁰⁸

Одним из преимуществ гидрокрекинга по сравнению с перэтерификацией является возможность реализации этого процесса на существующем стандартном нефтеперерабатывающем оборудовании. Продукты гидрокрекинга по своему составу и свойствам подобны углеводородам дизельной и бензиновой нефтяных фракций и могут быть использованы совместно с ними в двигателях внутреннего сгорания. Кроме

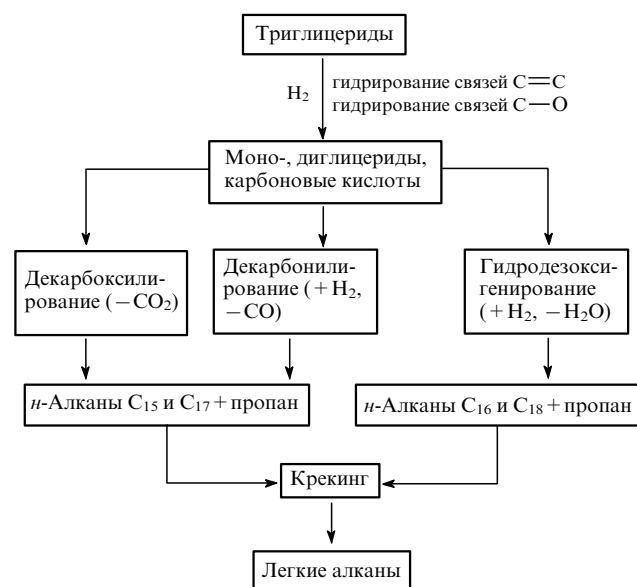


Рис. 4. Схема превращения триглицеридов в углеводороды в процессе гидрокрекинга растительных масел.

Таблица 5. Цетановые числа различных топлив и масел.

Вид топлива	Цетановое число	Ссылки
Дизельное топливо	47	109
Подсолнечное масло	37.1	109
Биодизель из подсолнечного масла	45.5	109
Грин-дизель из подсолнечного масла	> 80	110
Пальмовое масло	42	111
Биодизель из пальмового масла	71.4	112
Грин-дизель из пальмового масла	> 92	113

того, смесь углеводородов, получаемых в процессе гидрокрекинга (грин-дизель), имеет более высокое цетановое число, чем биодизель и дизельное топливо (табл. 5), а также обладает более высокой стабильностью, что обусловлено отсутствием кислородсодержащих функциональных групп. В связи с этим в настоящее время данный процесс привлекает внимание исследователей в большей степени, чем получение биодизеля. В мае 2007 г. компания Neste Oil запустила в г. Порво (Финляндия) завод по переработке растительных и животных жиров, а также их производных в виде свободных жирных кислот и эфиров в грин-дизель производительностью 170 000 т в год.^{26, 114}

Для гидрокрекинга растительных масел и жирных кислот в основном используют промышленные сульфидированные катализаторы гидрообессеривания — NiMo/Al₂O₃ и CoMo/Al₂O₃.^{106, 115, 116} В работе¹¹⁷ проводили гидрокрекинг рапсового масла на катализаторе NiMo/Al₂O₃ в проточном реакторе при температурах 310 и 360°C и давлениях водорода 7 и 15 МПа. Основными продуктами реакции были *n*-октадекан (в зависимости от условий селективность образования его составляла от 51.8 до 78.2 мас.%) и *n*-гептадекан (от 10.5 до 24.9 мас.%), причем с повышением температуры выход гептадекана увеличивался, а октадекана — уменьшался. Суммарная селективность образования более легких алканов составляла в среднем 5–6%. Цетановое число полученных смесей равнялось 103, содержание серы в продуктах составило 9–10 млн⁻¹.

Авторы работы¹¹⁸ для гидрокрекинга рапсового масла использовали два слоя катализатора — сульфидированный NiMo/Al₂O₃ и Ni/Al₂O₃ в восстановленной форме. Процесс проводили в проточном реакторе в температурном интервале 240–360°C, давлении водорода 0.5–8 МПа, нагрузке WHSV = 1 ч⁻¹ и молярном отношении водород:рапсовое масло = 100. В результате реакции рапсовое масло превращалось преимущественно в гептадекан и октадекан, при этом, как и в исследовании¹¹⁷, с повышением температуры наблюдалось увеличение выхода гептадекана и его изомеров (с 10 до 23% при повышении температуры от 270 до 350°C), в то же время селективность образования октадекана и его изомеров снижалась с 90 до 76%.

Изучены¹¹⁵ превращения растительных масел и стеариновой кислоты на восстановленном катализаторе Ni/SiO₂ и сульфидированном катализаторе NiMo/γ-Al₂O₃ (компании Procatalyse) в реакторе периодического действия. Катализатор Ni/SiO₂, широко используемый для гидрирования растительных масел в промышленности, был приготовлен методом влажной пропитки и содержал 8.3 мас.% Ni. В присутствии этого катализатора при начальном давлении водорода 4 МПа и температуре 395°C стеариновая кислота

подвергалась декарбоксилированию и декарбонилированию, а образующийся СО вследствие высокой метанирующей активности восстановленного Ni/SiO_2 превращался в метан. При гидрокрекинге соевого масла на том же катализаторе, но в других условиях (при 370°C и давлении водорода 11 МПа) после проведения процесса реакционная смесь состояла на 12 мол.% из карбоновых кислот и на 88 мол.% из углеводородов ($n\text{-C}_{15}\text{H}_{32}$, $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$, $n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$ и $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$). В работе ¹¹⁶ также исследовался процесс гидрокрекинга растительных масел (соевого, масел маракуйи и бабассу) на сульфидированном $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторе. Выход n -алканов после 2 ч проведения реакции при 360°C и давлении H_2 14 МПа составил 66–76 мас.%, выход газовой фазы (основными газообразными продуктами были CO_2 (селективность образования 80 мас.%), а также СО и легкие углеводороды $\text{C}_1\text{—C}_4$) и воды — 9–13 и 5 мас.% соответственно. Кроме n -алканов в продуктах присутствовало значительное количество циклоалканов (до 13 мас.%) и ароматических соединений (до 14 мас.%), которые, как отмечают авторы, образуются в результате циклизации полиненасыщенных жирных кислот.

Изучена ¹¹⁹ зависимость селективности образования продуктов гидрокрекинга рапсового масла на сульфидированном катализаторе $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в проточном реакторе с неподвижным слоем при давлении водорода 7 МПа в интервале температур $260\text{—}340^\circ\text{C}$. Рапсовое масло разбавляли изоктаном (который, как было показано, не претерпевает изменений в условиях реакции и, таким образом, может быть использован как инертный растворитель) в объемном соотношении 1:1, нагрузка WHSV составляла 1 ч^{-1} , реакцию проводили в избытке водорода (1000:1 по объему). В газообразных продуктах реакции из углеводородов присутствовали только пропан (0.8–2.5 об.%) и метан (следовые количества). Состав жидких углеводородных продуктов зависел от температуры проведения реакции: при низких температурах ($260\text{—}300^\circ\text{C}$) получалась мутная суспензия белых кристаллов в жидкости, которая, вероятно, являлась смесью промежуточных продуктов — прогидрированных триглицеридов, стеариновой кислоты, восков и высших парафинов. При более высоких температурах продукты представляли собой прозрачную бесцветную жидкость. Содержание исходных реагентов и промежуточных веществ с повышением температуры снижалось, выше 310°C реакционная смесь не содержала триглицеридов и свободных жирных кислот. Основным продуктом реакции был n -октадекан; так, при 300°C его содержание в жидкой углеводородной фракции продуктов составляло ~70 мас.%, а содержание n -гептадекана — 13 мас.%, с увеличением температуры выход октадекана уменьшался, а гептадекана — возрастал. При повышении температуры также наблюдалось увеличение селективности образования изоалканов: при изменении температуры реакции от 275 до 340°C содержание их в жидких органических продуктах крекинга увеличилось с 5 до 40 мас.%

В целом сульфидированные катализаторы гидроочистки продемонстрировали высокую активность в гидрокрекинге растительных масел на первоначальном отрезке времени, однако со временем активность падала из-за коксования катализатора. Основной причиной быстрой дезактивации сульфидированных катализаторов является потеря катализатором серы и восстановление переходных металлов до металлического состояния. Реактивации катализатора не происходит из-за низкого содержания серы в исходном растительном сырье. Решением данной проблемы может быть

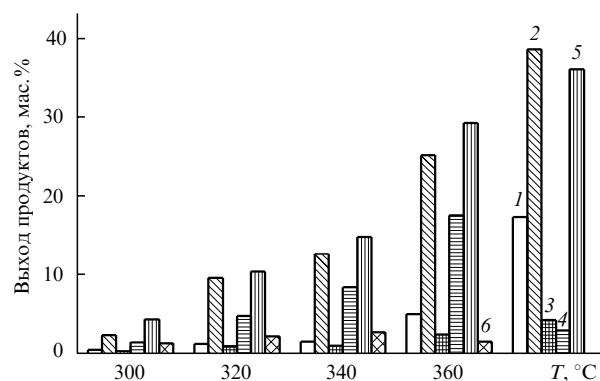


Рис. 5. Зависимость выхода продуктов гидрокрекинга рапсового масла на восстановленном катализаторе $\text{NiCu/CeO}_2\text{—ZrO}_2$ при давлении водорода 0.5 МПа и $\text{LHSV} = 2.66\text{ ч}^{-1}$ от температуры реакции.

1 — алканы $\text{C}_7\text{—C}_{16}$, 2 — $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$, 3 — алканы $\text{C}_{18}\text{—C}_{19}$, 4 — свободные жирные кислоты, 5 — кислородсодержащие продукты, 6 — диглицериды.

либо применение катализаторов несulfидной природы, либо использование в качестве перерабатываемого сырья смесей растительного масла с нефтепродуктами с высоким содержанием серы. В последнем случае сульфидированные катализаторы выполняют роль не только катализаторов сероочистки, но и гидродезоксигенирования.

В патенте ¹²⁰ представлена зависимость степени превращения и селективности образования продуктов гидрокрекинга рапсового масла на несulfидированном катализаторе $\text{NiCu/CeO}_2\text{—ZrO}_2$ от температуры при пониженном давлении водорода. Процесс проводили в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора при давлении водорода 0.5 МПа в интервале температур $300\text{—}380^\circ\text{C}$. В ходе анализа продуктов гидрокрекинга методами ЯМР ^1H , ^{13}C и газовой хроматографии были определены следующие соединения (рис. 5): алканы (в основном $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$), 1,3- и 1,2-диглицериды, свободные жирные кислоты и другие кислородсодержащие соединения (метилловые эфиры жирных кислот, спирты, альдегиды, кетоны, воски).

Полная конверсия триглицеридов жирных кислот при нагрузке $\text{LHSV}^{\S} = 2.66\text{ ч}^{-1}$ наблюдалась только при 380°C , выход алканов составлял ~60 мас.%; при этом выход основного продукта — гептадекана — составил 37.8 мас.%. Отмечен также высокий выход кислородсодержащих продуктов частичного восстановления жирных кислот (спиртов, альдегидов, кетонов, восков), среди них преобладал продукт декарбоксилирования жирной кислоты — кетон $(\text{C}_{17}\text{H}_{35})_2\text{CO}$. Полная конверсия триглицеридов и промежуточных кислородсодержащих продуктов в алканы достигалась при повышении давления водорода до 6.0–7.0 МПа.

В других работах тех же авторов с целью поиска эффективного катализатора гидрокрекинга (гидродезоксигенирования) производных триглицеридов жирных кислот исследовали ряд катализаторов на основе никеля ($\text{Ni—Cu/CeO}_2\text{—ZrO}_2$, Ni—Cu/ZrO_2 , Ni—Cu/CeO_2 , Ni/ZrO_2) ¹²¹ и благородных металлов (Ru , Rh , Ir , Pt , Pd , нанесенных на $\text{CeO}_2\text{—ZrO}_2$). ¹²² Из исследованных систем наибольшую

[§] Величина, аналогичная WHSV и характеризующая скорость подачи жидкости.

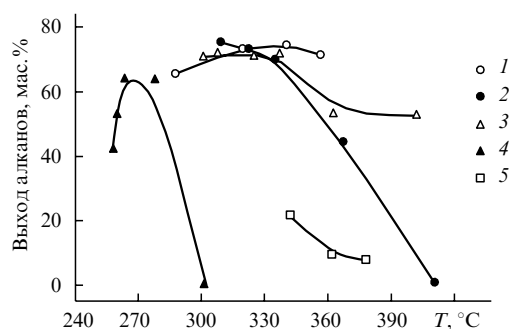


Рис. 6. Зависимости выхода алканов от температуры в процессе гидродезоксигенирования эфиров жирных кислот в присутствии никелевых катализаторов при давлении H_2 1 МПа и нагрузке $LHSV = 2 \text{ ч}^{-1}$ (см. ¹²¹).

Катализаторы: $Ni-Cu/CeO_2-ZrO_2$ (1), $Ni-Cu/ZrO_2$ (2), $Ni-Cu/CeO_2$ (3), Ni/ZrO_2 (4), Ni/CeO_2 (5).

активность в гидродезоксигенировании эфиров жирных кислот (биодизеля) продемонстрировали никель-медные катализаторы (рис. 6). Во всех случаях основными продуктами реакции являлись углеводороды $C_{15}-C_{17}$. В присутствии катализатора Ni/ZrO_2 выход алканов резко падает уже при относительно низких температурах ($300^\circ C$). Основной причиной снижения выходов алканов является их метанирование. Введение меди в состав никелевого катализатора позволяет получить высокие выходы алканов при более высоких температурах (вплоть до $380^\circ C$). В случае катализатора $Ni-Cu/CeO_2-ZrO_2$ выход алканов был близок к теоретически возможному (80 мас. %).

Следует отметить, что сама по себе медь неактивна в реакции гидродезоксигенирования биодизеля. Тем не менее ее присутствие в никелевом катализаторе значительно влияет на процесс метанирования алканов. Из рис. 7 видно, что на никелевых катализаторах процесс метанирования протекает интенсивно уже при низких температурах ($300^\circ C$). Вместе с тем в присутствии никель-медных катализаторов биодизель количественно превращается в алканы в более широком температурном диапазоне ($300-360^\circ C$).

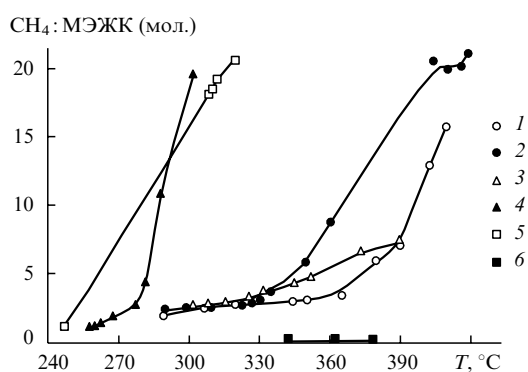


Рис. 7. Зависимости молярного отношения CH_4 :МЭЖК от температуры процесса при давлении водорода 1.0 МПа и нагрузке $LHSV = 2 \text{ ч}^{-1}$ (средневесовая молекулярная масса биодизеля $297.7 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$).¹²¹

Катализаторы: $Ni-Cu/CeO_2-ZrO_2$ (1), $Ni-Cu/ZrO_2$ (2), $Ni-Cu/CeO_2$ (3), Ni/ZrO_2 (4), Ni/CeO_2 (5), CeO_2-ZrO_2 (6).

Существенным недостатком грин-дизеля как моторного топлива являются его неудовлетворительные низкотемпературные свойства (относительно высокие вязкость и температура застывания), обусловленные высоким содержанием алканов нормального строения, поэтому продукт, полученный в процессе гидрокрекинга триглицеридов, целесообразно подвергать изомеризации. Авторы работы¹¹⁰ проводили изомеризацию предварительно прогидрированного подсолнечного масла на катализаторе $Pt/HZSM-22/Al_2O_3$, содержащем 0.25–1.1 мас. % Pt, при температуре $280-370^\circ C$, давлении водорода 0.35–0.8 МПа, нагрузке $LHSV = 1-4 \text{ ч}^{-1}$ и объемном отношении H_2 :масло = $250-400 \text{ н.м}^3 \cdot \text{м}^{-3}$. Полученный жидкий продукт (выход от 80 до 90%) представлял собой смесь углеводородов нормального и изостроения (табл. 6). Как видно из табл. 6, данный катализатор позволяет получать смесь углеводородов с высоким содержанием изоалканов (до 82.5%), при этом селективность их образования существенно зависит от температуры проведения реакции.

Еще один пример применения цеолитных катализаторов для процесса гидрокрекинга триглицеридов жирных кислот — исследование²⁹, где предлагается одностадийный процесс получения из подсолнечного масла дизельных фракций с улучшенными эксплуатационными характеристиками за счет высокого содержания продуктов изомеризации жирных алканов. В присутствии бифункционального катализатора $Pd/SAPO-31$ (0.94% Pd; SAPO-31 — смешанный оксид кремния, алюминия и фосфора) при $310-360^\circ C$, $WHSV = 0.9-1.6 \text{ ч}^{-1}$ и давлении H_2 2.0 МПа удалось при 100%-ной степени превращения подсолнечного масла достичь отношения изоалканы:н-алканы = 16. Однако, к сожалению, со временем данное отношение уменьшается практически до нуля, что указывает на дезактивацию катализатора. Показано, что основная причина дезактивации $Pd/SAPO-31$ — снижение дисперсности палладия с 50 до 11% после окончания реакции. Тем не менее данное направление получения высокоцетановых углеводородов из триглицеридов жирных кислот с использованием бифункциональных катализаторов гидрокрекинга является перспективным и требует более детальной разработки.

В целом анализ литературных данных по катализаторам гидрокрекинга для переработки производных жирных кислот растительного происхождения показал перспективность использования сульфидированных катализаторов серочистки, но только вместе с нефтяными фракциями. Другим многообещающим направлением является использование несulfидированных катализаторов гидрокрекинга, которые напрямую позволяют перерабатывать растительное липидное сырье в топливные углеводороды. Тем не менее

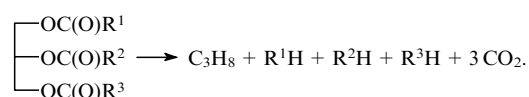
Таблица 6. Состав и свойства продуктов изомеризации предварительно прогидрированного подсолнечного масла в присутствии катализатора $Pt/HZSM-22/Al_2O_3$ при давлении водорода 5–6 МПа и нагрузке $LHSV = 2-3 \text{ ч}^{-1}$ (см. ¹¹⁰).

$T, ^\circ C$	Суммарный выход углеводородов, %	Селективность образования, %		Цетановое число
		н-алканы	изоалканы	
300	94.1–95.3	69.5–76.5	23.5–30.5	88–91
320	90.4–92.2	23.5–30	70–76.5	82–84
330	87.4–90.9	17.5–21	79–82.5	81–83
350	80.7–85.4	24–30	70–76	78–81

как в первом, так и во втором случае необходимо продолжать работу по повышению стабильности катализаторов, поскольку специфичность исходного сырья (повышенная кислотность, высокое содержание кислорода — 11–12 мас.%) накладывает определенные ограничения на катализатор и параметры процесса.

V. Декарбоксилирование триглицеридов жирных кислот и их производных

Декарбоксилирование практически всегда протекает при крекинге и гидродезоксигенировании растительных масел.³⁰ Тем не менее данную реакцию следует рассматривать отдельно от других процессов гидрогенолиза, поскольку, согласно некоторым литературным источникам, она может осуществляться без участия молекулярного водорода, что, безусловно, является преимуществом для промышленных процессов. Декарбоксилированию подвергаются соединения, содержащие карбоксильные, сложноэфирные и другие функциональные группы, в результате чего кислород удаляется из них в виде CO₂:



Несмотря на то что длина углеродной цепи продуктов реакции в данном случае на один атом углерода меньше, чем у реагентов, этот процесс представляется перспективным методом получения жидких углеводородов, поскольку проводится в инертной атмосфере и не требует значительных затрат водорода. Кроме того, в результате реакции декарбоксилирования, в отличие, например, от гидрокрекинга, не образуется вода, которая при высоких температурах оказывает негативное воздействие на катализатор, особенно если в качестве носителя используется оксид алюминия. Исследованию процессов получения углеводородов из жирных кислот, их эфиров и триглицеридов посвящен цикл работ, проведенных в лаборатории промышленной химии Химико-технологического центра Академии Або (Финляндия). Кубичкова и соавт.³⁰ для декарбоксилирования стеариновой кислоты, этилстеарата и тристеарина использовали предварительно восстановленный промышленный катализатор 5% Pd/C (Aldrich). Реакцию проводили при температурах 300–360°C и общем давлении 1.7–4 МПа в инертной атмосфере (He) и в присутствии водорода. Во всех случаях основным продуктом реакции был *n*-гептадекан, побочные продукты — изомеры гептадекана и замещенные ундецилбензолы. Показано, что при низких парциальных давлениях водорода подавляется реакция образования ароматических соединений, а повышение давления водорода приводит к уменьшению степени конверсии стеариновой кислоты. Кинетика жидкофазного декарбоксилирования этилового эфира стеариновой кислоты на том же катализаторе была исследована¹²³ в широком интервале температур в смеси аргона и водорода (5 мас.% H₂ в Ar), основным продуктом реакции также был *n*-гептадекан, в том числе при проведении реакции в инертной атмосфере. Было изучено¹²⁴ влияние растворителя и субстратов (олеиновой и линолевой кислот, метилового эфира линолевой кислоты) на активность катализатора 5% Pd/C в аналогичных условиях. Впоследствии тем же коллективом авторов был получен низкопроцентный катализатор, содержащий 1 мас.% Pd на углеродном носителе — сибуните.^{31, 125–127} Этот катализатор был испытан в реакции

декарбоксилирования пяти различных жирных кислот (C₁₇, C₁₈, C₁₉, C₂₀ и C₂₂) в инертной атмосфере при температуре 300°C, давлении 1.7 МПа, отношении реагент:катализатор = 0.1 моль·л⁻¹·г_{кат}⁻¹ и продемонстрировал относительно высокую активность: после 150 мин проведения процесса конверсия жирных кислот составляла от 83 до 93%, за исключением кислоты C₂₂ (конверсия 23%). Активность палладиевого катализатора в реакции декарбоксилирования стеариновой кислоты была также подтверждена в работе¹²⁸, где использовали Pd (5%), нанесенный на мезопористый оксид кремния. В инертной атмосфере (N₂) при 300°C в автоклаве степень превращения стеариновой кислоты достигала 85–90% после 6 ч проведения процесса с селективностью образования *n*-гептадекана ~100%; в проточном реакторе в тех же условиях конверсия этилстеарата была <15%, при этом селективность образования гептадекана составляла 87%, вторым продуктом реакции была стеариновая кислота. Вместе с тем авторами отмечен эффект дезактивации Pd/C-катализаторов при проведении реакции в инертной атмосфере. Для повышения активности и стабильности катализатора декарбоксилирование проводили в присутствии H₂ в виде смеси с отношением Ag:H₂ = 19, что дало положительные результаты. По стехиометрии реакции декарбоксилирования участия дополнительного водорода не требуется. Однако если предположить образование интермедиата R—CH₂—Z (Z — активный центр катализатора) на поверхности катализатора, то становится очевидным, что наличие активированного водорода на поверхности в достаточном количестве является необходимым условием для завершения химического акта.

Для декарбоксилирования также применяются основные оксиды,^{129, 130} которые служат не столько катализаторами, сколько реагентами, так как способны связывать органические кислоты и давать с ними соли, а также участвовать в декарбоксилировании кислот с образованием кетонов, сами же оксиды превращаются при этом в соответствующие карбонаты. Последние при прокаливании на воздухе могут быть легко регенерированы в оксиды. При такой высокотемпературной обработке данные оксиды имеют небольшую удельную поверхность, но выход целевых продуктов в этом случае может быть повышен за счет увеличения количества оксида, что лишь в небольшой степени увеличит стоимость процесса, поскольку оксиды щелочноземельных металлов, такие как MgO или CaO, являются относительно дешевыми реагентами. Так, для декарбоксилирования жирных кислот в жидкой фазе с получением кетонов авторы патента¹³¹ использовали смешанный оксид MgO—Al₂O₃ (с соотношением MgO:Al₂O₃ = 1:1). Соотношение реагент:катализатор составляло 100:30, реакцию проводили при температуре 300–350°C. На первой стадии получали магниевые соли органических кислот, затем при разложении этих солей — кетоны, которые удаляли из реакционной смеси экстракцией. Выход кетонов составлял от 82 до 89.2% в зависимости от условий реакции. В патенте¹³² описан способ получения кетонов из жирных кислот на оксиде магния в проточном реакторе при температуре 360–370°C и атмосферном давлении. В качестве субстратов использовали уксусную и лауриновую кислоты. Чтобы избежать образования солей, MgO и реагенты нагревали предварительно до 340°C отдельно друг от друга, выход кетонов составлял 85% от теоретического. Тот же процесс в аналогичных условиях, но с использованием брукита и без предварительного нагревания описан в патенте¹³³. Компания Albemarle Catalysts Company B.V. запатентовала в 2008 г.¹³⁴ процесс получения кетонов из

карбоновых кислот на гидротальците, устойчивом к действию кислот и воды, в широком интервале температур (225–500°C) и давлений (0.001–1 МПа).

В результате декарбоксилирования производных жирных кислот в присутствии основных катализаторов следует ожидать образования симметричного кетона, например $(n-C_{17}H_{35})_2CO$. Такие кетоны могут использоваться в качестве смазок, однако из-за высокой молекулярной массы не могут служить улучшающими добавками к традиционным моторным топливам.

Главной особенностью и преимуществом использования для декарбоксилирования катализаторов на основе благородных металлов является то, что основными продуктами превращения субстрата (кислоты, сложного эфира или триглицерида) являются углеводороды, а не кетоны, как в случае с основными катализаторами. Однако необходимость использования водорода при декарбоксилировании нивелирует основное преимущество данного метода и ставит его на один уровень с процессами гидрогенолиза.

VI. Заключение

При рассмотрении процессов переработки растительных масел и их производных в виде свободных жирных кислот в углеводороды топливного назначения с использованием гетерогенных катализаторов следует выделить четыре направления: переэтерификацию, крекинг, гидрокрекинг и декарбоксилирование. Наибольший интерес из перечисленных процессов представляет переэтерификация с получением биодизеля, что объясняется, с одной стороны, значительными объемами мирового производства биодизеля, с другой — наличием неоспоримых недостатков используемых гомогенных технологий (низкое качество биодизеля и глицерина, образование значительных объемов стоков, а также высокие требования к исходному сырью). Несмотря на явные преимущества гетерогенных катализаторов переэтерификации и единичные примеры опытно-промышленных испытаний гетерогенных катализаторов переэтерификации, в основном разработки в данном направлении находятся на лабораторном уровне, и катализаторы изучаются в статических автоклавах с интенсивным перемешиванием. Исследованию проточных процессов переэтерификации посвящены только отдельные публикации. Ограниченность использования гетерогенных катализаторов переэтерификации в промышленном масштабе на настоящий момент обусловлена тем, что разрабатываемые катализаторы не отвечают технологическим требованиям, а именно нестабильны к выщелачиванию активного компонента катализатора в присутствии воды, свободных жирных кислот и глицерина при повышенных температурах в проточном режиме. Тем не менее интенсивность проводимых исследований позволяет надеяться на разработку стабильных катализаторов переэтерификации в ближайшем будущем.

При разработке гетерогенных катализаторов переэтерификации растительных масел необходимо решить традиционный для гетерогенного катализа комплекс задач: 1) поиск наиболее активных систем, 2) стабилизация активного компонента от выщелачивания, 3) формирование катализатора. В настоящее время можно считать, что первый этап в разработке катализатора переэтерификации пройден — активные каталитические композиции определены. Для коммерциализации данной технологии необходимо решать остальные проблемы и провести ресурсные испытания.

Процессы переработки триглицеридов жирных кислот и их производных, альтернативные переэтерификации (каталитические крекинг, гидрокрекинг и декарбоксилирование), интенсивно развиваются, несмотря на относительную ограниченность спектра используемых каталитических систем. В принципе ситуация с катализаторами указанных процессов аналогична таковой для катализаторов переэтерификации. При этом первоочередным требованием, предъявляемым к катализаторам, также является их стабильность, в данном случае к закоксуыванию, и способность к многократной регенерации без потери активности. Следует также отметить, что в настоящее время осуществляется не только поиск эффективных каталитических систем переработки растительного сырья, но и постоянное расширение спектра перерабатываемого возобновляемого сырья. При этом в первую очередь разработчики ориентируются на производство и переработку микроводорослей с высоким содержанием липидов и, безусловно, переработку лигноцеллюлозного сырья как самого распространенного возобновляемого сырья.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проекты №№ 16.740.11.0683, 16.526.11.6003, 16.516.11.6049, 16.526.12.6012).

Литература

1. A.V.Bridgwater, D.Meier, D.Radlein. *Org. Geochem.*, **30**, 1479 (1999)
2. Z.Sen. *Prog. Energy Combust. Sci.*, **30**, 367 (2004)
3. T.Searchinger, R.Heimlich, R.A.Houghton, F.Dong, A.Elobeid, J.Fabiosa, S.Tokgoz, D.Hayes, T.-H.Yu. *Science*, **319**, 1238 (2008)
4. V.Kirubakaran, V.Sivaramakrishnan, R.Nalini, T.Sekar, M.Premalatha, P.Subramanian. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **13**, 179 (2009)
5. R.C.Saxena, D.Seal, S.Kumar, H.B.Goyal. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **12**, 1909 (2008)
6. D.C.Elliott. *Energy Fuels*, **21**, 1792 (2007)
7. K.W.Lee, J.X.Yu, J.H.Mei, L.Yan, Y.W.Kim, K.W.Chung. *J. Ind. Eng. Chem.*, **13**, 799 (2007)
8. Y.C.Sharma, B.Singh, S.N.Upadhyay. *Fuel*, **87**, 2355 (2008)
9. С.А.Лермонтов, Л.Л.Юркова. *Катализ в пром-ти*, (2), 60 (2009)
10. И.Ю.Попова. *Сверхкрит. флюиды: теория и практика*, **2** (4), 85 (2007)
11. G.Madras, C.Kolluru, R.Kumar. *Fuel*, **83**, 2029 (2004)
12. С.Д.Варфоломеев, Е.Н.Ефременко, Л.П.Крылова. *Успехи химии*, **79**, 544 (2010) [*Russ. Chem. Rev.*, **79**, 491 (2010)]
13. С.А.Лермонтов, Л.Л.Ушакова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 102 (2008)
14. А.В.Гарабджиу, В.А.Галынкин, М.М.Карасёв, Г.В.Козлов, Т.Б.Лисицкая. *Изв. С.-Петерб. гос. техн. ун-та (техн. ун-та)*, (7), 63 (2010)
15. А.Ю.Крылова, Е.А.Козюков, А.Л.Липидус. *Химия тв. топлива*, (6), 39 (2008)
16. В.Г.Дебабов. *Биотехнология*, (1), 3 (2008)
17. Patent GB 647174A (1950)
18. Patent GB 795573A (1958)
19. Patent GB 1334205A (1973)
20. Patent US 4004041A (1977)
21. Patent AT 235789A (1990)
22. Appl. US 20040231237 (2004)
23. Patent WO 03004588 (2003)
24. Patent JP 2000270886A (2000)
25. Patent WO 2003032826A1 (2003)

26. М.Сноре, П.Мяки-Арвела, И.Л.Симакова, Ю.Мюллюойа, Д.Ю.Мурзин. *Сверхкрит. флюиды: теория и практика*, **4** (1), 3 (2009)
27. M.Stumborg, D.Soveran, W.Craig, W.Robinson, K.Ha. *Energy Biomass Waste*, **16**, 721 (1993)
28. K.D.Maher, D.C.Bressler. *Bioresour. Technol.*, **98**, 2351 (2007)
29. O.V.Kikhtyanin, A.E.Rubanov, A.B.Ayupov, G.V.Echevsky. *Fuel*, **89**, 3085 (2010)
30. I.Kubičková, M.Snäre, K.Eränen, P.Mäki-Arvela, D.Yu.Murzin. *Catal. Today*, **106**, 197 (2005)
31. I.Simakova, O.Simakova, P.Mäki-Arvela, D.Yu.Murzin. *Catal. Today*, **150**, 28 (2010)
32. A.Murugesan, C.Umarani, T.R.Chinnusamy, M.Krishnan, R.Subramanian, N.Neduzchezahin. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **13**, 825 (2009)
33. G.Vicente, M.Martínez, J.Arakil. *Bioresour. Technol.*, **92**, 297 (2004)
34. M.S.A.Moraes, L.C.Krause, M.Espinosa da Cunha, C.S.Faccini, E.Weber de Menezes, R.C.Veses, M.R.A.Rodrigues, E.B.Caramão. *Energy Fuels*, **22**, 1949 (2008)
35. M.Balat, H.Balat. *Energy Convers. Manage.*, **49**, 2727 (2008)
36. S.Zheng, M.Kates, M.A.Dubé, D.D.McLean. *Biomass Bioenergy*, **30**, 267 (2006)
37. E.Lotero, Y.Liu, D.E.Lopez, K.Suwannakarn, D.A.Bruce, J.G.Goodwin Jr. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 5353 (2005)
38. А.У.Ишбаева, Л.А.Талипова, Р.Н.Шахмаев, С.С.Вершинин, Л.В.Спирихин, В.В.Зорин. *Башир. хим. журн.*, **16** (2), 36 (2009)
39. U.Schuchardt, R.Sercheli, R.M.Vargas. *J. Braz. Chem. Soc.*, **9**, 199 (1998)
40. T.Čerče, S.Peter, E.Weidner. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 9535 (2005)
41. M.Mittelbach, C.Remschmidt. *Biodiesel, the Comprehensive Handbook*. (2nd Ed.). Börsedruck Ges. M.B.H., Vienna, 2005
42. M.Di Serio, M.Ledda, M.Cozzolino, G.Minuttillo, R.Tesser, E.Santacesaria. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 3009 (2006)
43. M.Di Serio, R.Tesser, L.Pengmei, E.Santacesaria. *Energy Fuels*, **22**, 207 (2008)
44. M.Verziu, B.Cojocar, J.Hu, R.Richards, C.Ciuculescu, P.Filip, V.I.Parvulescu. *Green Chem.*, **10**, 373 (2008)
45. D.G.Cantrell, L.J.Gillie, A.F.Lee, K.Wilson. *Appl. Catal., A*, **287**, 183 (2005)
46. H.Chen, J.-F.Wang. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **159**, 153 (2006)
47. G.J.Suppes, K.Bockwinkel, S.Lucas, J.B.Botts, M.H.Mason, J.A.Heppert. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **78**, 139 (2001)
48. H.-J.Kim, B.-S.Kang, M.-J.Kim, Y.M.Park, D.-K.Kim, J.-S.Lee, K.-Y.Lee. *Catal. Today*, **93–95**, 315 (2004)
49. H.Ma, S.Li, B.Wang, R.Wang, S.Tian. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **85**, 263 (2008)
50. E.Leclercq, A.Finiels, C.Moreau. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **78**, 1161 (2001)
51. M.Toda, A.Takagaki, M.Okamura, J.M.Kondo, S.Hayashi, K.Domen, M.Hara. *Nature (London)*, **438**, 178 (2005)
52. C.S.MacLeod, A.P.Harvey, A.F.Lee, K.Wilson. *Chem. Eng. J.*, **135**, 63 (2008)
53. E.Lotero, J.G.Goodwin, D.A.Bruce, K.Suwannakarn, Y.Liu, D.E.Lopez. In *Catalysis. A Specialist Periodical Report. Vol. 19*. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2006. P. 41
54. A.Macario, G.Giordano, B.Onida, D.Cocina, A.Tagarelli, A.M.Giuffrè. *Appl. Catal., A*, **378**, 160 (2010)
55. T.F.Dossin, M.F.Reyniers, G.B.Marin. *Appl. Catal., B*, **62**, 35 (2006)
56. Patent US 6818026 (2004)
57. Patent WO 2005/021697 (2005)
58. M.López Granados, M.D.Zafra Poves, D.Martín Alonso, R.Mariscal, F.Cabello Galisteo, R.Moreno-Tost, J.Santamaría, J.L.G.Fierro. *Appl. Catal., B*, **73**, 317 (2007)
59. Z.Yang, W.Xie. *Fuel Process. Technol.*, **88**, 631 (2007)
60. Patent WO 2006/002087 (2006)
61. T.Ebiura, T.Echizen, A.Ishikawa, K.Murai, T.Baba. *Appl. Catal., A*, **283**, 111 (2005)
62. W.Xie, H.Peng, L.Chen. *Appl. Catal., A*, **300**, 67 (2006)
63. W.Xie, X.Huang. *Catal. Lett.*, **107**, 53 (2006)
64. G.J.Suppes, M.A.Dasari, E.J.Doskocil, P.J.Mankidy, M.J.Goff. *Appl. Catal., A*, **257**, 213 (2004)
65. W.Xie, X.Huang, H.Li. *Bioresour. Technol.*, **98**, 936 (2007)
66. Patent EP 0623581 (1999)
67. N.Shibasaki-Kitakawa, H.Honda, H.Kuribayashi, T.Toda, T.Fukumura, T.Yonemoto. *Bioresour. Technol.*, **98**, 416 (2006)
68. Y.Liu, E.Lotero, J.G.Goodwin Jr., C.Lu. *J. Catal.*, **246**, 428 (2007)
69. Патент РФ 2366503 (2009); *Бюл. изобрет.*, (25) (2009)
70. H.Sun, Y.Ding, J.Duan, Q.Zhang, Z.Wang, H.Lou, X.Zheng. *Bioresour. Technol.*, **101**, 953 (2010)
71. F.R.Abreu, D.G.Lima, D.G.Hamú, S.Einloft, J.C.Rubim, P.A.Z.Suarez. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **80**, 601 (2003)
72. M.Di Serio, R.Tesser, M.Dimicoli, F.Cammarota, M.Nastasi, E.Santacesaria. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **239**, 111 (2005)
73. Patent US 5525126 (1996)
74. Y.Liu, E.Lotero, J.G.Goodwin Jr. *J. Catal.*, **243**, 221 (2006)
75. Y.Liu, E.Lotero, J.G.Goodwin Jr. *J. Catal.*, **242**, 278 (2006)
76. D.E.López, J.G.Goodwin Jr., D.A.Bruce. *J. Catal.*, **245**, 381 (2007)
77. G.W.Parshall, S.D.Ittel. *Homogeneous Catalysis: The Applications and Chemistry of Catalysis by Soluble Transition Metal Complexes*. (2nd Ed.). Wiley-Interscience, New York, 1992
78. B.Bonelli, M.Cozzolino, R.Tesser, M.Di Serio, M.Piumetti, E.Garrone, E.Santacesaria. *J. Catal.*, **246**, 293 (2007)
79. M.G.Kulkarni, A.K.Dalai. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 2901 (2006)
80. D.E.López, J.G.Goodwin Jr., D.A.Bruce, E.Lotero. *Appl. Catal., A*, **295**, 97 (2005)
81. M.-H.Zong, Z.-Q.Duan, W.-Y.Lou, T.J.Smith, H.Wu. *Green Chem.*, **9**, 434 (2007)
82. S.Furuta, H.Matsuhashi, K.Arata. *Catal. Commun.*, **5**, 721 (2004)
83. S.Furuta, H.Matsuhashi, K.Arata. *Biomass Bioenergy*, **30**, 870 (2006)
84. J.Jitputti, B.Kitiyanan, P.Rangsunvigat, K.Bunyakiat, L.Attanatho, P.Jenvanitpanjakul. *Chem. Eng. J.*, **116**, 61 (2006)
85. S.Yan, S.O.Salley, K.Y.S.Ng. *Appl. Catal., A*, **353**, 203 (2009)
86. Patent US 5908946 (1999)
87. Patent US 6878837 (2005)
88. Appl. US 2005/0113588 (2005)
89. H.Li, W.Xie. *Catal. Lett.*, **107**, 25 (2006)
90. P.S.Sreeprasanth, R.Srivastava, D.Srinivas, P.Ratnasamy. *Appl. Catal., A*, **314**, 148 (2006)
91. Patent WO 2007/043063 (2007)
92. L.Bournay, D.Casanave, B.Delfort, G.Hillion, J.A.Chodorge. *Catal. Today*, **106**, 190 (2005)
93. J.L.Shumaker, C.Crofcheck, S.A.Tackett, E.Santillan-Jimenez, M.Crocker. *Catal. Lett.*, **115**, 56 (2007)
94. G.Knothe. *Prog. Energy Combust. Sci.*, **36**, 364 (2010)
95. G.W.Huber, A.Corma. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **46**, 7184 (2007)
96. F.A.Twaiq, N.A.M.Zabidi, A.R.Mohamed, S.Bhatia. *Fuel Process. Technol.*, **84**, 105 (2003)
97. Y.-S.Ooi, S.Bhatia. *Microporous Mesoporous Mater.*, **102**, 310 (2007)
98. Y.-S.Ooi, R.Zakaria, A.R.Mohamed, S.Bhatia. *Appl. Catal., A*, **274**, 15 (2004)
99. P.Tamunaidu, S.Bhatia. *Bioresour. Technol.*, **98**, 3593 (2007)
100. F.A.Twaiq, A.R.Mohamed, S.Bhatia. *Microporous Mesoporous Mater.*, **64**, 95 (2003)
101. T.L.Chew, S.Bhatia. *Bioresour. Technol.*, **100**, 2540 (2009)
102. Y.S.Prasad, N.N.Bakhshi. *Appl. Catal.*, **18**, 71 (1985)
103. H.Li, B.Shen, J.C.Kabalu, M.Nchare. *Renew. Energy*, **34**, 1033 (2009)
104. D.Zhao, J.Feng, Q.Huo, N.Melosh, G.H.Fredrickson, B.F.Chmelka, G.D.Stucky. *Science*, **279**, 548 (1998)

105. Y.-S.Ooi, R.Zakaria, A.R.Mohamed, S.Bhatia. *Catal. Commun.*, **5**, 441 (2004)
106. G.N.da Rocha Filho, D.Brodzki, G.Djéga-Mariadassou. *Fuel*, **72**, 543 (1993)
107. G.W.Huber, P.O'Connor, A.Corma. *Appl. Catal., A*, **329**, 120 (2007)
108. T.Kalnes, T.Marker, D.R.Shonnard. *Int. J. Chem. React. Eng.*, **5**, A48 (2007)
109. A.S.Ramadhas, S.Jayaraj, C.Muraleedharan. *Renew. Energy*, **29**, 727 (2004)
110. J.Hancsók, M.Krár, S.Magyar, L.Boda, A.Holló, D.Kalló. *Microporous Mesoporous Mater.*, **101**, 148 (2007)
111. C.Tangsathitkulchai, Y.Sittichaitaweekul, M.Tangsathitkulchai. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **81**, 401 (2004)
112. A.S.M.A.Haseeb, H.H.Masjuki, L.J.Ann, M.A.Fazal. *Fuel Process. Technol.*, **91**, 329 (2010)
113. A.Guzman, J.E.Torres, L.P.Prada, M.L.Núñez. *Catal. Today*, **156**, 38 (2010)
114. R.Rapier. In *Biofuels, Solar and Wind as Renewable Energy Systems: Benefits and Risks*. (Ed. D.Pimentel). Springer-Verlag, Berlin, 2008. P. 153
115. J.Gusmão, D.Brodzki, G.Djéga-Mariadassou, R.Frety. *Catal. Today*, **5**, 533 (1989)
116. G.N.da Rocha Filho, M.H.S.Bentes, D.Brodzki, G.Djéga-Mariadassou. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **69**, 266 (1992)
117. P.Šimáček, D.Kubička, G.Šebor, M.Pospíšil. *Fuel*, **89**, 611 (2010)
118. Q.Smejkal, L.Smejkalová, D.Kubička. *Chem. Eng. J.*, **146**, 155 (2009)
119. P.Šimáček, D.Kubička, G.Šebor, M.Pospíšil. *Fuel*, **88**, 456 (2009)
120. Патент РФ 2356629 (2009)
121. V.A.Yakovlev, S.A.Khromova, O.V.Sherstyuk, V.O.Dundich, D.Yu.Ermakov, V.M.Novopashina, M.Yu.Lebedev, O.Bulavchenko, V.N.Parmon. *Catal. Today*, **144**, 362 (2009)
122. В.О.Дундич, В.А.Яковлев. *Химия в интересах устойчив. развития*, 527 (2009)
123. M.Snåre, I.Kubičková, P.Mäki-Arvela, K.Eränen, J.Wärnå, D.Yu.Murzin. *Chem. Eng. J.*, **134**, 29 (2007)
124. M.Snåre, I.Kubičková, P.Mäki-Arvela, D.Chichova, K.Eränen, D.Yu.Murzin. *Fuel*, **87**, 933 (2008)
125. I.Simakova, O.Simakova, P.Mäki-Arvela, A.Simakov, M.Estrada, D.Yu.Murzin. *Appl. Catal., A*, **355**, 100 (2009)
126. S.Lestari, P.Mäki-Arvela, I.Simakova, J.Beltramini, G.Q.M.Lu, D.Yu.Murzin. *Catal. Lett.*, **130**, 48 (2009)
127. S.Lestari, P.Mäki-Arvela, H.Bernas, O.Simakova, R.Sjöholm, J.Beltramini, G.Q.M.Lu, J.Myllyoja, I.Simakova, D.Yu.Murzin. *Energy Fuels*, **23**, 3842 (2009)
128. E.W.Ping, R.Wallace, J.Pierson, T.F.Fuller, C.W.Jones. *Microporous Mesoporous Mater.*, **132**, 174 (2010)
129. Appl. US 2007244343A (2007)
130. G.A.H.Mekhemer, S.A.Halawy, M.A.Mohamed, M.I.Zaki. *J. Catal.*, **230**, 109 (2005)
131. Patent US 3391191A1 (1968)
132. Patent GB 834273A (1960)
133. Patent GB 836205A (1960)
134. Patent EP 1996536 (2008)

HETEROGENEOUS CATALYSTS FOR THE TRANSFORMATION OF FATTY ACID TRIGLYCERIDES AND THEIR DERIVATIVES TO FUEL HYDROCARBONS

V.A.Yakovlev, S.A.Khromova, V.I.Bukhtiyarov

G.K.Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
5, Prosp. Akad. Lavrentieva, 630090 Novosibirsk, Russian Federation, Fax +7(383)330–9687

The results of studies devoted to the catalysts for the transformation of fatty acid triglycerides and their derivatives to fuel hydrocarbons are presented and described systematically. Various approaches to the use of heterogeneous catalysts for the preparation of biofuel of these raw materials are considered.

Bibliography — 134 references.

Received 28th August 2010