

УДК544.478.32 + 544.478.02

**ПЕРЕРАБОТКА МАСЛИЧНОЙ БИОМАССЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ПОЛИМЕРСТАБИЛИЗИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

OIL-CROP BIOMASS CONVERSION USING POLYMERSTABILIZED CATALYSTS

©**Степачева А. А.**

канд. хим. наук, ORCID 0000-0001-9366-5201
Тверской государственной технической университет
г. Тверь, Россия, a.a.stepacheva@mail.ru

©**Stepacheva A.**

Ph.D., ORCID 0000-0001-9366-5201, Tver State Technical University
Tver, Russia, a.a.stepacheva@mail.ru

©**Симанова А. Ю.**

Тверской государственной технической университет
г. Тверь, Россия, science@science.tver.ru

©**Simanova A.**

Tver State Technical University
Tver, Russia, science@science.tver.ru

©**Гончарова А. А.**

Тверской государственной технической университет
г. Тверь, Россия, science@science.tver.ru

©**Goncharova A.**

Tver State Technical University
Tver, Russia, science@science.tver.ru

©**Рудь Д. В.**

Тверской государственной технической университет
г. Тверь, Россия, science@science.tver.ru

©**Rud D.**

Tver State Technical University
Tver, Russia, science@science.tver.ru

©**Семенова А. М.**

Тверской государственной технической университет
г. Тверь, Россия, science@science.tver.ru

©**Semenova A.**

Tver State Technical University
Tver, Russia, science@science.tver.ru

©**Мовсесян Н. С.**

Тверской государственной технической университет
г. Тверь, Россия, science@science.tver.ru

©**Movsesyan N.**

Tver State Technical University
Tver, Russia, science@science.tver.ru

Аннотация. Были исследованы палладийсодержащие катализаторы на основе сверхсшитого полистирола в процессах гидропереработки масляной биомассы: (I)

деоксигенирование в традиционном растворителе, (II) деоксигенирование в среде сверхкритического гексана, (III) гидрирование в среде толуола. Показано, что наиболее высокая селективность по целевому продукту, а также наиболее высокая скорость конверсии стеариновой кислоты во всех исследуемых процессах наблюдалась при использовании катализатора 1%-Pd/СПС.

Abstract. Palladium-based catalysts supported on hypercrosslinked polystyrene were studied in the hydroconversion processes of oilseed biomass: (I) deoxygenation in a conventional solvent; (II) deoxygenation in supercritical hexane; (III) hydrogenation in toluene. It was shown that the highest selectivity towards the formation of target product, as well as the highest rate of stearic acid conversion in all the investigated processes, was observed using a 1% -Pd/HPS catalyst.

Ключевые слова: деоксигенирование, гидрирование, масличная биомасса, палладий.

Keywords: deoxygenation, hydrogenation, oil-crop biomass, palladium.

Триглицериды — один из компонентов биомассы, который благодаря своему составу, может использоваться в качестве источника кислородсодержащих соединений, таких как жирные кислоты, жирные спирты, жирные альдегиды. Классическим способом переработки триглицеридов является синтез биодизельного топлива в форме метиловых эфиров жирных кислот. В то же время производство биодизеля связано с рядом технологических и экологических проблем, основными из которых являются: 1) использование метанола в качестве алкилирующего агента, что подразумевает риск отравления персонала, а также необходимость тщательной очистки продуктов и отходов; 2) зависимость топливных свойств от типа используемого сырья, что приводит к технологическим трудностям при использовании масел с высоким содержанием свободных жирных кислот; 3) слабое развитие технологий переработки непищевых масел, что вызывает необходимость засеивать масличными культурами большие площади для обеспечения потребностей как пищевой, так и биотопливной промышленности; это, в свою очередь, вызывает проблему эрозии почв [1–4].

Эти проблемы могут быть решены за счет разработки новых технологий получения из триглицеридов различных химических веществ, которые могут использоваться как в качестве высокоэффективного топлива, так и в качестве промышленного сырья. Одним из способов переработки масел является их каталитическая конверсия в присутствии водорода.

Среди получаемых продуктов, в основном, фигурируют насыщенные и ненасыщенные углеводороды, получаемые в процессе так называемого гидродеоксигенирования. Продукт, полученный в процессе гидродеоксигенирования растительных масел и жиров, носит название Грин–дизель и используется в качестве альтернативного топлива [5–6]. Состав синтезируемой углеводородной смеси зависит от состава исходного сырья и содержит линейные углеводороды с числом углеродных атомов C13–C22. По своим физико–химическим и тепловым показателям Грин–дизель сходен с нефтяным дизельным топливом, однако также обладает всеми преимуществами классического биодизеля, как, например, высокое цетановое число, углероднейтральность, хорошие смазочные характеристики [7]. В отличие от биодизеля, процесс производства Грин–дизеля не требует предварительной очистки и подготовки исходного сырья, нечувствителен к присутствию воды в реакционной смеси, а также проводится без использования токсичных веществ, таких как метанол.

Одним из преимуществ проведения процесса гидродеоксигенирования маслосодержащей биомассы является возможность переработки неликвидных, отработанных

растительных масел, фритюрных жиров и масел, не используемых в пищевых целях. Все это позволяет решить две основные проблемы производства топлив из биомассы — низкую рентабельность производства и вероятность экологического риска, связанную с вырождением почв.

Особую нишу среди продуктов гидропереработки масел занимают так же жирные спирты с числом углеродных атомов C10–C18 [8–15]. Жирные спирты являются полупродуктами синтеза многих веществ. В Западной Европе только 5% из них используются непосредственно, и примерно 95% используются в виде производных [6]. Амфифильный характер жирных спиртов, который достигается наличием неполярной липофильной углеводородной цепи и полярной гидрофильной гидроксильной группы, обеспечивает поверхностную активность этих соединений. 70–75% жирных спиртов используется в производстве ПАВ [2–3].

По обозначенным причинам жирные спирты ориентируются на поверхности раздела фаз, что позволяет использовать их в виде эмульсий и микро-эмульсий. В косметических эмульсиях (кремы, лосьоны) основной функцией жирных спиртов является обеспечение их консистенции, в технических эмульсиях их используют для увеличения растворимости [9]. Полярный характер жирных спиртов позволяет использовать их в качестве лубрикантов. Эфиры жирных спиртов с жирными кислотами, называемые восками находят применение в качестве лубрикантов. В косметической промышленности так же широко используют эфиры ненасыщенных спиртов и кислот [12]. Жирные спирты широко применяются в парфюмерии. Альдегиды, эфиры или алкильные группы на основе жирных спиртов иногда внедряют в комплексные молекулы ароматических веществ. Особую важность играет высокая чистота соединения [11].

Особое применение находят жирные спирты с длиной цепи C18 и выше. Они используются в форме эмульсий или производных. Во многих странах вода очень дорогая и труднодобываемая. Во время сезона засухи хранилища воды нужно защищать от испарения. Эмульсии жирных спиртов с ПАВ можно использовать для сохранения воды. Слой, легко и быстро формирующийся на поверхности, предотвращает испарение и тем самым сохраняет воду [3]. Жирные спирты так же используют в качестве пеногасителей при производстве бумаги. Полученный пеногаситель на основе силикона высоко эффективен, биodeградируем, имеет хорошие влаго- и воздухоотнимающие свойства, а так же дешев [2–4]. Кроме того жирные спирты могут использоваться в качестве альтернативного источника энергии наряду с углеводородами и метиловыми эфирами жирных кислот.

В процессе работы были исследованы следующие процессы переработки масличной биомассы: деоксигенирование в традиционном растворителе, деоксигенирование в среде сверхкритического гексана, гидрирование в среде толуола. В качестве модельного соединения использовалась стеариновая кислота. Процессы проводились в шестичасовом реакторе высокого давления Parr Series 5000 Multiple Reactor System (Parr Instrument, США). В стандартном эксперименте в реактор вносился 0.1 г катализатора и 30 см³ раствора стеариновой кислоты в выбранном растворителе с концентрацией 0.2 моль/дм³. Реактор герметизировался и трижды продувался азотом. Затем устанавливалось необходимое рабочее давление водорода и реактор нагревался до заданной температуры. В качестве катализаторов использовались палладийсодержащие каталитические системы, нанесенные на сверхсшитый полистирол [16–18].

Результаты экспериментов по конверсии стеариновой кислоты с использованием полимерных катализаторов представлены в Таблице.

Таблица.

ПАЛЛАДИЙСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ В КОНВЕРСИИ СТЕАРИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Катализатор	Конверсия стеариновой кислоты, %	Целевой продукт	Выход целевого продукта, %	TOF, с ⁻¹
Деоксигенирование в додекане (P _{H2} = 0,6 МПа, T = 300 °С, время проведения процесса — 180 мин)				
1%-Pd/СПС	100	н-гептадекан	99,8	0,64
3%-Pd/СПС	100	н-гептадекан	98,7	0,32
5%-Pd/СПС	100	н-гептадекан	95,1	0,22
Деоксигенирование в сверхкритическом гексане (P _{H2} = 3,0 МПа, T = 250 °С, время проведения процесса — 15 мин)				
1%-Pd/СПС	100	н-гептадекан	80,6	15,3
3%-Pd/СПС	100	н-гептадекан	73,4	11,9
5%-Pd/СПС	100	н-гептадекан	52,8	9,8
Гидрирование в толуоле (P _{H2} = 3,0 МПа, T = 150 °С, время проведения процесса — 120 мин)				
1%-Pd/СПС	100	стеариловый спирт	99,1	1,26
3%-Pd/СПС	100	стеариловый спирт	50,2	1,15
5%-Pd/СПС	100	стеариловый спирт	37,5	0,93

Как видно из Таблицы, катализатор с содержанием палладия 1 масс. % показал более высокую селективность по целевому продукту, а также более высокую скорость конверсии стеариновой кислоты во всех исследуемых процессах. Таким образом, каталитическая система 1%-Pd/СПС является перспективной для конверсии масличной биомассы в топлива и продукты химического синтеза.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант – 16-08-00041А).

Список литературы:

1. Alonso, D. M., Bond J. Q., Dumesic J. A. Catalytic conversion of biomass to biofuels // Green Chem. 2010. V. 12. P. 1493-1513. DOI: 10.1039/c004654j.
2. Noweck K. Production, technologies and applications of fatty alcohols // Lecture at the 4th Workshop on Fats and Oils as Renewable Feedstock for the Chemical Industry (20-22 March, 2011). Karlsruhe, 2011. DOI: 10.1002/14356007.a10_277.pub2.
3. Mudge S. M. Fatty Alcohols - a review of their natural synthesis and environmental distribution. School of Ocean Sciences, University of Wales, Bangor. 2005.
4. Rios L. A., Restrepo G. M., Valencia S. H., Franco A. C., Echeverri D. A. Z. La hidrogenacion selectiva de aceites naturales a traves de catalizadores heterogeneos // Scientia et Technica Año XII. 2006. V. 31. P. 221-226.
5. Kalnes T., Marker T., Shonnard D. R. Green diesel: A second generation biofuel // Int. J. of Chem. React. Eng. 2007. V. 5. P. 748-750.
6. Snäre M., Kubičková I., Mäki-Arvela P., Eränen K., Murzin D. Yu. Hydrocarbons for diesel fuel via decarboxylation of vegetable oils // Ind. Eng. Chem. Res. 2006. V. 45. №16. P. 5708-5719.
7. Holmgren J., Gosling C., Couch K., Kalnes T., Marker T., McCall M., Marinangeli R. Biorenewable integration in refineries is evaluated along with work to commercially produce green diesel // PTQ. 2007. №3. P. 119-125.

8. Manyar H. G., Paun C., Pilus R., Rooney D. W., Thompson J. M., Hardacre Ch. Highly Selective and Efficient Hydrogenation of Fatty acids to Alcohols using Pt supported over TiO₂ catalysts // *Chem. Commun.* 2010. V. 46. P. 6279-6281.
9. Klusoň P., Červený L. Ru-Sn catalyst - a new promising system for selective hydrogenation of a carbonyl group // *Chem. Listy.* 1997. V. 91. P. 100-104.
10. Zhu H. J., Pittman Ch. U. Jr. Reductions of carboxylic acids and esters with NaBH₄ in diglyme at 162 °C // *Synthetic communications.* 2003. V. 33. №10. P. 1733-1750.
11. Yoshino K., Kajiwara Y., Takaishi N., Inamoto Y., Tsujia J. Hydrogenation of Carboxylic Acids by Rhenium-Osmium Bimetallic Catalyst // *JAOCS.* 1990. V. 67. №1. P. 21-24.
12. Sad M. R., Mazzieri V. A., Vera C. R., Pieck C. L. Hidrogenación selectiva de metil ésteres de ácidos grasos para obtención de alcoholes grasos. Perspectivas actuales, catalizadores y mecanismos de reacción // *Avances en Química.* 2007. V. 2. №2. P. 17-24.
13. Lee D., Cho S. I., Kim G.-J., Kim H., Lee I.-M. Efficient and Selective Hydrogenation of Carboxylic Acid Catalyzed by Ni or Pd on ZSM-5 // *J. Ind. Eng. Chem.* 2007. V. 13. №7. P. 1067-1075.
14. Simasatitkul L., Arpornwichanop A., Gani R. Design methodology for bio-based processing: Biodiesel and fatty alcohol production // *Computers and Chemical Engineering.* 2013.
15. van den Hark S., Harrod M. Fixed-Bed Hydrogenation at Supercritical Conditions To Form Fatty Alcohols: The Dramatic Effects Caused by Phase Transitions in the Reactor // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001. V. 40. P. 5052-5057.
16. Sapunov V. N., Stepacheva A. A., Sulman E. M., Sulman M. G., Sidorov A. I., Matveeva V. G., Wärnå J., Mäki-Arvela P., Murzin D. Y., Stein B. D. Stearic Acid Hydrodeoxygenation Over Pd Nanoparticles Embedded In Mesoporous Hypercrosslinked Polystyrene // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry.* 2017. V. 46. P. 426-435.
17. Мигунова Е. С., Степачева А. А. Гидрирование жирных кислот с использованием катализаторов на основе металлов платиновой группы. // «Саморазвивающаяся среда технического вуза»: материалы Всероссийской научно-практической конференции: в 3 ч. 2016. С. 155-160.
18. Степачева А. А., Мигунова Е. С., Юдова К. В., Матвеева В. Г. Палладиевые катализаторы на основе сверхсшитого полистирола в синтезе биотоплива // *Вестник Тверского государственного университета.* 2016. №2. С. 151-156.

References:

1. Alonso, D. M., Bond, J. Q., & Dumesic, J. A. (2010). Catalytic conversion of biomass to biofuels. *Green Chem.*, 12, 1493-1513. DOI: 10.1039/c004654j
2. Noweck, K. (2011). Production, technologies and applications of fatty alcohols. *Lecture at the 4th workshop on fats and oils as renewable feedstock for the chemical industry. Karlsruhe.* doi:10.1002/14356007.a10_277.pub2
3. Mudge, S. M. (2005). Fatty Alcohols - a review of their natural synthesis and environmental distribution. School of Ocean Sciences, University of Wales - Bangor. 2005.
4. Rios, L. A., Restrepo, G. M., Valencia, S. H., Franco, A. C., & Echeverri, D. A. Z. (2006). La hidrogenación selectiva de aceites naturales a través de catalizadores heterogéneos. *Scientia et Technica Año XII*, 31, 221-226.
5. Kalnes, T., Marker, T., & Shonnard, D. R. (2007). Green diesel: A second generation biofuel. *Int. J. of Chem. React. Eng.*, 5, 748-750.
6. Snäre, M., Kubičková, I., Mäki-Arvela, P., Eränen, K., & Murzin, D. Yu. (2006). Hydrocarbons for diesel fuel via decarboxylation of vegetable oils. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, (16), 5708-5719.
7. Holmgren, J., Gosling, C., Couch, K., Kalnes, T., Marker, T., McCall, M., & Marinangeli,

R. (2007). Biorenewable integration in refineries is evaluated along with work to commercially produce green diesel. *PTQ*, 3, 119-125.

8. Manyar, H. G., Paun, C., Pilus, R., Rooney, D. W., Thompson, J. M., & Hardacre, Ch. (2010). Highly Selective and Efficient Hydrogenation of Fatty acids to Alcohols using Pt supported over TiO₂ catalysts. *Chem. Commun.*, 46, 6279-6281.

9. Klusoň, P., Červený, L. (1997). Ru-Sn catalyst - a new promising system for selective hydrogenation of a carbonyl group. *Chem. Listy*, 91, 100-104.

10. Zhu, H. J., Pittman, Ch. U. Jr. (2003). Reductions of carboxylic acids and esters with NaBH₄ in diglyme at 162 °C. *Synthetic communications*, 33, 10, 1733-1750.

11. Yoshino, K., Kajiwara, Y., Takaishi, N., Inamoto, Y., & Tsujia, J. (1990). Hydrogenation of Carboxylic Acids by Rhenium-Osmium Bimetallic Catalyst. *JAOCS*, 67, 1, 21-24.

12. Sad, M. R., Mazzieri, V. A., Vera, C. R., & Pieck, C. L. (2007). Hidrogenación selectiva de metil ésteres de ácidos grasos para obtención de alcoholes grasos. Perspectivas actuales, catalizadores y mecanismos de reacción. *Avances en Química*, 2, (2), 17-24.

13. Lee, D., Cho, S. I., Kim, G.-J., Kim, H., & Lee, I.-M. (2007). Efficient and Selective Hydrogenation of Carboxylic Acid Catalyzed by Ni or Pd on ZSM-5. *J. Ind. Eng. Chem.*, V. 13, 7, 1067-1075.

14. Simasatitkul, L., Arpornwichanop, A., & Gani, R. (2013). Design methodology for bio-based processing: Biodiesel and fatty alcohol production. *Computers and Chemical Engineering*

15. van den Hark, S., Harrod, M. (2001). Fixed-Bed Hydrogenation at Supercritical Conditions To Form Fatty Alcohols: The Dramatic Effects Caused by Phase Transitions in the Reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 5052-5057

16. Sapunov, V. N., Stepacheva, A. A., Sulman, E. M., Sulman, M. G., Sidorov, A. I., Matveeva, V. G., Wärnå, J., Mäki-Arvela, P., Murzin, D. Y., & Stein, B. D. (2017). Stearic Acid Hydrodeoxygenation Over Pd Nanoparticles Embedded In Mesoporous Hypercrosslinked Polystyrene. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 46, P. 426-435.

17. Migunova, E. S., & Stepacheva, A. A. (2016). Hydrogenation of fatty acids using catalysts based on platinum group metals. Self-developing environment of a technical college: materials of the All-Russian Scientific and Practical Conference: at 3 part. 155-160. (in Russian)

18. Stepacheva, A. A., Migunova, E. S., Yudova, K. V., & Matveeva, V. G. (2016). Palladium catalysts based on super-cross-linked polystyrene in biofuel synthesis. *Bulletin of Tver State University*, 2, 151-156. (in Russian)

Работа поступила
в редакцию 23.11.2017 г.

Принята к публикации
28.11.2017 г.

Ссылка для цитирования:

Степачева А. А., Симанова А. Ю., Гончарова А. А., Рудь Д. В., Семенова А. М., Мовсесян Н. С. Переработка масличной биомассы с использованием полимерстабилизированных катализаторов // Бюллетень науки и практики. Электрон. журн. 2017. №12 (25). С. 70-75. Режим доступа: <http://www.bulletennauki.com/stepacheva-simanova> (дата обращения 15.12.2017).

Cite as (APA):

Stepacheva, A., Simanova, A., Goncharova, A., Rud, D., Semenova, A., & Movsesyan, N. (2017). Oil-crop biomass conversion using polymerstabilized catalysts. *Bulletin of Science and Practice*, (12), 70-75