НЕФТЕХИМИЯ, 2012, том 52, № 6, с. 422–431

УДК 665.64:665.3

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКООКТАНОВОГО БЕНЗИНА И СЫРЬЯ ДЛЯ НЕФТЕХИМИИ

© 2012 г. В. П. Доронин, О. В. Потапенко, П. В. Липин, Т. П. Сорокина, Л. А. Булучевская

Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН, Омск

E-mail: doronin@ihcp.ru

Поступила в редакцию 30.05.2012 г.

Исследованы направления превращения растительных масел в условиях каталитического крекинга. Установлено влияние компонентного состава катализатора на распределение целевых продуктов крекинга и их групповой химический состав. Показано, что введение цеолита H-ZSM-5 в состав катализатора при крекинге масла способствует образованию легких олефинов C_2–C_4 – главным образом возрастает выход пропилена и бутиленов. При крекинге на бицеолитных катализаторах наблюдаются высокие значения выхода как бензиновой фракции, так и легких олефинов. Установлена взаимосвязь между индексом непредельности растительных масел и распределением продуктов при их каталитическом крекинге. Масла с высоким индексом непредельности крекируются на бицеолитном катализаторе с преимущественным образованием моно- и полиароматических углеводородов.

Одним из перспективных направлений получения моторных топлив и сырья для нефтехимии является переработка возобновляемого природного сырья, в частности, растительных масел. Доля топлива, полученного из возобновляемых ресурсов, от общего фонда бензина и дизельных фракций для стран ЕС к 2020 г должна составлять минимум 10% [1].

Растительные масла по химическому составу представляют собой смесь триглицеридов (95–97%), состоящих из трех остатков жирных кислот, присоединенных к глицериновому основанию. Особенность данного вида сырья – отсутствие азот- и серосодержащих веществ, что обеспечивает снижение загрязняющих выбросов в атмосферу при эксплуатации моторных топлив, полученных из такого природного сырья.

В последние годы опубликовано большое количество работ, посвященных крекингу растительных масел, в первую очередь, связанных с выходами и качеством получаемых продуктов на различных катализаторах. Показано [2–5], что при превращении растительных масел в условиях каталитического крекинга можно получать до 40 мас. % (в расчете на сырье) бензиновой фракции, а также 10–15 мас. % пропан–пропиленовой (ППФ) и бутан–бутиленовой (ББФ) фракций. При этом крекингу подвергали как различные виды растительных масел, так и их смеси с традиционным для каталитического крекинга сырьем нефтяного происхождения [5]. Много работ [4, 6–9] посвящено крекингу растительных масел на цеолитсодержащих катализаторах. Авторы [4] изучали крекинг пальмового масла на цеолите Y в редкоземельной форме при добавлении цеолитов H-ZSM-5, Beta и мезопористых систем SBA-15, AlSBA-15. Показано, что добавление к основному цеолиту REY микропористых цеолитов H-ZSM-5 и Beta способствовало повышению выхода жидких продуктов с высоким содержанием ароматических углеводородов. Введение цеолита H-ZSM-5 обеспечивало увеличение конверсии растительного масла, выхода бензина и газообразных продуктов. Использование в качестве добавки мезопористых материалов SBA-15 и AlSBA-15 также приводило к увеличению конверсии и выхода бензина. Аналогичные результаты получены в работах [11, 12] при исследовании закономерностей крекинга пальмового масла на цеолитах H-ZSM-5 и MCM-41. При исследовании превращения пальмового масла на цеолитах H-ZSM-5, Beta и USY и их смесях было показано, что при крекинге растительного масла активность и селективность цеолитсодержащих катализаторов определяется кислотностью, размером и формой пор каналов цеолита, входящего в состав катализатора [9]. Так, при крекинге на цеолите H-ZSM-5 наблюдали самые высокие значения конверсии пальмового масла, выхода бензина и газообразных продуктов, а также наибольшую селективность образования ароматических углеводородов при низком выходе кокса. Установлено, что при крекинге масла на смеси цеолитов H-ZSM-5 и USY крекинг длинноцепочечных углеводородов осуществлял цеолит USY, а на цеолите H-ZSM-5 происходил вторичный крекинг образующихся молекул. Указанные закономерности согласуются с результатами, полученными при крекинге рапсового масла [2].

Таблица 1. Состав жирных кислот различных растительных масел

Растительные масла	Кислоты, мас. %				Индекс непредельности, %
	Предельные	Непредельные			
		1 связь C=C	2 связи C=C	3 связи C=C	
Кокосовое	80.5	13.6	5.9	–	1.2
Рапсовое	23.9	66.7	9.2	0.2	4.7
Горчичное	35.6	35.6	6.3	22.5	6.4
Подсолнечное	8.9	19.8	71.3	–	9.0

Таблица 2. Компонентный состав образцов катализаторов, мас. %

Образцы катализаторов, №	SiO_2	ММ	Al_2O_3	Al–Si	Цеолиты	
					H–Y	H-ZSM-5
1	60.0	–	–	–	–	40.0
2	–	30.0	–	30.0	40.0	–
3	–	30.0	–	30.0	20.0	20.0
4	–	30.0	–	30.0	10.0	30.0
5	–	30.0	–	30.0	–	40.0
6	–	30.0	30.0	–	–	40.0
7	–	–	30.0	30.0	–	40.0

Авторы [10] изучали направления превращений ненасыщенных моно- (1-моноолеин), ди- (1,3-диолеин) и три- (триолеин)глицеридов на различных кислотных катализаторах. Показано, что на фожазите основные продукты крекинга – алифатические углеводороды C_6–C_7 и алкилзамещенные моно- и бициклические арены; на цеолите H-ZSM-5 в продуктах преобладали пропилен и моноциклические арены (бензол и толуол).

Большое значение имеет структура жирных кислот, образующих триглицериды растительных масел, т.к. от них зависит групповой состав продуктов крекинга. В работе [2] установлено, что относительно большее число двойных связей в триглицеридах рапсового масла, способствовало образованию ароматических углеводородов. Это обусловлено тем, что реакции ароматизации конкурируют по скорости с реакциями крекинга. Авторами показано, что при превращении насыщенной стеариновой кислоты выход бензина и газообразных продуктов выше, чем при крекинге рапсового масла и олеиновой кислоты (кислота с одной двойной связью). Кроме того, содержание ароматических углеводородов в бензиновой фракции, полученной при превращении стеариновой кислоты, было значительно ниже, чем при крекинге рапсового масла и олеиновой кислоты.

Цель данной работы – изучение превращения растительных масел с различной степенью непредельности в условиях крекинга на бицеолитных катализаторах для получения бензиновой фракции и высокого выхода легких олефинов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали следующие растительные масла: рафинированные подсолнечное (ГОСТ Р 52465-2005) и рапсовое (ГОСТ 8988-2002), нерафинированные горчичное (ГОСТ 8807-94) и кокосовое. Состав кислот, выделенных из триглицеридов исследуемых масел, по количеству ненасыщенных связей приведен в табл. 1.

Исследования превращения растительных масел в условиях крекинга выполняли на образцах, приготовленных по методике [13]. Катализаторы содержали в своем составе ультрастабильный цеолит Y в декатионированной форме, цеолит ZSM-5 в H-форме и матрицу. В качестве компонентов матрицы использовали: оксид кремния (SiO_2), приготовленный из кремнезоля; бентонитовую глину – монтмориллонит (ММ, Na_2O = = 0.12 мас. %); оксид алюминия (Al_2O_3), приготовленный из $Al(OH)_3$ псевдобемитной структу-

Таблица 3. Распределение кислорода по основным кислородсодержащим продуктам при крекинге подсолнечного масла, мас. %

Продукты	Количество кислорода в продуктах превращений, мас. %	
	термические превращения	каталитические превращения
H_2O	59.1	55.9
$CO + CO_2$	40.9	44.1
Доля кислорода сырья в неорганических продуктах,%	86.6	94.3

ры; аморфный алюмосиликат (Al–Si, Na_2O = = 0.09 мас. %, Al_2O_3 = 10.80 мас. %). Компонентный состав образцов катализаторов приведен в табл. 2.

Кислотные свойства (общее число кислотных центров) катализаторов оценивали методом термопрограммируемой десорбции аммиака (ТПД-NH_3), которую проводили на прецизионном хемосорбционном анализаторе AutoChem-2920 "Micromeritics" при использовании смеси 6 об. % аммиака в токе гелия. Аммиак адсорбировали при 600°C, ТПД аммиака проводили в температурной области 100–600°C. ИК-спектры подсолнечного масла и продуктов крекинга получали на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 5700 фирмы "ThermoFisherScientific". Образцы помещали в жидкостную кювету толщиной 0.025 мм с окнами из KBr. Спектры регистрировали при комнатной температуре в области волновых чисел 400–4000 $см^{-1}$ с разрешением 4 $см^{-1}$.

Крекинг растительных масел проводили на лабораторной установке проточного типа МАК-2М с неподвижным слоем катализатора в количестве 5 г при 450°C и весовой скорости подачи сырья 30 $ч^{-1}$. Сырье дозировали в течение 30 с. Реакторную систему продували азотом с расходом 30 мл/мин. Катализаторы предварительно обработали при температуре 760°C в течение 5 ч в среде 100%-ного водяного пара в соответствии с ASTM D 4463.

Термические превращения растительного масла изучали при использовании вместо катализатора инертного оксида кремния.

Состав газообразных продуктов крекинга (CO, CO_2 и C_1–C_{5+}), а также содержание продувочного газа (N_2) определяли хроматографически на приборе "Кристалл 5000.1", оборудованном капиллярной колонкой HP-PLOT Al_2O_3 "S" (50 м × 0.537 мм × ×15.00 мкм, неподвижная фаза HP-Al/S), стальной насадочной колонкой (3 м × 3 мм, адсорбент NaX фракции 45/60 меш), ПИД и детектором по теплопроводности.

Количественный анализ жидких продуктов крекинга проводили в соответствии с методикой ASTM D 2887 (метод имитированной дистилляции) на хроматографе GC-2010 "Shimadzu" с капиллярной колонкой Rtx-2887 (10 м × 0.53 мм × × 2.65 мкм, неподвижная фаза – диметилполисилоксан) и ПИД. К бензиновой фракции относили все жидкие углеводороды с температурой кипения до 200°C. Анализ химического состава жидких продуктов крекинга выполняли на хромато-масс-спектрометре 6890/5973N фирмы "Agilent Technologies" с использованием хроматографической колонки HP-5ms с неподвижной фазой – смесь 5% фенилсилоксана и 95% диметилполисилоксана. Диаметр колонки составлял 0.25 мм, длина – 30 м, толщина слоя неподвижной фазы – 0.25 мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работах [9, 14] показано, что на начальной стадии превращения растительных масел происходит термический крекинг триглицеридов с образованием различных тяжелых кислородсодержащих соединений, основную часть которых составляют одноосновные жирные кислоты. Далее происходит деоксигенация полученных соединений с разрушением C–O- и C–C-связей и образованием CO_2 и парафинов (декарбоксилирование) или CO, воды и олефинов (декарбонилирование) [15, 16].

Для оценки вклада термической составляющей сопоставили термические и каталитические превращения подсолнечного масла. Исходя из механизма крекинга триглицеридов, можно предположить, что основные полупродукты, подвергающиеся каталитическим превращениям, – алкильные заместители жирных кислот, т.е. линейные парафины и олефины с длиной цепи 15–17 атомов углерода. Данное предположение подтверждается компонентным анализом жидких

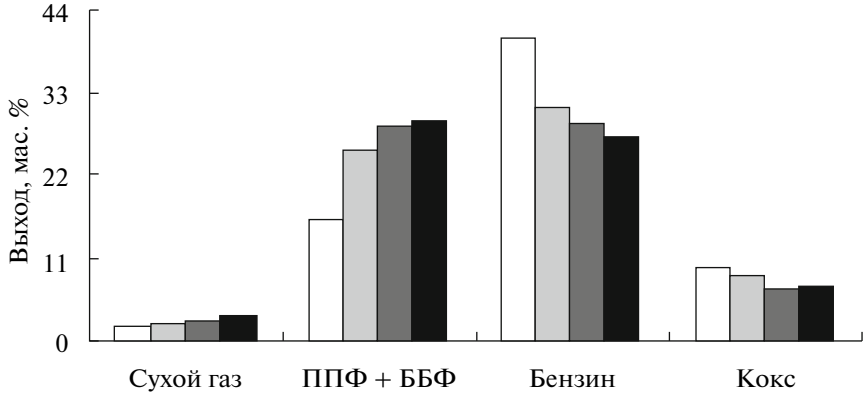

Рис. 1. Распределение продуктов крекинга подсолнечного масла на катализаторах с содержанием цеолита H-ZSM-5, мас. %: □ – 0.0, ■ – 20.0, ■ – 30.0, ■ – 40.0.

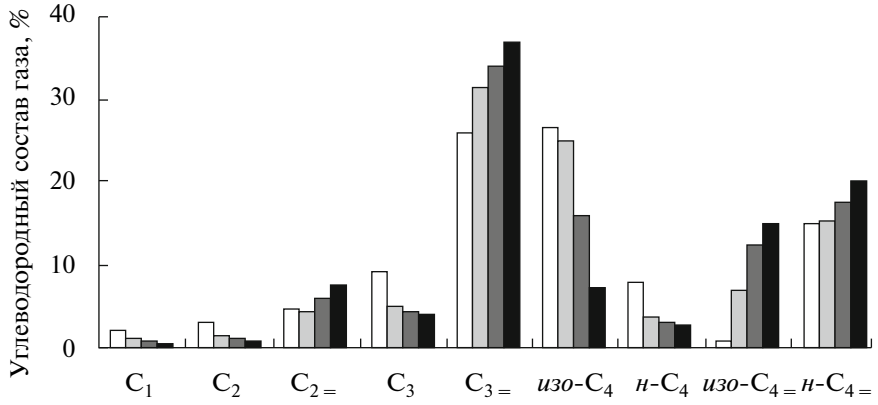

Рис. 2. Распределение углеводородов C_1–C_4 в углеводородных газах при крекинге подсолнечного масла на катализаторах с содержанием цеолита H-ZSM-5, мас. %: □ – 0.0, ■ – 20.0, ■ – 30.0, ■ – 40.0.

продуктов термического крекинга подсолнечного масла.

В табл. 3 приведены данные кислородного баланса при термических и каталитических превращениях подсолнечного масла. Общее количество кислорода, содержащегося в продуктах CO, CO_2 и H_2O, при термическом крекинге составляет 86.6% от исходного содержания кислорода в сырье. Полученные данные позволяют заключить, что вклад термической составляющей при крекинге превышает 80% от общей конверсии триглицеридов. Роль каталитической составляющей заключается в облагораживании первичных полупродуктов и оказывает минимальный вклад в превращения исходных триглицеридов.

В ИК-спектре исходного подсолнечного масла наблюдаются полосы поглощения (п.п.) в областях 1750–1730 и 1300–1100 $см^{-1}$, относящиеся к функциональным группам алифатических эфиров C=O и C–O соответственно [17]. Также отмечаются п.п., относящиеся к CH-, CH_2- и CH_3-, (CH_x)-группам алифатических фрагментов триглицеридов.

О полном превращении триглицеридов в условиях каталитического крекинга свидетельствует исчезновение на ИК-спектре продуктов п.п., относящихся к эфирным группам. На спектре продуктов наблюдаются п.п., относящиеся к CH_x-группам парафинов и олефинов (3100–2850 и 1680–1380 $см^{-1}$), а также ароматическим углеводородам (3100–3000 и 900–690 $см^{-1}$). Анализ содержания CO, CO_2 и воды в продуктах также подтверждает практически полное превращение триглицеридов в условиях крекинга. При этом состав цеолитного компонента катализатора не оказывает влияния на распределение неорганических продуктов крекинга.

Распределение целевых продуктов при крекинге подсолнечного масла на катализаторах, различающихся составом цеолитного компонента, приведено на рис. 1.

Анализ состава углеводородной части газообразных продуктов показывает, что выход углеводо-

Таблица 4. Влияние состава цеолитного компонента на содержание олефинов в ППФ и ББФ и распределение жидких продуктов при крекинге подсолнечного масла

Показатели	Состав цеолитного компонента (содержание цеолита 40.0 мас. %)			
	H-ZSM-5/H-Y 0.0/40.0	H-ZSM-5/H-Y 20.0/20.0	H-ZSM-5/H-Y 30.0/10.0	H-ZSM-5/H-Y 40.0/0.0
Содержание олефинов в ППФ и ББФ, мас. %.				
$C_{3=}/\Sigma C_3$, %	72.2	84.5	86.8	88.6
$\Sigma C_{4=}/\Sigma C_4$, %	32.8	44.2	60.0	75.7
изо-$C_4/\Sigma C_4$, %	50.7	47.2	32.2	16.8
Коэффициент переноса водорода	2.10	1.27	0.67	0.32
Выход жидких продуктов, мас. %				
Бензин	40.1	30.6	28.5	26.9
Фракция, кипящая выше 200°C	19.2	20.5	20.6	20.5

родов C_1–C_2 (сухой газ) не превышает 4.0 мас. %; в основном образуются углеводороды пропан-пропиленовой (ППФ) и бутан-бутиленовой фракций (ББФ). Основной компонент сухого газа – этилен (рис. 2), выход которого достигает максимального значения – 2.4 мас. % при содержании в составе катализатора 40 мас. % цеолита H-ZSM-5 (образец 5). Содержание пропилена в ППФ увеличивается с 72.2 до 84.5% при введении в состав катализатора 20 мас. % цеолита H-ZSM-5 (образец 3) и при дальнейшем повышении меняется незначительно (табл. 4). По сравнению с образцом 2, содержащим 40 мас. % цеолита H-Y, выход пропилена на сырьё увеличивается в 2.5 раза и достигает 11.8 мас. % для образца 5, содержащего 40 мас. % цеолита H-ZSM-5.

При увеличении содержания цеолита H-ZSM-5 также растет доля бутиленов как нормального, так и изомерного строения и достигает для образца 5 (40 мас. % цеолита H-ZSM-5) выходов 6.7 и 5.0 мас. % соответственно. Уменьшение содержания *изо*-бутана в ББФ свидетельствует о снижении активности реакций перераспределения водорода. Это обусловлено низкой каталитической активностью цеолита H-ZSM-5 в осуществлении данных реакций [18].

Для оценки влияния реакций перераспределения водорода на состав продуктов может быть использован, по мнению авторов [19, 20], коэффи-

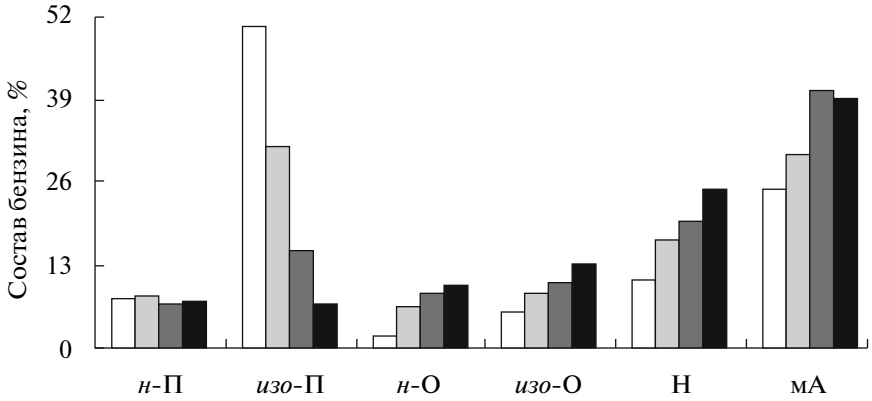

Рис. 3. Изменение группового состава бензиновой фракции крекинга подсолнечного масла на катализаторах с содержанием цеолита H-ZSM-5, мас.%: □ – 0.0, ■ – 20.0, ■ – 30.0, ■ – 40.0, где *н*-П, *изо*-П – нормальные и *изо*-парафины, *н*-О, *изо*-О – нормальные и *изо*-олефины; Н – нафтены; мА – моноароматические углеводороды.

циент переноса водорода, определяемый как отношение выходов бутанов к бутиленам. Снижение значений данного коэффициента с увеличением содержания цеолита H-ZSM-5 в составе катализатора (табл. 4) свидетельствует об уменьшении влияния реакций перераспределения водорода.

Таким образом, введение цеолита H-ZSM-5 в состав катализатора при крекинге подсолнечного масла способствует увеличению как выхода продуктов C_2–C_4, так и содержания в них олефинов. Аналогичные результаты были получены при крекинге нефтяного сырья при добавлении цеолита ZSM-5 в виде добавки к основному катализатору [21, 22].

В табл. 4 приведены также выходы жидких углеводородных продуктов крекинга подсолнечного масла на катализаторах с различным составом цеолитного компонента. Видно, что в зависимости от состава цеолитного компонента содержание бензина в жидких углеводородных продуктах изменяется от 40.1 до 26.9 мас. %, что связано с протеканием вторичного крекинга углеводородов бензиновой фракции на цеолите ZSM-5.

Анализ группового состава бензиновой фракции (рис. 3) показывает, что содержание *н*-парафинов, обладающих низкими октановыми характеристиками, мало зависит от состава цеолитного компонента катализатора. При увеличении содержания цеолита H-ZSM-5 наблюдается резкое снижение доли *изо*-парафинов с 49.8 (для образца 2 с цеолитом H-Y) до 6.5% (образец 5 с цеолитом H-ZSM-5), что связано с молекулярно-ситовым действием цеолита ZSM-5. Одновременно с этим возрастает содержание *н*-олефинов, *изо*-олефинов, нафтенов и моноциклических ароматических углеводородов.

По данным анализа группового состава бензина можно предположить, что его ОЧ по исследовательскому методу будет достигать значения 93–95 независимо от состава цеолитного компонента. Однако бензин, полученный при крекинге на катализаторе, содержащем в своем составе цеолит Y, будет в большей степени соответствовать экологическим нормам вследствие низкого содержания в продуктах олефинов и ароматических углеводородов.

Исследования продуктов показывают, что бицеолитные катализаторы в результате взаимного влияния H-Y и H-ZSM-5 позволяют получать при крекинге растительного масла высокие выходы как бензина, так и олефинов C_2–C_4. Превращение первичных полупродуктов – углеводородов C_{15}–C_{17}, получаемых при термическом разложении, осуществляется на активных центрах цеолита H-Y до углеводородов, относящихся к бензиновой фракции. Структура триглицеридов подсолнечного масла более чем на 90% представлена фрагментами непредельных кислот – олеиновой (с одной двойной связью) и линолевой (с двумя двойными связями). При крекинге они могут превращаться в олефины с двумя и более двойными связями с последующей циклизацией с образованием циклопарафинов, циклоолефинов и моноциклических ароматических соединений. Вторичный крекинг углеводородов бензинового ряда протекает на цеолите H-ZSM-5. Малый размер пор этого цеолита (0.51–0.56 нм) препятствует протеканию бимолекулярных реакций, к которым относятся реакции перераспределения водорода, и тем самым, способствует повышению выхода углеводородных газов с высоким содержанием олефинов.

Кроме термического крекинга, другим возможным направлением превращения триглицеридов является образование карбокатионов на кислотных центрах катализатора, протекающее с участием непредельных алкильных заместителей непосредственно в молекуле триглицерида, и последующим крекингом до углеводорода и триглицерида с более коротким заместителем. Известно, что размеры молекул триглицеридов растительных масел достигают 4.37 нм [9]. Размер входных окон цеолита Y составляет 0.74 нм, а ZSM-5 – 0.51 × × 0.56 нм [23]. Следовательно, при крекинге растительных масел важную роль будет играть активность матрицы катализатора, т.к. на ней, наряду с цеолитами, будет протекать как крекинг полупродуктов триглицеридов – углеводородов C_{15}–C_{17}, так и крекинг исходных молекул масла (крекинг алкильных заместителей непосредственно в молекуле масла).

Для исследования влияния активности матрицы катализатора на превращение растительных масел в качестве ее активных компонентов выбрали аморфный алюмосиликат, оксид алюминия и бентонитовую глину, а в качестве инертного компонента – оксид кремния. При этом соотношения компонентов матрицы, используемые на данном этапе исследования, отличны от применяемых в промышленных катализаторах крекинга. В качестве цеолитного компонента катализатора использовали цеолит H-ZSM-5 (40 мас. %). Матрица с вовлечением бентонитовой глины способствует сохранению структуры цеолита ZSM-5 при гидротермальных обработках и совместно с оксидом алюминия обеспечивает необходимую пористую структуру [24].

Исследование ТПД-NH_3 на образцах катализаторов показывает (табл. 5) различие между образцами 1 с оксидом кремния (неактивная матрица) и 7 (оксид алюминия и аморфный алюмосиликат) по количеству десорбированного аммиака более чем в 3.6 раза. Распределение целевых продуктов при крекинге подсолнечного масла на катализаторах, различающихся составом матрицы, приведено в табл. 5.

Таблица 5. Влияние состава матрицы катализатора на выход углеводородных продуктов крекинга подсолнечного масла

Показатели	Образец 1 (SiO_2)	Образец 5 (ММ + Al-Si)	Образец 6 (ММ + Al_2O_3)	Образец 7 (Al_2O_3 + Al-Si)
Кислотные свойства				
Количество десорбированного NH_3, ммоль/г	0.057	0.120	0.190	0.210
Выход продуктов, мас. %				
Сухой газ	2.9	3.1	3.5	3.9
ППФ + ББФ	25.7	28.8	31.0	32.9
Легкие олефины	24.3	25.9	27.2	27.4
Бензин	30.8	26.9	27.0	25.8
Фракция, кипящая выше 200°С	22.7	20.5	15.4	13.3
Кокс	4.6	7.0	10.1	10.9

Для катализатора с неактивной матрицей, обладающего низкими кислотными свойствами, характерен более высокий выход жидких продуктов. С увеличением кислотности матрицы катализаторов наблюдается снижение их выхода и повышение выхода легких олефинов с 24.3 (образец 1, SiO_2) до 27.4 мас. % (образец 7, Al_2O_3 + Al-Si). Рост обусловлен повышением суммарного выхода углеводородов пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракций за счет вторичного крекинга бензина и фракции, кипящей выше 200°С. Вероятнее всего, оксид кремния, из-за своей инертности в

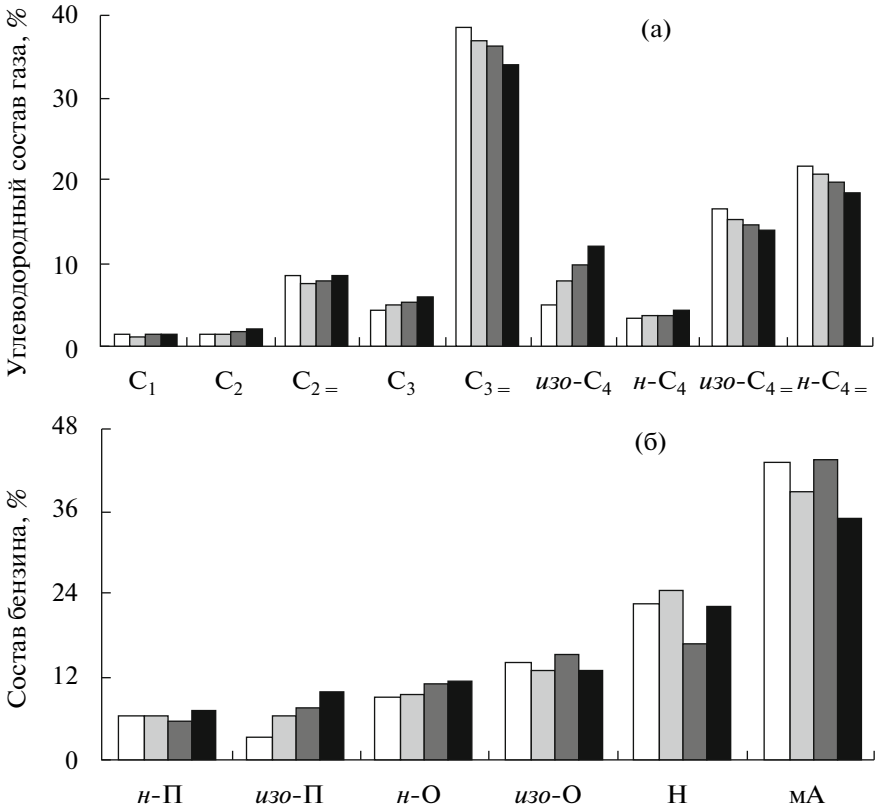

Рис. 4. Распределение углеводородов в углеводородных газах (а) и бензине (б) крекинга подсолнечного масла на катализаторах, различающихся составом матрицы: □ – SiO_2, ■ – ММ + Al-Si, ■ – ММ + Al_2O_3, ■ – Al_2O_3 + Al-Si, где *н*-П, *изо*-П – нормальные и *изо*-парафины; *н*-О, *изо*-О – нормальные и *изо*-олефины; Н – нафтены; мА – моноароматические углеводороды.

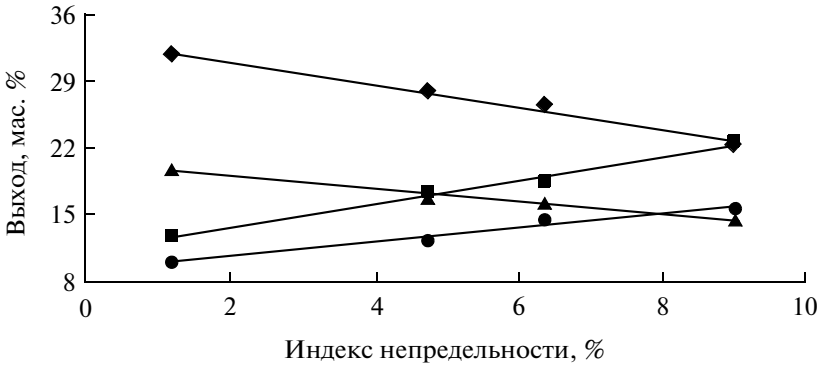

Рис. 5. Выход ароматических, парафиновых и олефиновых углеводородов при каталитическом крекинге различных растительных масел: ● – моноарены, ■ – полиарены, ◆ – парафины, ▲ – олефины.

крекинге, не обеспечивает превращения первичных полупродуктов, образующихся при термическом разложении триглицеридов. Цеолит ZSM-5 из-за конфигурационных особенностей структуры не может осуществить крекинг углеводородов с длиной цепи C_{15}–C_{17} [13]. В тоже время, незначительное изменение выходов продуктов можно объяснить реакцией крекинга непредельных углеводородных заместителей (непосредственно в молекуле триглицерида) на кислотных компонентах матрицы катализатора [9]. Однако, как показано ранее, вклад данных реакций менее значим по сравнению с реакциями термического разложения триглицеридов.

При увеличении кислотных свойств катализаторов не обнаружено значительных изменений состава углеводородной части газообразных продуктов (рис. 4а) и группового состава бензиновой фракции (рис. 4б). Это подтверждает определяющее влияние цеолитного компонента на состав образующихся продуктов в соответствии с изложенным выше направлением превращений триглицеридов растительного масла в условиях каталитического крекинга.

Поскольку превращение триглицеридов происходит преимущественно в результате термического разложения, можно предположить, что наибольшее влияние на состав конечных продуктов крекинга растительного масла оказывает структура углеводородного остатка жирной кислоты. Основываясь на карбокатионном механизме реакций крекинга, в первую очередь, следует учитывать степень непредельности алкильного заместителя. Известно [25], что количество ненасыщенных связей в молекулах жирных кислот, образующих триглицериды, влияет на их химическую активность.

На примере подсолнечного, рапсового, горчичного и кокосового масел исследовано влияние типа масла на состав получаемых продуктов крекинга. Анализ жирнокислотного состава исследуемых триглицеридов (C_{16}–C_{20}), показал их значительное различие по количеству двойных связей (табл. 1). Кокосовое масло содержит более 80 мас. % предельных кислот (C_8–C_{18}). В подсолнечном масле их менее 10 мас. %, а основная часть представлена непредельными олеиновой (C_{18}) и линолевой (C_{18}) кислотами. В рапсовом масле также преобладают непредельные кислоты, преимущественно олеиновая. В горчичном масле, кроме указанных выше, присутствует линоленовая (C_{18}) кислота с тремя двойными углерод–углеродными связями.

Для характеристики непредельности жирных кислот предлагается использовать индекс непредельности – параметр, вычисляемый по формуле: индекс непредельности $= \Sigma\, x_i \cdot (N_{\text{д.с.,i}}/N_{\text{C},i}) \times 100\%$, где x_i – мольная доля i-той жирной кислоты в масле; $N_{\text{д.с.},i}$ – количество двойных связей в i-той кислоте; $N_{\text{C},i}$ – количество атомов углерода в i-той кислоте. Химический смысл индекса непредельности – процентное содержание двойных углерод–углеродных связей, приходящихся на атом углерода в молекулах жирных кислот триглицеридов. Индексы непредельности исследованных растительных масел различаются в 7.5 раз. Наибольший индекс, равный 9.0%, имеет подсолнечное масло, содержащее большее количество непредельных кислот с одной и двумя двойными связями в составе триглицеридов. Для кокосового масла, содержащего наибольшее количество предельных кислот, его значение минимально 1.2%.

Исследовано влияние состава растительных масел на распределение и состав продуктов при их каталитическом крекинге на образце 3, содержащем цеолиты H-Y и H-ZSM-5 в равных количествах. Масла с высоким индексом непредельности (подсолнечное и горчичное) крекируются на бицеолитном катализаторе с преимущественным образованием моно- и полиароматических

углеводородов (рис. 5). Выходы парафиновых и олефиновых углеводородов снижаются. Вероятно, это связано с тем, что при крекинге этих масел, имеющих в своей структуре преимущественно по 2 или 3 двойных углерод–углеродных связи, образующиеся олефины легко вовлекаются в реакции конденсации. Эти результаты согласуются с данными работы [2], где авторы на примере крекинга стеариновой и олеиновой кислот показали, что относительно высокое количество двойных связей в триглицеридах способствовало высокому содержанию ароматических углеводородов в продуктах.

При крекинге кокосового масла с высоким содержанием предельных кислот наблюдается наибольшее значение выхода олефинов C_2–C_4 (23.6 мас. %). Кроме того, с повышением индекса непредельности снижается выход бензиновой фракции с 36.5 (для кокосового масла) до 30.6 мас. % (для подсолнечного масла) с одновременным повышением доли фракции, кипящей выше 200°C. Таким образом, для получения максимального выхода легких олефинов и бензина триглицериды растительного масла должны характеризоваться низким количеством двойных связей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При изучении превращения подсолнечного масла в условиях каталитического крекинга установлено влияние компонентного состава катализатора на распределение целевых продуктов и их групповой состав. Введение цеолита H-ZSM-5 в состав катализатора способствует образованию легких олефинов C_2–C_4. При содержании в катализаторе 40 мас. % цеолита H-ZSM-5 выход пропилена увеличивается в 2.5 раза и достигает 11.8 мас. %. В бутан-бутиленовой фракции уменьшается выход *изо*-бутана и возрастает содержание бутиленов как нормального, так и изомерного строения достигая 6.7 и 5.0 мас. % соответственно. Увеличение содержания цеолита H-ZSM-5 приводит к резкому снижению в бензиновой фракции доли *изо*-парафинов с 49.8 (40 мас. % цеолита H-Y) до 6.5% (40 мас. % цеолита H-ZSM-5). Кроме этого, возрастает содержание *н*-олефинов, *изо*-олефинов, нафтенов и моноциклических ароматических углеводородов. Независимо от состава цеолитного компонента образуется бензин с высокооктановыми характеристиками.

Повышенная кислотность и развитая пористая структура матрицы катализатора обеспечивают протекание первичного крекинга полупродуктов, образующихся при термических превращениях триглицеридов растительного масла, способствуют снижению выхода фракции, кипящей выше 200°C и повышению выхода легких олефинов.

При крекинге растительного масла на бицеолитных катализаторах в результате взаимного влияния цеолитов Y и ZSM-5 наблюдаются достаточно высокие значения выхода как бензиновой фракции, так и олефинов C_2–C_4.

Исследование влияния состава растительных масел на распределение и состав продуктов при их каталитическом крекинге показало, что масла с высоким индексом непредельности крекируются на бицеолитном катализаторе с преимущественным образованием моно- и полиароматических углеводородов; выход парафиновых и олефиновых углеводородов снижается. Установлено, что для максимального получения легких олефинов и бензина при каталитическом крекинге растительного масла, необходимо использовать масла с повышенным содержанием насыщенных жирных кислот.

Авторы выражают благодарность Кудря Е.Н. за выполнение хромато-масс-спектрометрических исследований, Гуляевой Т.И. за исследования методом термопрограммируемой десорбции аммиака и Арбузову А.Б. за выполнение ИК-спектроскопических исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Regulation* (EC) No 715/2007 of the European Parliament and of the Council of 20 June 2007 on type approval of motor vehicles with respect to emissions from light passenger and commercial vehicles (Euro 5 and Euro 6) and on access to vehicle repair and maintenance information.
2. *Dupain X., Costa D.J., Schaverien C.J., Makkee M., Moulijn J.A.* // Applied Catalysis B: Environmental. 2007. V. 72. № 1–2. P. 44.
3. *Tamunaidu P., Bhatia S.* // Bioresource Technology. 2007. V. 98. № 18. P. 3593.
4. *Chew T.L., Bhatia S.* // Bioresource Technology. 2009. V. 100. № 9. P. 2540.
5. *Melero J.A., Clavero M.M., Calleja G., Garcia A., Miravalles R. and Galindo T.* // Energy Fuels. 2010. V. 24. № 1. P. 707.
6. *Twaiq F.A., Mohamed A.R., Bhatia S.* // Microporous and Mesoporous Materials. 2003. V. 64. № 1–3. P. 95.
7. *Ooi Y.-S., Zakaria R., Mohamed A.R., Bhatia S.* // Applied Catalysis A: General. 2004. V. 274. № 1–2. P. 15.
8. *Maher K.D., Bressler D.C.* // Bioresource Technology. 2007. V. 98. № 12. P. 2351.
9. *Twaiq F.A., Zabidi N.A.M., Bhatia S.* // Industrial & Engineering Chemistry Research. 1999. V. 38. № 9. P. 3230.
10. *Benson T.J., Hernandez R., French W.T., Alley E.G., Holmes W.E.* // J. of Molecular Catalysis A: Chemical. 2009. V. 303. № 1–2. P. 117.
11. *Twaiq F.A., Mohamad A.R., Bhatia S.* // Fuel Processing Technology. 2004. V. 85. № 11. P. 1283.
12. *Sang O.Y., Twaiq F.A., Zakaria R., Mohamed A.R., Bhatia S.* // Energy Sources. 2003. V. 25. P. 859.
13. *Липин П.В., Доронин В.П., Гуляева Т.И.* // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 5. С. 372.

14. *Katikaneni S.P.R., Adjaye J.D., Idem R.O., Bakhshi N.N.* // Industrial & Engineering Chemistry Research. 1996. V. 35. № 10. P. 3332.
15. *Immer J.G., Kelly M.J., Lamb H.H.* // Applied Catalysis A: General. 2010. V. 375. № 1. P. 134.
16. *Bernas H., Eränen K., Simakova I., Leino A.-R., Kordás K., Myllyoja J., Mäki-Arvela P., Salmi T., Murzin D.Yu.* // Fuel. 2010. V. 89. № 8. P. 2033.
17. *Stuart B.*, Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications Chippenham: John Wiley & Sons. Ltd. 2004. 224 p.
18. *Passamonti F.J., de la Puente G., Sedran U.* // Catalysis Today. 2008. V. 133–135. P. 314.
19. *Wang G., Xu C., Gao J.* // Fuel Processing Technology. 2008. V. 89. № 9. P. 864.
20. *Siddiqui M.A.B., Aitani A.M., Saeed M.R., Al-Yassir N., Al-Khattaf S.* // Fuel. 2011. V. 90. № 2. P. 459.
21. *Buchanan J.S., Adewuyi Y.G.* // Applied Catalysis A: General. 1996. V. 134. № 2. P. 247.
22. *Zhao X., Roberie T.G.* // Industrial & Engineering Chemistry Research. 1999. V. 38. № 10. P. 3847.
23. *den Hollander M.A., Wissink M., Makkee M., Moulijn J.A.* // Appl. Catalysis A: General. 2002. V. 223. № 1–2. P. 85.
24. *Белая Л.А., Доронин В.П., Сорокина Т.П., Гуляева Т.И.* // Журн. прикл. химии. 2009. Т. 82. № 2. С. 243.
25. *Тютюнников Б. Н.* Химия жиров. М.: Колос. 1992. 448 с.