

УДК 662.756.3

DOI 10.26456/vtchem2022.3.8

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ НА ДЕОКСИГЕНИРОВАНИЕ ЖИРНЫХ КИСЛОТ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ГЕКСАНЕ

Е.О. Щипанская¹, А.А. Степачёва², М.Е. Маркова²,
М.Г. Сульман², В.Г. Матвеева^{1,2}

¹ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», г. Тверь

²ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», г. Тверь

Производство алканов дизельного топлива (C₁₅–C₁₈) из триглицеридов и жирных кислот путем деоксигенирования считается перспективным процессом для получения возобновляемого вида топлива. Исследования последних лет направлены на интенсификацию процесса деоксигенирования, в частности, при использовании сверхкритических подходов. Применение сверхкритического растворителя в производстве алканов из триглицеридов требует тщательного изучения. В данной работе приводятся результаты исследования влияния температуры, давления и других технологических параметров на процесс деоксигенирования стеариновой кислоты в среде сверхкритического н-гексана.

Ключевые слова: биодизель, жирные кислоты, деоксигенирование, сверхкритический гексан.

Основной альтернативой ископаемому топливу является биодизель. Название «биодизель» было введено в США в 1992 году компанией National Soy Diesel [1]. Синтезу биодизеля уделяется большое внимание во всем мире, так как он является одним из первых альтернативных видов топлива с эквивалентными дизельному топливу свойствами [2].

Биодизель – выгодный альтернативный источник энергии по многим причинам. Этот вид топлива получают из возобновляемого сырья. Он обладает высокой биоразлагаемостью и считается углероднейтральным. По сравнению с дизельным топливом биодизель дает незначительные выбросы оксидов серы и азота, а так же окиси углерода [3-5]. Биодизельное топливо можно использовать вместо дизельного в котлах или двигателях внутреннего сгорания без серьезных доработок [6, 7].

Сырьем для биодизеля служат масличные культуры, к которым относятся подсолнечник, соя, рапс, пальмовое масло. В последнее время все чаще используют непищевые масла, такие как масло жожоба, ятрофы, табака, финика. В качестве сырья также можно рассматривать

свиное сало, птичий жир и говяжий жир. В последнее время внимание также переключилось на отработанные кулинарные масла, что решает проблему их утилизации [2, 8-10].

Для преодоления некоторых типичных недостатков первого поколения биодизеля, вызванных высоким содержанием кислорода, относительно низкой теплотворной способностью, низкой стабильностью при хранении, высокой вязкостью и плотностью [11], производство второго поколения биотоплив фокусируется на процессах деоксигенирования масел и жиров, а также метиловых или этиловых эфиров жирных кислот. При деоксигенировании протекают процессы декарбонилирования, декарбонирования и гидрирования. Эти реакции протекают одновременно, с преобладанием одного из механизмов [12]. Пути деоксигенирования разнообразны и зависят от сырья, катализаторов или условий реакции.

Жанг и Жао [13] предложили новую стратегию для преобразования пальмового масла в биодизельное топливо. Эта стратегия подразумевает одностадийный процесс с использованием сверхкритических флюидов и обеспечивает баланс между генерацией водорода *in situ*, сочетая экзотермическое гидрирование и эндотермическое дегидрирование, что позволяет максимально эффективно использовать энергию. В данной работе приводятся результаты исследования влияния технологических параметров на процесс деоксигенирования с использованием сверхкритического растворителя *n*-гексана. Использование *n*-гексана является предпочтительным из-за его низкой критической точки ($T_c = 234,5$ °C, $P_c = 3,02$ МПа), кроме того в ранних исследованиях была показана высокая эффективность сверхкритического гексана, как растворителя в деоксигенировании [14-16]. Такой результат обусловлен высокой диффузионной способностью сверхкритического растворителя. Кроме того, высокая растворимость продуктов в гексане усиливает десорбцию алканов, образующихся на поверхности катализатора.

Методы и методики

В качестве модельного соединения для подбора оптимальных параметров получения углеводородов дизельного ряда методом деоксигенирования использовалась стеариновая кислота. В качестве катализатора использовался 5%Ni-MN-270. Синтез катализатора проводился согласно методике, представленной в работе [16]. В стандартном эксперименте в ячейку реактора-автоклава (PARR – 5000, Parr Instrument, США) объемом 50 мл помещались 1 г стеариновой кислоты, 0,05 г катализатора, и 30 мл растворителя – *n*-гексана. Реактор герметизировался и трижды продувался азотом для удаления воздуха. Затем реактор нагревался до температуры реакции с варьированием

начального давления азота от 1,5 МПа до 4,0 МПа. Температура варьировалась от 240 до 290 °С.

Для сохранения сверхкритических условий проведения процесса отбор проб жидкой фазы производился после остановки процесса, охлаждения реакционной смеси и конденсации продуктов синтеза. В ходе процесса отбор не осуществлялся. Анализ жидкой фазы осуществлялся с использованием газового хроматографа GC-2010 и масс-спектрометра GCMS-QP2010S (SHIMADZU, Япония).

Результаты и обсуждения

Оценка влияния технологических параметров, как и исследование кинетических закономерностей процесса, проводится в отсутствие внутри-и внешнедиффузионных торможений. Поэтому в предварительных экспериментах было проведено исследование влияния скорости перемешивания и размера гранул катализатора 5%Ni-MN-270 на скорость деоксигенирования стеариновой кислоты. Процесс деоксигенирования проводили при температуре 260 °С и начальном давлении азота 3,0 МПа. Скорость перемешивания варьировали от 100 до 1500 об/мин, размер гранул катализатора варьировался от 60 до 200 мкм. Влияние диффузионного торможения на процесс оценивали по приведенной скорости расходования стеариновой кислоты при 20% конверсии (1).

$$W_{20\%} = \frac{\Delta n_{SA}}{n_{Me} \cdot t}, \quad (1)$$

где $W_{20\%}$ – скорость превращения стеариновой кислоты, моль/моль·мин; Δn_{SA} – количество превращенной стеариновой кислоты, моль; n_{Me} – количество металла-катализатора, моль; t – время, мин.

На рисунке 1 представлен график зависимости приведенной скорости процесса при 20% конверсии субстрата от интенсивности перемешивания. Было обнаружено, что с увеличением скорости перемешивания от 100 до 500 оборотов мешалки в минуту происходит линейный рост скорости реакции. При дальнейшем увеличении интенсивности перемешивания скорость деоксигенирования субстрата перестает зависеть от числа оборотов мешалки в минуту. Поэтому следующие эксперименты проводили при скорости перемешивания 1000 об/мин.

На рисунке 2 представлен график зависимости приведенной скорости процесса при 20% конверсии субстрата от размера гранул никельсодержащего катализатора. Было обнаружено, что уменьшение диаметра катализатора от 200 до 100 мкм приводит к росту скорости реакции. При дальнейшем уменьшении скорость деоксигенирования

субстрата перестает зависеть от диаметра гранул катализатора. Поэтому следующие эксперименты проводили при использовании фракции катализатора с диаметром менее 80 мкм.



Рис. 1. Зависимость скорости деоксигенирования при 20% конверсии стеариновой кислоты от скорости перемешивания

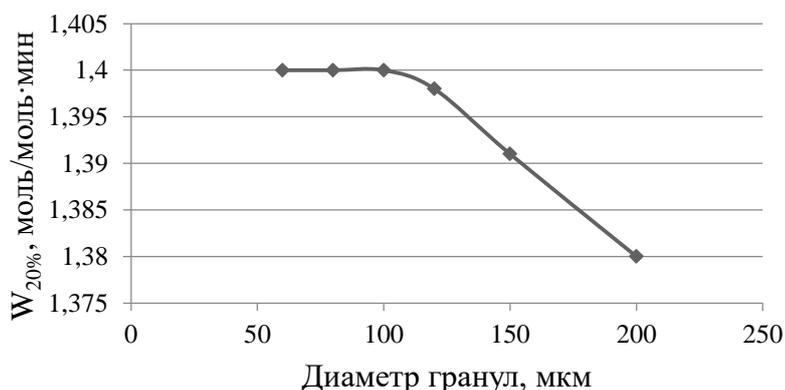


Рис. 2. Зависимость скорости деоксигенирования при 20% конверсии стеариновой кислоты от размера гранул катализатора

Для определения достижения времени полной конверсии стеариновой кислоты были проведены эксперименты с варьированием времени от начала реакции до 120 минут процесса. Для обеспечения равновесия и сверхкритических условий эксперимент проводился при температуре – 270 °С; давлении азота – 3,0 МПа концентрация субстрата – 33,3 г/л; масса катализатора – 0,05г, скорость перемешивания 1000 об/мин.

Превращение стеариновой кислоты начинается на 60 минуте процесса и составляет $\approx 2\%$ (Рисунок 3), в результате образуются углеводороды C_{16} ($\approx 1,37\%$). Присутствие гептадекана на 90 минуте

проведения процесса свидетельствует о протекании декарбонилирования стеариновой кислоты. Дальнейшее введение процесса приводит к 100 % конверсии субстрата через 120 минут реакции с преобладанием углеводородов C_{17} – 73,84% и наличием углеводородов C_8 – C_{10} . Отсутствие альдегидов и спиртов подтверждает полное протекание реакции, а также тот факт, что процесс преимущественно протекает по пути декарбоксилирования. Наличие небольшого содержания ненасыщенных углеводородов ($\approx 12,7$ %) связано с последующим процессом дегидрирования. Таким образом, для дальнейшего сравнения было выбрано время реакции 120 минут.

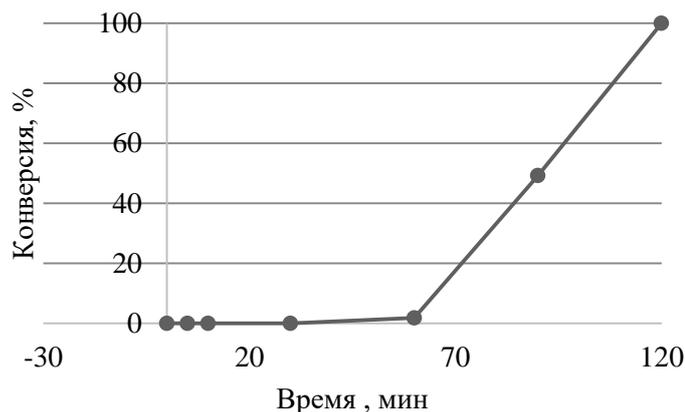


Рис. 3. Зависимость конверсии стеариновой кислоты от времени

Для обеспечения сверхкритического состояния выбранного растворителя необходимо проводить процесс деоксигенирования при температуре от 234,5 °С. Изучение влияния температуры на процесс деоксигенирования стеариновой кислоты проводили в диапазоне от 240 до 290 °С. Эксперименты проводились при следующих условиях: парциальное давление азота – 3,0 МПа, масса катализатора – 0,05 г, начальная концентрация субстрата – 0,1 моль/л, скорость перемешивания – 1000 об/мин.

Таблица

Влияние температуры на деоксигенирование стеариновой кислоты в сверхкритическом н-гексане

Температура, °С	$W_{20\%}$, моль/моль·мин	Конверсия после 120 минут, %	Селективность к C_{15} - C_{17} , %
240	1,1	32,6	0,0
250	1,2	69,8	0,8
260	1,4	100,0	2,1
270	1,6	100,0	75,7
280	2,1	100,0	44,8
290	2,3	100,0	8,0

Как видно из Таблицы с увеличением температуры от 240 °С до 270 °С увеличивается конверсия стеариновой кислоты. При проведении процесса при температуре ниже 270 °С в жидкой фазе преобладает пальмитиновая кислота (до 63,67%), а содержание углеводородов C₁₅-C₁₇ ≈ 2,1%, что свидетельствует о неполном протекании процесса. При температуре 270 °С достигается максимальное значение селективности 75,7% при 100% конверсии стеариновой кислоты. Дальнейшее нагревание приводит резкому уменьшению селективности процесса. В пробах жидкой фазы обнаружены углеводороды C₁₁-C₁₃, что соответствует о возможном протекании крекинга длинноцепочечных углеводородов. По результатам экспериментов с варьированием температуры проведения процесса была рассчитана кажущаяся энергия активации, которая составила 36 кДж/моль.

Использование сверхкритического состояния проведения процесса позволяет проводить синтез углеводородов без применения дополнительного источника водорода за счет протекания процессов дегидрирования растворителя. Поэтому эксперименты проводились при использовании азота в качестве газовой атмосферы. Изучение влияния парциального давления азота на процесс деоксигенирования стеариновой кислоты проводилось при следующих условиях: температура – 270 °С; концентрация субстрата – 0,1 моль/л; масса катализатора – 0,05 г; скорость перемешивания 1000 об/мин, время проведения процесса – 120 минут. Начальное давление азота варьировалось от 1,5 до 4,0 МПа. Конечное давление в реакторе после нагрева составляло от 7,6 до 9,8 МПа.

Как видно на рисунке 4 значительный рост конверсии стеариновой кислоты наблюдается при повышении давления до 3,0 МПа. В этом же диапазоне наблюдается рост селективности процесса к образованию C₁₅-C₁₇ алканов. Максимальная селективность процесса была достигнута при 4,0 МПа и составила 87,80 %. Однако содержание н-гептадекана было 43,34 %, что может быть обусловлено крекингом, так как в продуктах реакции преобладали C₁₃– C₁₆ углеводороды. При повышении давления азота от 3,0 до 4,0 МПа также наблюдается снижение достигаемой за 120 минут конверсии, вероятно за счет замедления процесса дегидрирования растворителя, что приводит к недостатку атомарного водорода и замедлению реакции.

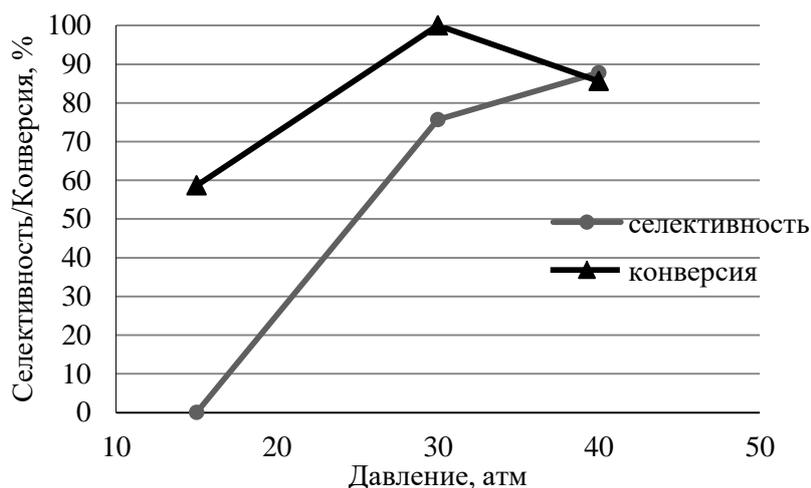


Рис. 4. Влияние парциального давления азота на конверсию стеариновой кислоты и селективность процесса к образованию C_{15} - C_{17} алканов

Заключение

В ходе проведенных экспериментов были выбраны следующие условия проведения процесса деоксигенирования стеариновой кислоты в сверхкритических условиях:

- растворитель – н-гексан;
- катализатор – 5%Ni-MN-270 (размер гранул – 80 мкм);
- скорость перемешивания – 1000 об/мин;
- температура – 270 °С;
- начальное давление азота – 3,0 МПа;
- концентрация субстрата – 33,3 г/л;
- масса катализатора – 0,05 г.

При выбранных условиях за 120 минут достигается 100% конверсия субстрата, а селективность к образованию C_{15} - C_{17} алканов составляет 75,7%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента Российской Федерации (МК-5151.2021.1.3).

Список литературы

- 1 Singh S.P., Singh D. // *Renew Sustain Energy Rev.* 2010. V.14. P. 200–216.
- 2 Ahmad A.L., Mat Yasin N.H., Derek C.J.C., Lim J.K. // *Renew Sustain Energy Rev.* 2011. V.15. P. 584–593.
- 3 Khan S.A., Rashmi, Hussain M.Z., Prasad S., Banerjee U.C. // *Renew Sustain Energy Rev.* 2009. V. 13. P. 2361–2372.
- 4 Vicente G., Martinez M., Aracil J. // *Biores Technol.* 2004. V. 92. P. 297–305.
- 5 Antolin G., Tinaut F.V., Briceno Y. // *Biores Technol.* 2002. V. 83. P.111–114.

- 6 Demirbas A. // Appl Energy. 2011. V.88. №10. P. 3541–3547.
- 7 Peterson C.L., Feldman M., Korus R., Auld D.L. // Appl Eng Agric. 1991. V. 7. №6. P. 711–716.
- 8 Balat M., Balat H. // Appl Energy. 2010. V. 87. №6. P.1815–1835.
- 9 Kumar B.P., Pohit S., Kumar R. // Energy Policy. 2010. V. 38. №3. P. 1477–1484.
- 10 Hathurusingha S., Ashwath N., Midmore D. // New Forest. 2011. V 41. №1. P. 89–94.
- 11 Li D., Xin H., Du X., Hao X., Liu Q., Hu C. // Sci Bull. 2015. V. 60. P. 2096–2106.
- 12 Donnis B., Egeberg R.G., Blom P., Knudsen K.G. // Top Catal. 2009. V. 52. P. 229–240.
- 13 Zhang J.J., Zhao C. // Chem Commun. 2015. V. 51. P. 17249–17252.
- 14 Han J., Sun H., Ding Y., Lou H., Zheng X. // Green Chem. 2010. V. 12. P. 7-12.
- 15 Stepacheva A.A., Matveeva V.G., Sulman M.G., Sulman E.M. // Chemical Engineering Transactions. 2019. V. 76. P. 985-990.
- 16 Stepacheva A.A., Markova M.E., Bykov A.V., Sidorov A.I., Sulman M.G., Matveeva V.G., Sulman E.M. // Reac. Kinet. Mech. Cat. 2018. V. 125. P. 213–226.

Об авторах:

ЩИПАНСКАЯ Елена Олеговна – аспирант 2 года обучения, Региональный технологический центр, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170100, Тверь, ул. Желябова, 33); e-mail: bliznjshka@bk.ru

СТЕПАЧЁВА Антонина Анатольевна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: a.a.stepacheva@mail.ru

МАРКОВА Мария Евгеньевна – преподаватель кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: mashulikmarkova@gmail.com

СУЛЬМАН Михаил Геннадьевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: sulmanmikhail@yandex.ru

МАТВЕЕВА Валентина Геннадьевна – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, Тверь, наб. А. Никитина, 22); Региональный технологический центр, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170100, Тверь, ул. Желябова, 33); e-mail: matveeva@science.tver.ru

INFLUENCE OF REACTION CONDITIONS ON FATTY ACID DEOXYGENATION IN SUPERCRITICAL HEXAN

E.O. Schipanskaya¹, A.A. Stepacheva², M.E. Markova²,
M.G. Sulman², V.G. Matveeva^{1,2}

¹Tver State University, Tver

²Tver State Technical University, Tver

The production of diesel fuel alkanes (C₁₅–C₁₈) from triglycerides and fatty acids by deoxygenation is considered a promising process for obtaining a renewable type of fuel. Recent studies have focused on the intensification of the deoxygenation process, in particular, when using supercritical approaches. The use of a supercritical solvent in the production of alkanes from triglycerides requires careful study. This paper presents the results of a study of the influence of temperature, pressure and other technological parameters on the process of stearic acid deoxygenation in supercritical n-hexane.

Keywords: *biodiesel, fatty acids, deoxygenation, supercritical hexane.*