

УДК 544.478.32 + 544.478.02
AGRIS P05

<http://doi.org/10.5281/zenodo.2253637>

СВЕРХКРИТИЧЕСКОЕ ДЕОКСИГЕНИРОВАНИЕ СТЕАРИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА

- ©*Степачева А. А.*, SPIN-код: 6628-9111, ORCID: 0000-0001-9366-5201, канд. хим. наук,
Тверской государственный технический университет,
г. Тверь, Россия, a.a.stepacheva@mail.ru
- ©*Семенова А. М.*, Тверской государственный технический университет,
г. Тверь, Россия, science@science.tver.ru
- ©*Яблокова Н. С.*, Тверской государственный технический университет,
г. Тверь, Россия, natasha.yablokova@yandex.ru
- ©*Куприянова Е. Е.*, Тверской государственный технический университет,
г. Тверь, Россия, science@science.tver.ru

SUPERCRITICAL DEOXYGENATION OF STEARIC ACID IN THE PRESENCE OF COBALT-CONTAINING CATALYST

- ©*Stepacheva A.*, SPIN-code: 6628-9111, ORCID: 0000-0001-9366-5201, Ph.D.,
Tver State Technical University, Tver, Russia, a.a.stepacheva@mail.ru
- ©*Semenova A.*, Tver State Technical University, Tver, Russia, science@science.tver.ru
- ©*Yablokova N.*, Tver State Technical University, Tver, Russia, natasha.yablokova@yandex.ru
- ©*Kupriyanova E.*, Tver State Technical University, Tver, Russia, science@science.tver.ru

Аннотация. В данной работе изучено влияние Co–содержащего катализатора на основе сверхсшитого полистирола (HPS) в деоксигенировании стеариновой кислоты в среде сверхкритического n–гексана. Катализатор был синтезирован путем гидротермального осаждения Co–содержащих частиц в поры полимерной матрицы в среде перегретой воды. Катализатор показал высокую эффективность в деоксигенировании стеариновой кислоты в среде сверхкритического n–гексана с выходом C16–C17 углеводородов выше 85% при 100% конверсии субстрата. Использование сверхкритических флюидов при деоксигенировании позволяет существенно снизить рабочую температуру и продолжительность процесса, а также избежать использования газообразного водорода, что снижает себестоимость процесса. Кроме того, Co–содержащий катализатор более предпочтителен с экономической точки зрения по сравнению с катализаторами на основе благородных металлов.

Abstract. In this paper, the effect of the Co–containing catalyst based on hypercrosslinked polystyrene (HPS) in the deoxygenation of stearic acid in supercritical n–hexane was studied. The catalyst was synthesized by hydrothermal impregnation of the Co particles into the pores of the polymer matrix in the medium of superheated water. High efficiency of the catalyst in the deoxygenation of stearic acid in supercritical n–hexane was shown. The use of the catalyst allows obtaining the yield of C16–C17 hydrocarbons above 85% at 100% substrate conversion. The use of supercritical fluids during deoxygenation avoids energy loss and also avoids the use of gaseous hydrogen, which ensures the cost of the process. In addition, Co–containing catalyst is more preferable from an economic point of view in comparison with catalysts based on noble metals.

Ключевые слова: деоксигенирование, сверхсшитый полистирол, гидротермальный метод, биодизель.

Keywords: deoxygenation, hypercrosslinked polystyrene, hydrothermal method, biodiesel.

Введение

Конверсия растительных масел и жиров в биотопливо является одним из перспективных направлений в современной химической промышленности. Полученный продукт считается альтернативой ископаемым видам из-за его углеродной нейтральности, возобновляемости и низкого содержания азота и серы [1]. В настоящее время для преобразования триглицеридов, содержащихся в маслах и жирах, в биотопливо используются два основных процесса: (i) переэтерификация [1-3]; (ii) деоксигенирование [1, 4, 5].

Переэтерификация растительных масел остается основной реакцией, и FAME является широко распространенным типом биотоплива. Однако эффективность этого процесса сильно зависит от типа и качества исходного сырья. Например, высокое содержание свободных жирных кислот снижает скорость реакции. Кроме того, использование непригодных и отработанных масел неприемлемо в реакции переэтерификации [3, 6].

Процесс деоксигенирования является многообещающей альтернативой переэтерификации, что позволяет получать дизельные углеводороды из широкого спектра сырья. Этот процесс заключается в удалении кислорода из молекул жирных кислот в довольно жестких условиях в присутствии гетерогенных катализаторов. Для получения конечного продукта с высоким качеством деоксигенирование проводят в присутствии молекулярного водорода (от 5 до 100 об.%) [1, 4, 5, 7, 8], что влияет на экономичность процесса.

Сверхкритическое деоксигенирование является относительно новым процессом. Использование сверхкритических флюидов при деоксигенировании может привести к снижению рабочей температуры и продолжительности процесса. Более того, соединения, такие как спирты и углеводороды в сверхкритическом состоянии, могут служить донорами атома водорода [9-11]. Таким образом, процесс не требует молекулярного водорода. Согласно литературе, *n*-гексан является наиболее подходящим растворителем для сверхкритического деоксигенирования, поскольку он образует гомогенную фазу с маслом при комнатной температуре и обеспечивает как высокую конверсию исходного сырья, так и выход целевого продукта [12, 13]. Более того, использование сверхкритического *n*-гексана позволяет проводить процессы в более мягких условиях.

Материалы и методы

Деоксигенирование стеариновой кислоты, выбранной в качестве модельного соединения, проводилось в реакторной системе Parr Series 5000 в сверхкритическом *n*-гексане ($T_c = 234,5$ °C, $P_c = 3,02$ МПа). Условия реакции были следующими: концентрация стеариновой кислоты в *n*-гексане — 0,2 моль/л, масса катализатора — 0,05 г, температура — 250°C, давление азота — 3,0 МПа, общее давление — 6,8 МПа. Анализ жидкой фазы проводился с помощью GCMS с использованием газового хроматографа GC-2010 и масс-спектрометра GCMS-QP2010S. 10%Co/СПС использовался в качестве катализатора. Синтез катализатора проводился гидротермальным методом в соответствии с процедурой, описанной в [14], с использованием нитрата кобальта в качестве прекурсора металла. Катализатор предварительно восстанавливался водородом в течение 4 ч при 300 °C.

Результаты и обсуждение

Было изучено влияние сверхкритических условий на деоксигенирование стеариновой кислоты. Сверхкритический процесс сравнивали с деоксигенированием в среде обычно используемого растворителя — *n*-додекана при температуре 300 °С и газовой атмосферой, состоящей из 90 об. % азота и 10 об. % водорода при давлении 0,6 МПа (Рисунок1). Типичные условия реакции были выбраны в соответствии с литературой [7, 8].

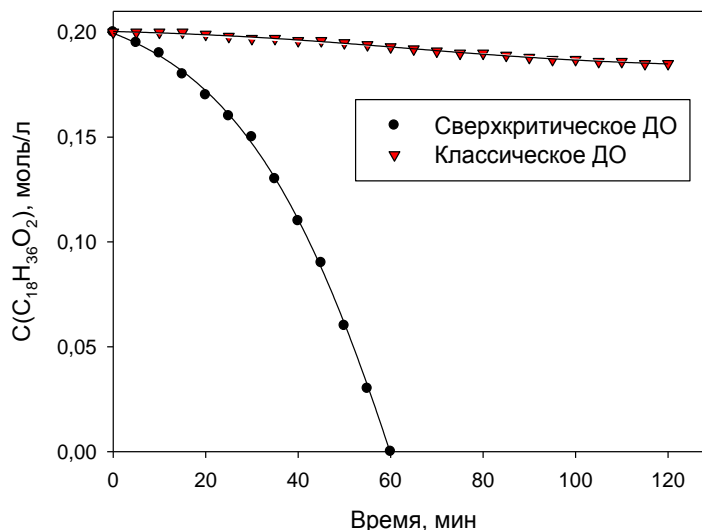


Рисунок 1. Сравнение сверхкритического и классического деоксигенирования

Из Рисунка 1 видно, что при проведении процесса деоксигенирования в сверхкритических условиях без катализатора, время процесса уменьшается до 60 мин. В случае классического деоксигенирования, всего 3,5 мас. % конверсии было достигнуто в течение 60 мин. Таким образом, использование сверхкритических условий позволяет быстро конвертировать субстрат по сравнению с деоксигенированием в обычном растворителе.

Анализ реакционной смеси показал, что в традиционном деоксигенировании основным продуктом является *n*-гептадекан. В случае сверхкритического деоксигенирования в продуктах реакции были обнаружены C_{10} - C_{17} углеводороды. Однако, когда процесс проводили без катализатора, наблюдалось образование более легких C_{10} - C_{12} -углеводородов (около 80 мас. %), что указывает на преобладание реакций крекинга.

Изучение каталитической активности кобальтсодержащего катализатора представлено на Рисунке 2. Присутствие 10%Co/СПС катализатора уменьшает время полной конверсии субстрата с 60 мин для некаталитического процесса до 45 мин. Расчет относительной скорости реакции при 20, 40 и 80 мас. % конверсии (Таблица) показал, что в случае использования 10%Co/СПС скорость реакции возрастает при более высокой степени конверсии. Эта зависимость может быть отнесена к первому порядку реакции, также как для некаталитического процесса.

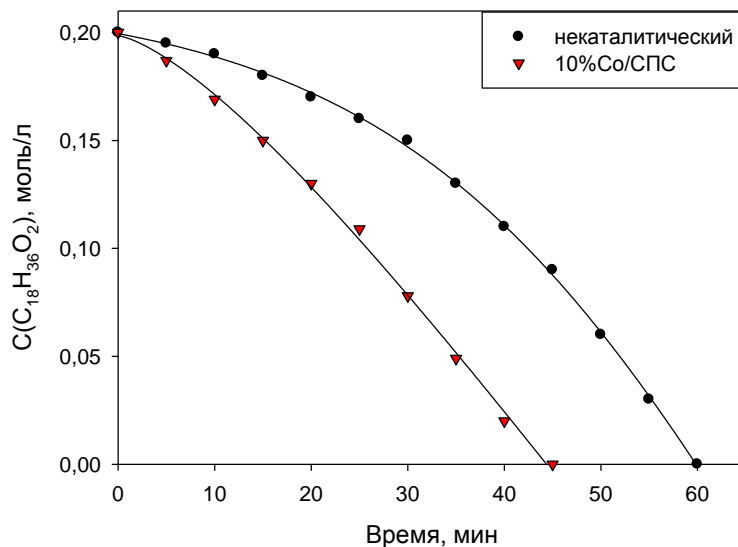


Рисунок 2. Влияние катализатора на сверхкритическое деоксигенирование.

Таблица.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ СЦ-СОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА
 В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДЕОКСИГЕНИРОВАНИИ

	Относительная скорость W [моль _{суб} ·моль _{кат} ⁻¹ ·мин ⁻¹]		
	$W_{20\%}$	$W_{40\%}$	$W_{80\%}$
Некаталитический процесс	0.0016	0.0021	0.003
10%Co/HPS	1.09	1.29	1.51

Чтобы оценить эффективность катализатора, был проведен анализ продуктов реакции. На Рисунке 3 представлен состав жидкой фазы при 100% конверсии стеариновой кислоты.

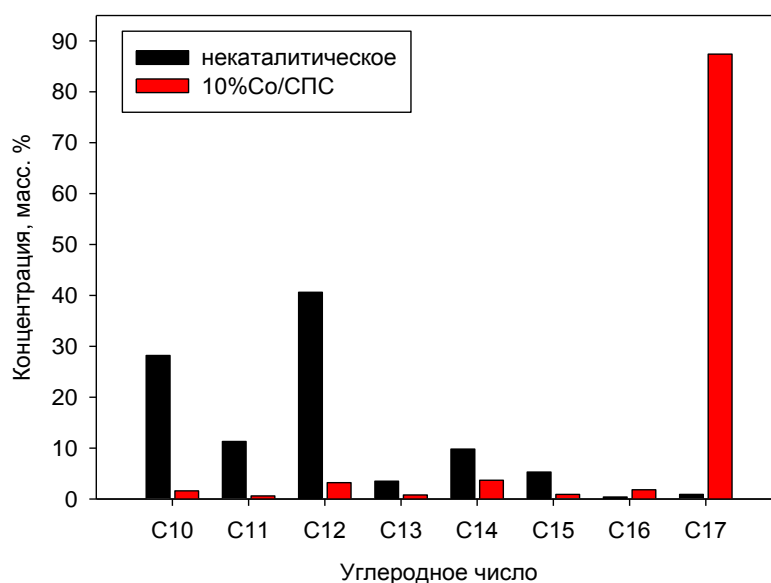


Рисунок 3. Состав жидкой фазы сверхкритического деоксигенирования

Хорошо видно, что использование Со-содержащего катализатора увеличивает селективность процесса в направлении образования н-гептадекана. Было обнаружено, что

выход n-гептадекана при сверхкритическом деоксигенировании составляет 87,4 мас. %. Таким образом, катализатор, синтезированный гидротермальным методом, эффективен для деоксигенирования жирных кислот в среде сверхкритического гексана.

Заключение

В данной работе было проведено исследование деоксигенирования жирных кислот в сверхкритическом гексане с использованием кобальтсодержащего катализатора, синтезированного гидротермальным методом. Катализатор показал высокую эффективность в деоксигенировании стеариновой кислоты в среде сверхкритического n-гексана с выходом C16-C17 углеводов выше 85% при 100% -ной конверсии субстрата. Была показана эффективность синтезированного катализатора в процессах переработки компонентов биомассы в жидкое моторное топливо.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 17-79-10089).

Список литературы:

1. Huber G.W., Iborra S., Corma A. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering // Chemical Reviews. 2006. Vol. 106. No 9. P. 4044-4098.
2. Zhang Z., Wang Q., Chen H., Zhang X. Hydroconversion of Waste Cooking Oil into Bio-Jet Fuel over a Hierarchical NiMo/USY@Al-SBA-15 Zeolite // Chem. Eng. Technol. 2018. Vol. 41. No 3. P. 590-597.
3. Wan Z., Lim J.K., Hameed B.H. Chromium–tungsten–manganese oxides for synthesis of fatty acid methyl ester via esterification of palm fatty acid distillate // Energy. 2017. Vol. 141. P. 1989-1997.
4. de Sousa F.P., Cardoso C.C., Pasa V.M.D. Producing hydrocarbons for green diesel and jet fuel formulation from palm kernel fat over Pd/C // Fuel Processing Technology. 2016. Vol. 143. P. 35–42.
5. Hachemi I., Jenistova K., Mäki-Arvela P., Kumar N., Eränen K., Hemming J., Murzin D. Comparative study of sulfur-free nickel and palladium catalysts in hydrodeoxygenation of different fatty acids feedstock for production of biofuels // Catalysis Science and Technology. 2016. Vol. 6. P. 1476-1487.
6. Meller E., Green U., Aizenshtat Z., Sasson Y. Catalytic deoxygenation of castor oil over Pd/C for the production of cost effective biofuel // Fuel. 2014. Vol. 133. P. 89-95.
7. Sattler J. J. H. B. et al. Catalytic dehydrogenation of light alkanes on metals and metal oxides // Chemical reviews. 2014. Vol. 114. No. 20. P. 10613-10653.
8. Srifa A., Faungnawakij K., Itthibenchapong V., Assabumrungrat S. Roles of monometallic catalysts in hydrodeoxygenation of palm oil to green diesel // Chemical Engineering Journal. 2015. Vol. 278. P. 249-258.
9. van den Hark S., Härröd M. Fixed-bed hydrogenation at supercritical conditions to form fatty alcohols: the dramatic effects caused by phase transitions in the reactor // Industrial & engineering chemistry research. 2001. Vol. 40. No. 23. P. 5052-5057.
10. King J. W. et al. Hydrogenation of vegetable oils using mixtures of supercritical carbon dioxide and hydrogen // Journal of the American Oil Chemists' Society. 2001. Vol. 78. No. 2. P. 107-113.
11. Piqueras C. M., Tonetto G., Bottini S., Damiani D. E. Sunflower oil hydrogenation on Pt catalysts: Comparison between conventional process and homogeneous phase operation using supercritical propane // Catalysis Today. 2008. Vol. 133. P. 836-841.

12. Kim S. K. et al. Low-temperature, Selective Catalytic Deoxygenation of Vegetable Oil in Supercritical Fluid Media // *ChemSusChem*. 2014. Vol. 7. No. 2. P. 492-500.

13. Fang X. et al. Upgrading of palmitic acid over MOF catalysts in supercritical fluid of n-hexane // *RSC Advances*. 2017. Vol. 7. No. 64. P. 40581-40590.

14. Stepacheva A.A., Markova M.E., Bykov A.V., Sidorov A.I., Sulman M.G., Matveeva V.G., Sulman E.M. Ni Catalyst Synthesized by Hydrothermal Deposition on the Polymeric Matrix in Supercritical Deoxygenation of Fatty Acids // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 2018. Vol. 125. No 1. P. 213–226.

References:

1. Huber, G. W., Iborra, S., & Corma, A. (2006). Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. *Chemical reviews*, 106(9), 4044-4098.

2. Zhang, Z., Wang, Q., Chen, H., & Zhang, X. (2018). Hydroconversion of Waste Cooking Oil into Bio-Jet Fuel over a Hierarchical NiMo/USY@ Al-SBA-15 Zeolite. *Chemical Engineering & Technology*, 41(3), 590-597.

3. Wan, Z., Lim, J. K., & Hameed, B. H. (2017). Chromium–tungsten–manganese oxides for synthesis of fatty acid methyl ester via esterification of palm fatty acid distillate. *Energy*, 141, 1989-1997.

4. de Sousa, F. P., Cardoso, C. C., & Pasa, V. M. (2016). Producing hydrocarbons for green diesel and jet fuel formulation from palm kernel fat over Pd/C. *Fuel Processing Technology*, 143, 35-42.

5. Hachemi, I., Jenišťová, K., Mäki-Arvela, P., Kumar, N., Eränen, K., Hemming, J., & Murzin, D. Y. (2016). Comparative study of sulfur-free nickel and palladium catalysts in hydrodeoxygenation of different fatty acid feedstocks for production of biofuels. *Catalysis Science & Technology*, 6(5), 1476-1487.

6. Meller, E., Green, U., Aizenshtat, Z., & Sasson, Y. (2014). Catalytic deoxygenation of castor oil over Pd/C for the production of cost effective biofuel. *Fuel*, 133, 89-95.

7. Sattler, J. J., Ruiz-Martinez, J., Santillan-Jimenez, E., & Weckhuysen, B. M. (2014). Catalytic dehydrogenation of light alkanes on metals and metal oxides. *Chemical reviews*, 114(20), 10613-10653.

8. Srifa, A., Faungnawakij, K., Itthibenchapong, V., & Assabumrungrat, S. (2015). Roles of monometallic catalysts in hydrodeoxygenation of palm oil to green diesel. *Chemical Engineering Journal*, 278, 249-258.

9. van den Hark, S., & Härröd, M. (2001). Fixed-bed hydrogenation at supercritical conditions to form fatty alcohols: the dramatic effects caused by phase transitions in the reactor. *Industrial & engineering chemistry research*, 40(23), 5052-5057.

10. King, J. W., Holliday, R. L., List, G. R., & Snyder, J. M. (2001). Hydrogenation of vegetable oils using mixtures of supercritical carbon dioxide and hydrogen. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 78(2), 107-113.

11. Piqueras, C. M., Tonetto, G., Bottini, S., & Damiani, D. E. (2008). Sunflower oil hydrogenation on Pt catalysts: Comparison between conventional process and homogeneous phase operation using supercritical propane. *Catalysis Today*, 133, 836-841.

12. Kim, S. K., Lee, H. S., Hong, M. H., Lim, J. S., & Kim, J. (2014). Low-temperature, Selective Catalytic Deoxygenation of Vegetable Oil in Supercritical Fluid Media. *ChemSusChem*, 7(2), 492-500.

13. Fang, X., Shi, Y., Wu, K., Liang, J., Wu, Y., & Yang, M. (2017). Upgrading of palmitic acid over MOF catalysts in supercritical fluid of n-hexane. *RSC Advances*, 7(64), 40581-40590.

14. Stepacheva, A. A., Markova, M. E., Bykov, A. V., Sidorov, A. I., Sulman, M. G., Matveeva, V. G., & Sulman, E. M. (2018). Ni catalyst synthesized by hydrothermal deposition on the polymeric matrix in the supercritical deoxygenation of fatty acids. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 125(1), 213-226.

*Работа поступила
в редакцию 25.11.2018 г.*

*Принята к публикации
28.11.2018 г.*

Ссылка для цитирования:

Степачева А. А., Семенова А. М., Яблокова Н. С., Куприянова Е. Е. Сверхкритическое деоксигенирование стеариновой кислоты в присутствии кобальтсодержащего катализатора // Бюллетень науки и практики. 2018. Т. 4. №12. С. 62-68. Режим доступа: <http://www.bulletennauki.com/12-65> (дата обращения 15.12.2018).

Cite as (APA):

Stepacheva, A., Semenova, A., Yablokova, N., & Kupriyanova, E. (2018). Supercritical deoxygenation of stearic acid in the presence of cobalt-containing catalyst. *Bulletin of Science and Practice*, 4(12), 62-68. (in Russian).