

УДК 665.658.2; 66.097; 544.47

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРОЦЕССА ГИДРОПЕРЕРАБОТКИ ЖИРНЫХ КИСЛОТ НА ФРАКЦИОННЫЙ И КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ЖИДКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ

© 2024 г. К. С. Ковалевская^{1,*}, О. О. Заикина¹, Р. Г. Кукушкин¹, В. А. Яковлев¹¹Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск, 630090, Россия

*E-mail: shinkevich@catalysis.ru

Поступила в редакцию 04.07.2024

После доработки 23.07.2024

Принята в печать 12.08.2024

Изучено влияние различных параметров процесса гидропереработки растительных липидов, таких как соотношение водорода к смеси жирных кислот (ЖК), массовой скорости подачи сырья (МСПС) и температуры, на компонентный и фракционный состав жидких органических продуктов в условиях превращения на NiMo/ZSM-23 катализаторе. Основные продукты (в зависимости от параметров процесса) — компоненты моторного топлива (линейные и изомеризованные алканы), кислородсодержащие соединения, представляющие интерес для химической промышленности (жирные спирты). Показано, что при $T = 300^\circ\text{C}$, $P = 2.5$ МПа, $\text{H}_2/\text{ЖК} = 2200$ м³/м³ и МСПС = 2.1 ч⁻¹ жидкий органический продукт по составу представляет собой «дизельную» фракцию с соотношением *изо*-алканов к *n*-алканам, равным 8.6 (выход *изо*-алканов 61 мас.%). Увеличение МСПС до 8.4 ч⁻¹ позволяет получить органический продукт, состоящий в основном из О-содержащих соединений (жирных спиртов, сложных эфиров жирных кислот, лактонов) с выходом данных соединений 51 мас.%.

Ключевые слова: гидропереработка растительных липидов; катализатор NiMo/ZSM-23; параметры реакции

DOI: 10.56304/S2414215824020023; EDN: FFIFCC

Растительные масла [1], липиды микроводорослей [2], отработанные кулинарные жиры [3, 4], soapstock [5] не могут быть непосредственно использованы в качестве топлива для современных двигателей внутреннего сгорания из-за высокого содержания кислорода в их составе, низкой теплотворной способности и высокой вязкости [6]. Однако гидропереработка данных видов растительных липидов позволяет получать жидкие продукты, сходные по своим характеристикам с дизельным [7] и авиационным топливами [8].

В настоящее время существует несколько поколений биотоплив, различающихся по типу используемого растительного сырья [9]. Первым поколением биотоплив являются метиловые эфиры жирных кислот (МЭЖК), получаемые путем переэтерификации растительных масел или животных жиров в присутствии катализаторов [1]. Второе поколение биотоплив — линейные углеводороды (УВ), получаемые из пищевых и непищевых растительных масел [9]. Несмотря на коммерческий успех биотоплив пер-

вого поколения, они содержат большое количество кислородсодержащих соединений и, как следствие, обладают более низкой теплотворной способностью, низкой термоокислительной стабильностью, более высокой вязкостью и относительно низкими эксплуатационными характеристиками при низких температурах по сравнению с дизельным топливом, получаемым из нефтяного сырья [1]. Для получения биотоплив второго поколения с характеристиками, аналогичными используемым в настоящее время дизельным и авиационным топливам, требуется дополнительная стадия деоксигенации (ДО) для снижения высокого соотношения О/С и преодоления типичных недостатков биотоплив первого поколения [10]. Существующие требования к авиационному топливу предполагают наличие в его составе разветвленных алканов с длиной цепи 10–15 атомов углерода, а также циклоалканов и ароматических соединений (до 25%) [11]. Следовательно, нормальные алканы, образующиеся в результате деоксигенации, впоследствии должны быть подвергнуты гидро-

изомеризации (ГИ) и гидрокрекингу для получения более легких и разветвленных алканов [8]. Этот этап позволяет улучшить эксплуатационные характеристики как авиационного, так и дизельного топлива за счет снижения температуры застывания, а также увеличения цетанового числа в случае дизельных топлив [12].

Таким образом, производство биотоплив второго поколения, аналогичных по своим характеристикам традиционным моторным топливам, возможно с помощью двухступенчатых технологий, включающих стадии деоксигенации и гидроизомеризации. Технологии двухступенчатого процесса производства биотоплив разработаны UOP (США), Neste Corporation (Финляндия), Axens (Франция), Conoco Phillips (США), Petrobras (Бразилия), Haldor Topsøe (Дания), UPM Biofuels (Финляндия) [13, 14]. Согласно принципам «зеленой химии», количество технологических стадий стоит сократить для повышения энергоэффективности технологии [8]. В связи с этим для гидрообработки растительных масел целесообразно совмещать две стадии — деоксигенацию и гидроизомеризацию — в одном каталитическом процессе ДО + ГИ. Так, в 2021 г. компания UOP представила свой одноступенчатый вариант процесса [15].

В настоящее время для процесса ДО + ГИ активно исследуются никель-молибденовые катализаторы [16–21]. Для регулирования компонентного и фракционного состава продуктов, получаемых в результате гидропереработки растительных липидов, варьируют такие параметры процесса, как температура [22–24], соотношение водорода к исходному сырью [23, 25], давление [25–27] и МСПС [23, 25, 28]. Однако информации о промышленном внедрении одноступенчатой каталитической технологии переработки растительных масел и жиров в России нет.

Поскольку разработка активного катализатора для гидроочистки растительных масел и жиров является актуальной задачей, целью работы было определение влияния условий процесса гидроочистки модельного исходного сырья (смеси жирных кислот) на выход и свойства (компонентный и фракционный состав) продуктов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. В качестве носителя использовали цеолит ZSM-23 в H^+ форме ($S_{БЭТ} = 201 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{микро}} = 0.06 \text{ см}^3/\text{г}$, $n(\text{NH}_3) = 955 \text{ мкмоль/г}$, $\text{Na}_2\text{O} < 0.05 \text{ мас.}\%$) с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 48$ (Zeolyst International, США). Нитрат никеля(II) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ («ч.») (Реахим, Россия) и парамолибдат аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ («ч.») (Ла-

верна, Россия) были использованы в качестве предшественников металлов. В качестве комплексообразователя использовали 25%-й раствор аммиака (база № 1 Химреактивов, Россия).

В качестве модельного сырья в процессе ДО + ГИ использовали техническую олеиновую кислоту (Реахим, Россия) (далее — смесь ЖК), в состав которой входят пальмитиновая (5.1 мол.%), стеариновая (3.1 мол.%), олеиновая (59.2 мол.%), линолевая (30.4 мол.%), линоленовая (1.7 мол.%) и арахидоновая (0.5 мол.%) кислоты.

Приготовление катализатора. Катализатор Ni-Mo/ZSM-23 (Ni — 5 мас.% и Mo — 5.3 мас.% по АЭС-ИСП, $S_{БЭТ} = 87 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{микро}} = 0.01 \text{ см}^3/\text{г}$, $n(\text{NH}_3) = 786 \text{ мкмоль/г}$) был приготовлен методом пропитки по влагоемкости из совместного аммиачного Ni-Mo-пропиточного раствора с pH 11. Далее катализатор сушили при 120°C в течение часа и прокаливали при 550°C в течение 2 ч. Перед экспериментами образец восстанавливали *in situ* в потоке водорода (500 мл/мин) в течение часа при температуре 550°C при атмосферном давлении.

Каталитические эксперименты. Каталитические эксперименты проводили в проточном реакторе в токе водорода. Загрузка катализатора составила 1 г (фракция 0.25–0.5 мм). Для равномерного теплообмена навеску катализатора смешивали с кварцем 3.8 г (0.63–1.0 мм). Давление во всех экспериментах составляло 2.5 МПа. Код экспериментов и изменяемые параметры процесса представлены в табл. 1.

Таблица 1. Коды экспериментов и варьируемые параметры процесса гидропереработки смеси ЖК

Код	$T, ^\circ\text{C}$	МСПС*, ч ⁻¹	H ₂ /ЖК, м ³ /м ³
Варьирование соотношения H ₂ /ЖК			
H ₂ -2200	300	8.4	2200
H ₂ -3140			3140
H ₂ -4400			4400
Варьирование скорости подачи сырья при H ₂ /ЖК = 2200 м ³ /м ³			
МСПС-2.1	300	2.1	2200
МСПС-4.2		4.2	
МСПС-8.4		8.4	
Варьирование температуры			
T-270	270	2.1	2200
T-300	300		
T-330	330		
T-360	360		

* МСПС — массовая скорость подачи сырья.

Анализ жидких органических продуктов.

Фракционный состав жидких продуктов гидропереработки смеси ЖК определяли методом имитированной дистилляции (Sim-Dist) аналогично работе [29]. Согласно ГОСТ 32513-2013, ASTM D910 (моторные топлива, неэтилированный бензин, авиационный бензин), ГОСТ 10227-86, ASTM D7223 (реактивные топлива, авиационное турбинное топливо), ГОСТ 305-82, ASTM D975 (дизельное топливо) и литературным данным [18, 19] фракции были разделены на следующие температурные диапазоны: до 140°C — «бензин», 140–240°C — «реактивное топливо», 240–350°C — «дизельное топливо», 350–500°C — «вакуумный газойль» и более 500°C — «гудрон».

Групповой состав жидких продуктов гидропереработки смеси ЖК изучали методом двумерной газовой хроматографии (ГХ × ГХ) аналогично работе [29]. По длине цепи линейные и изоалканы, а также алкены были разделены на следующие группы — C₅–C₈, C₉–C₁₄ и C₁₅–C₁₈ [22, 30, 31].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Варьирование соотношения водорода к исходному сырью. На рис. 1 показан фракционный состав исходной смеси ЖК и жидких органических продуктов, полученных после 10 ч гидропереработки смеси при $T = 300^\circ\text{C}$, $P = 2.5$ МПа, МСПС = 8.4 ч⁻¹ и различном соотношении H₂/ЖК. Необходимо отметить, что проведение процесса при высоком значении МСПС = 8.4 ч⁻¹ позволяет корректно сравнивать активность катализатора при различных условиях.

По мере увеличения соотношения H₂/ЖК наблюдается увеличение массовых долей фракций «бензина», «реактивного топлива» и «дизеля». При этом значительно снижаются доли фракций «вакуумного газойля» и «гудрона». Таким образом можно отметить более глубокое превращение исходного сырья при увеличении соотношения H₂/ЖК с 2200 до 4400 м³/м³. Также при увеличении соотношения H₂/ЖК происходит заметное снижение массовой доли побочных кислородсодержащих соединений в получаемых продуктах — эфиров жирных кислот и лактонов (табл. 2). Эфиры жирных кислот (C₂₀–C₄₅) получаются в результате взаимодействия исходных жирных кислот с жирными спиртами (C₉–C₃₅), образующимися в ходе частичной деоксигенации жирных кислот [20] (рис. 4). Лактоны (C₈–C₃₅) являются внутренними циклическими сложными эфирами и могут образовываться из жирных кислот при недостаточно деоксигенирующей способности катализаторов [32] (рис. 4). Таким образом основной вклад в высокое содержание высококипящих фракций в экспериментах может быть связан с большим содержанием лактонов и эфиров жирных кислот в продуктах (табл. 2). Увеличение количества фракций «бензина», «реактивного топлива» и «дизеля» по мере повышения соотношения H₂/ЖК, по-видимому, связано с уменьшением количества кислородсодержащих соединений, а также увеличением количества изо-алканов с различной длиной цепи, которые имеют более низкую температуру кипения, чем линейные алканы [6, 33].

Для процессов переработки растительных масел и жирных кислот соотношение водорода к сырью обычно составляет 1500–2500 м³/м³ (при температу-

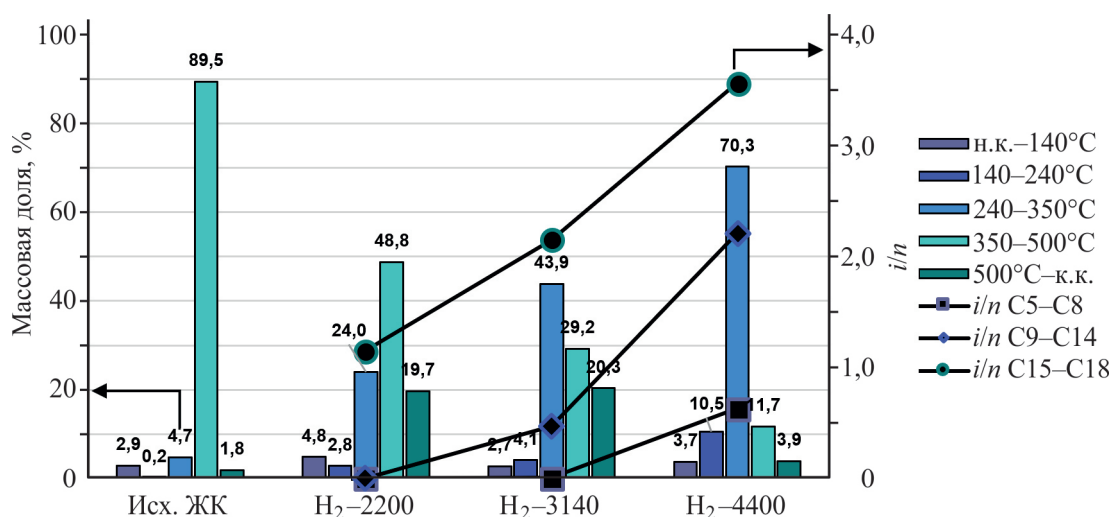


Рис. 1. Фракционный состав, согласно данным Sim-Dist, и массовое соотношение *изо*-алканов к линейным алканам, согласно данным ГХ × ГХ, в экспериментах с варьированием H₂/ЖК.

$T = 300^\circ\text{C}$, $P = 2.5$ МПа, МСПС = 8.4 ч⁻¹; н.к. — начало кипения, к.к. — конец кипения.

Таблица 2. Состав жидкой органической фазы за 10-й последний час процесса, согласно данным двумерной газовой хроматографии ($T = 300^\circ\text{C}$, $P = 2.5$ МПа, МСПС = 8.4 ч^{-1})

Эксперимент	H ₂ -2200	H ₂ -3140	H ₂ -4400
Соединение	мас. %		
C ₆ –C ₁₅ ЖК	1.0	0.7	0.4
C ₁₀ –C ₂₅ циклоалканы	3.0	6.7	1.0
C ₈ –C ₃₅ лактоны	23.1	17.4	0.7
C ₂₀ –C ₄₅ эфиры жирных кислот	19.0	23.8	0.6
C ₉ –C ₃₅ спирты	9.4	7.4	0.4
C ₁₆ –C ₂₀ исходные ЖК	35.9	13.2	1.6
C ₅ –C ₈ <i>n</i> -алканы	0.0	4.2	0.6
C ₅ –C ₈ <i>изо</i> -алканы	0.1	0.0	0.4
C ₅ –C ₈ алкены	0.6	0.3	0.8
<i>i/n</i> C ₅ –C ₈	0.0	0.0	0.6
C ₉ –C ₁₄ <i>n</i> -алканы	0.0	0.3	1.3
C ₉ –C ₁₄ <i>изо</i> -алканы	0.1	0.3	2.8
C ₉ –C ₁₄ алкены	1.8	0.1	7.5
<i>i/n</i> C ₉ –C ₁₄	0.0	0.5	2.2
C ₁₅ –C ₁₈ <i>n</i> -алканы	0.4	2.0	14.6
C ₁₅ –C ₁₈ <i>изо</i> -алканы	0.4	4.2	52.2
C ₁₅ –C ₁₈ алкены	5.1	17.4	15.2
<i>i/n</i> C ₁₅ –C ₁₈	1.2	2.2	3.6
О-содержащие соединения	88.7	62.4	3.7
Органическая фаза	93.5	88.4	76.4

рах $320\text{--}450^\circ\text{C}$) [19, 34–36]. Поэтому для проведения дальнейших исследований было выбрано соотношение H₂/ЖК равное $2200 \text{ м}^3/\text{м}^3$. Используемое в работе модельное сырье (смесь жирных кислот) близко по температуре кипения к фракции «вакуумного газойля» ($360\text{--}500^\circ\text{C}$) [37]. На российских нефтеперерабатывающих заводах гидроочистку вакуумного газойля проводят при объемной скорости подачи сырья до 1.5 ч^{-1} [38], что в случае смеси ЖК и исследуемого катализатора соответствует МСПС = 3.4 ч^{-1} . Поэтому необходимо снижать значение массовой скорости подачи сырья до приемлемых значений с целью увеличения межрегенерационного периода работы катализатора.

Вариация скорости подачи сырья. Следующим варьируемым параметром стала массовая скорость подачи сырья. На рис. 2 представлен фракционный состав исходной смеси жирных кислот и жидких

органических продуктов, полученных на десятом часу проведения гидропереработки смеси ЖК при $T = 300^\circ\text{C}$, $P = 2.5$ МПа, H₂/ЖК = $2200 \text{ м}^3/\text{м}^3$ и различной массовой скорости подачи сырья.

По мере уменьшения массовой скорости подачи сырья существенно увеличивается количество светлых фракций «бензина», «реактивного топлива» и «дизеля». Также наблюдается снижение количества фракций «вакуумного газойля» и «гудрона». Основную долю в жидком продукте представляет фракция «дизеля». Таким образом, снижение массовой скорости подачи сырья способствует более глубокому протеканию процесса гидропереработки смеси ЖК. На это также указывает существенное снижение количества кислородсодержащих соединений в продуктах (табл. 3). Компонентный состав получаемых продуктов изменяется по мере снижения массовой скорости подачи сырья — существенно возрастает количество *изо*-алканов с различной длиной цепи, а также наблюдается увеличение количества циклоалканов (C₁₀–C₂₅). Соотношение *изо*-алканов к нормальным алканам растет по всем группам (C₅–C₈, C₉–C₁₄, C₁₅–C₁₈) по мере уменьшения массовой скорости подачи сырья. Таким образом, при $T = 300^\circ\text{C}$, $P = 2.5$ МПа, H₂/ЖК = $2200 \text{ м}^3/\text{м}^3$ и уменьшении массовой скорости подачи сырья с 8.4 до 2.1 ч^{-1} , содержание кислородсодержащих соединений снижается с 88 до 3–7 мас.%. Стоит отметить, что при МСПС = 2.1 ч^{-1} массовый выход жидкого органического продукта несколько меньше, чем при МСПС = 4.2 ч^{-1} , что указывает на протекание побочной реакции гидрокрекинга. Однако несмотря на это, для проведения дальнейших исследований было выбрано МСПС = 2.1 ч^{-1} , поскольку при таких условиях проведения процесса наблюдается наибольшее соотношение *изо*-алканов к нормальным алканам во всех группах углеводородов (табл. 3).

Вариация температуры. Следующий варьируемый параметр — температура проведения процесса. На рис. 3 представлен фракционный состав исходной смеси ЖК и жидких органических продуктов, полученных на десятом часу проведения гидропереработки смеси ЖК при $P = 2.5$ МПа, H₂/ЖК = $2200 \text{ м}^3/\text{м}^3$, МСПС = 2.1 ч^{-1} и различной температуре.

По мере увеличения температуры процесса наблюдается увеличение массовых долей фракций «бензина», «реактивного топлива» и снижение долей фракций «дизеля», «вакуумного газойля» и «гудрона». Основную долю в жидком продукте представляет фракция «дизеля». Таким образом, увеличение температуры способствует более глубокому протеканию процесса гидропереработки смеси ЖК. Однако увеличение температуры приводит к

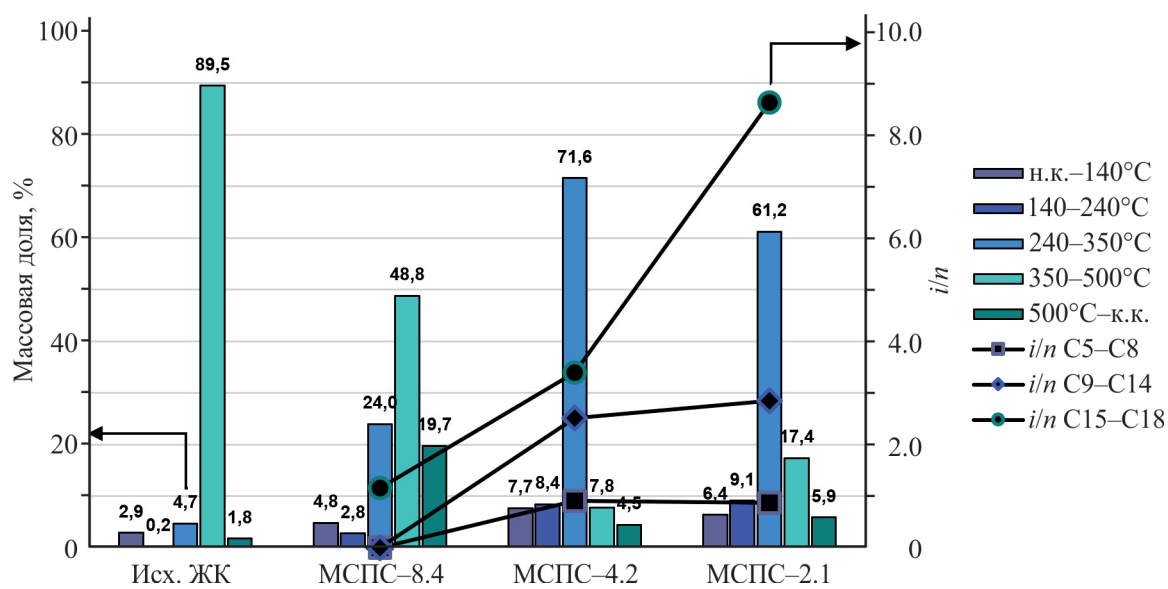


Рис. 2. Фракционный состав, согласно данным Sim-Dist, и массовое соотношение *изо*-алканов к линейным алканам, согласно данным ГХ × ГХ, в экспериментах с варьированием МСПС.
 $T = 300^{\circ}\text{C}$, $P = 2.5\text{ МПа}$, $\text{H}_2/\text{ЖК} = 2200\text{ м}^3/\text{м}^3$. н.к. – начало кипения, к.к. – конец кипения.

Таблица 3. Состав жидкой органической фазы на 10-м (последнем) часу процесса, согласно данным двумерной газовой хроматографии ($T = 300^{\circ}\text{C}$, $P = 2.5\text{ МПа}$, $\text{H}_2/\text{ЖК} = 2200\text{ м}^3/\text{м}^3$)

Эксперимент	МСПС-8.4	МСПС-4.2	МСПС-2.1
Соединение	мас. %		
C ₆ –C ₁₅ ЖК	1.0	0.2	0.5
C ₁₀ –C ₂₅ циклоалканы	3.0	3.8	23.1
C ₈ –C ₃₅ лактоны	23.1	0.7	1.4
C ₂₀ –C ₄₅ эфиры жирных кислот	19.0	0.5	1.4
C ₉ –C ₃₅ спирты	9.4	0.1	0.4
C ₁₆ –C ₂₀ исходные ЖК	35.9	1.8	3.2
C ₅ –C ₈ <i>n</i> -алканы	0.0	3.0	0.7
C ₅ –C ₈ <i>изо</i> -алканы	0.1	2.8	0.6
C ₅ –C ₈ алкены	0.6	1.3	0.0
<i>i/n</i> C ₅ –C ₈	0.0	0.9	0.9
C ₉ –C ₁₄ <i>n</i> -алканы	0.0	2.2	1.6
C ₉ –C ₁₄ <i>изо</i> -алканы	0.1	5.6	4.6
C ₉ –C ₁₄ алкены	1.8	2.0	0.3
<i>i/n</i> C ₉ –C ₁₄	0.0	2.5	2.8
C ₁₅ –C ₁₈ <i>n</i> -алканы	0.4	16.0	6.5
C ₁₅ –C ₁₈ <i>изо</i> -алканы	0.4	54.3	55.7
C ₁₅ –C ₁₈ алкены	5.1	5.7	0.0
<i>i/n</i> C ₁₅ –C ₁₈	1.2	3.4	8.6
О-содержащие соединения	88.4	3.3	7.0
Органическая фаза	93.5	75.2	67.4

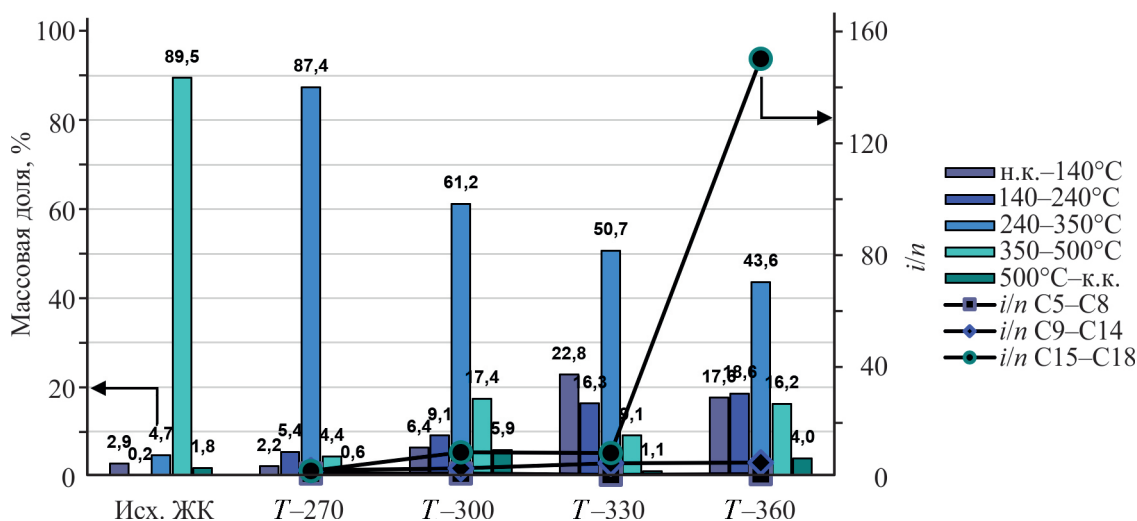


Рис. 3 - Фракционный состав, согласно данным Sim-Dist, и массовое соотношение *изо*-алканов к линейным алканам, согласно данным ГХ × ГХ, в экспериментах с варьированием температуры.
 $P = 2.5 \text{ МПа}$, МСПС = 2.1 ч^{-1} , $\text{H}_2/\text{ЖК} = 2200 \text{ м}^3/\text{м}^3$. н.к. — начало кипения, к.к. — конец кипения.

увеличению массовой доли кислородсодержащих соединений. Это может быть связано с тем, что более легкие углеводороды подвергаются процессу гидрокрекинга и превращаются в $\text{C}_1\text{--C}_4$ углеводороды (УВ), находящиеся в газовой фазе. В жидком же продукте в основном остаются более тяжелые соединения (табл. 4). Распределение УВ по длине цепи также указывает на протекание побочного процесса гидрокрекинга — при температурах 270 и 300°C основную долю представляют УВ $\text{C}_{15}\text{--C}_{18}$, при температурах 330 и 360°C существенно увеличивается доля УВ $\text{C}_5\text{--C}_8$ и $\text{C}_9\text{--C}_{14}$ и снижается доля УВ $\text{C}_{15}\text{--C}_{18}$, в том числе и *изо*-алканов. Доля $\text{C}_5\text{--C}_8$ и $\text{C}_9\text{--C}_{14}$ *изо*-алканов сначала увеличивается (при увеличении температуры до 330°C), а затем снижается. Снижение доли *изо*-алканов при температуре 360°C также связано с протеканием процесса гидрокрекинга, при котором более легкие *изо*-алканы превращаются в УВ $\text{C}_1\text{--C}_4$. Соотношение *изо*-алканов к нормальным алканам растет в группах УВ $\text{C}_9\text{--C}_{14}$ и $\text{C}_{15}\text{--C}_{18}$ и практически не меняется в группе $\text{C}_5\text{--C}_8$ УВ. Также стоит отметить увеличение доли алкенов с различной длиной цепи по мере увеличения температуры проведения процесса. Данное явление может быть связано с тем, что равновесие процесса гидрирование/дегидрирование при увеличении температуры смещается в сторону дегидрирования [39].

Теоретический выход жидкой органической фазы составляет 87.5 мас.%. По мере увеличения температуры массовый выход жидкой органической фазы снижается (табл. 4), что также связано с побочным процессом гидрокрекинга. При температурах 330 и

Таблица 4. Состав жидкой органической фазы на 10-м (последнем) часу процесса, согласно данным двумерной газовой хроматографии ($P = 2.5 \text{ МПа}$, МСПС = 2.1 ч^{-1} , $\text{H}_2/\text{ЖК} = 2200 \text{ м}^3/\text{м}^3$)

Эксперимент	T-270	T-300	T-330	T-360
Соединение	мас%			
$\text{C}_6\text{--C}_{15}$ ЖК	0.1	0.5	3.0	8.6
$\text{C}_{10}\text{--C}_{25}$ циклоалканы	2.9	23.1	11.4	7.1
$\text{C}_8\text{--C}_{35}$ лактоны	0.1	1.4	1.5	12.3
$\text{C}_{20}\text{--C}_{45}$ эфиры жирных кислот	0.3	1.4	1.0	3.3
$\text{C}_9\text{--C}_{35}$ спирты	0.0	0.4	1.3	4.9
$\text{C}_{16}\text{--C}_{20}$ исходные ЖК	0.8	3.2	3.5	6.0
$\text{C}_5\text{--C}_8$ н-алканы	0.4	0.7	7.8	1.8
$\text{C}_5\text{--C}_8$ <i>изо</i> -алканы	0.4	0.6	4.7	1.1
$\text{C}_5\text{--C}_8$ алкены	0.0	0.0	8.4	10.4
<i>i/n</i> $\text{C}_5\text{--C}_8$	1.0	0.9	0.6	0.6
$\text{C}_9\text{--C}_{14}$ н-алканы	1.6	1.6	1.7	0.5
$\text{C}_9\text{--C}_{14}$ <i>изо</i> -алканы	3.4	4.6	7.7	2.5
$\text{C}_9\text{--C}_{14}$ алкены	0.4	0.3	7.8	10.2
<i>i/n</i> $\text{C}_9\text{--C}_{14}$	2.1	2.8	4.5	4.9
$\text{C}_{15}\text{--C}_{18}$ н-алканы	32.1	6.5	4.3	0.2
$\text{C}_{15}\text{--C}_{18}$ <i>изо</i> -алканы	57.5	55.7	35.7	25.0
$\text{C}_{15}\text{--C}_{18}$ алкены	0.0	0.0	0.2	6.0
<i>i/n</i> $\text{C}_{15}\text{--C}_{18}$	1.8	8.6	8.3	150.0
О-содержащие соединения	1.3	7.0	10.3	35.1
Органическая фаза	77.6	67.4	41.5	38.1

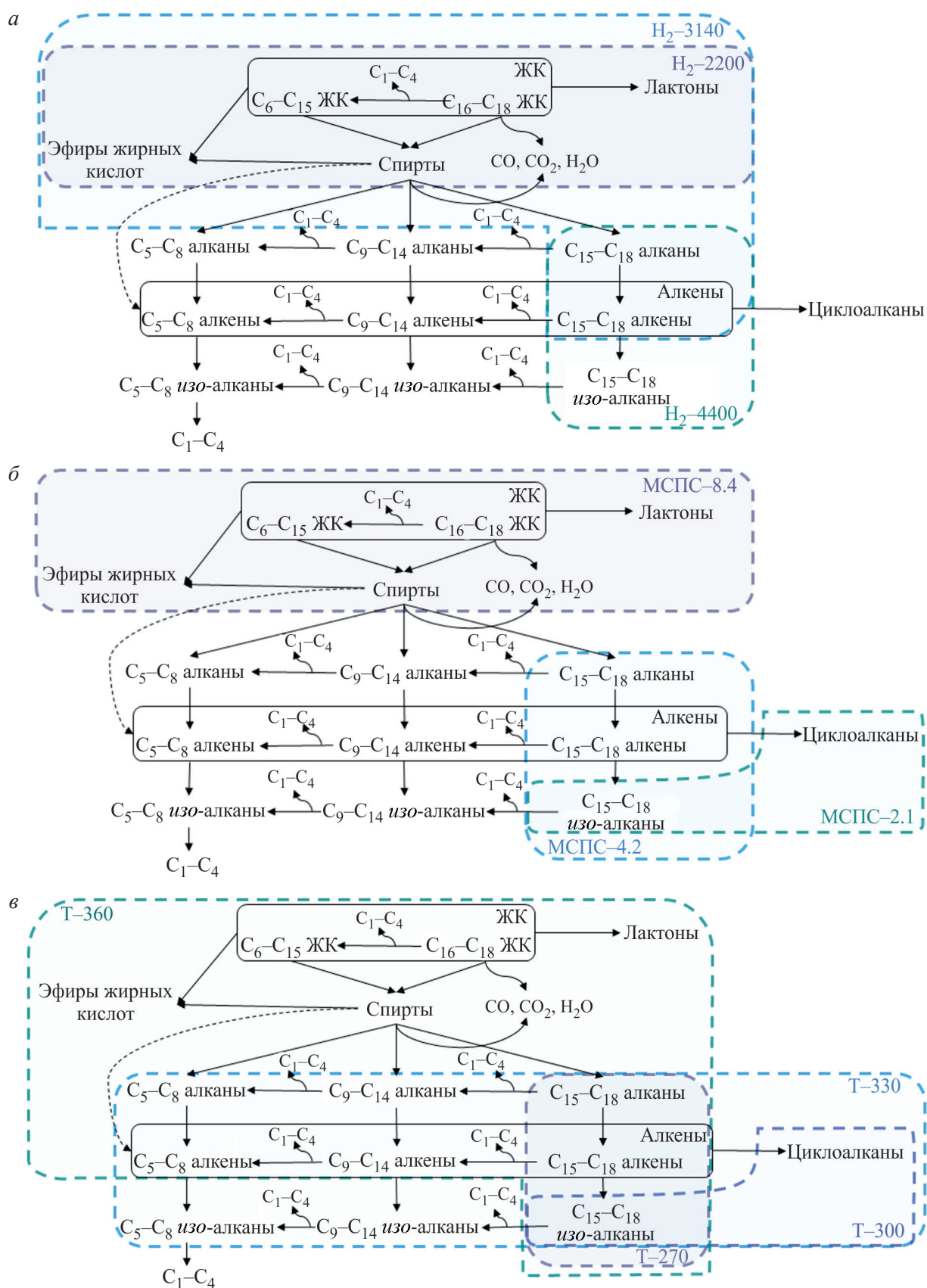


Рис. 4. Схема процесса гидропереработки жирных кислот с получением *изо*-алканов: *а* — $T = 300^\circ C$, $P = 2.5$ МПа, МСПС = 8.4 ч^{-1} с варьированием $H_2/\text{ЖК}$; *б* — $T = 300^\circ C$, $P = 2.5$ МПа, $H_2/\text{ЖК} = 2200 \text{ м}^3/\text{м}^3$ с варьированием МСПС; *в* — $P = 2.5$ МПа, МСПС = 2.1 ч^{-1} , $H_2/\text{ЖК} = 2200 \text{ м}^3/\text{м}^3$ с варьированием температуры.

360°C выход жидкой органической фазы составляет меньше 50%. Таким образом, при $P = 2.5$ МПа, $H_2/ЖК = 2200$ м³/м³, МСПС = 2.1 ч⁻¹ при температуре 270 и 300°C достигается практически полное превращение кислородсодержащих соединений, а также наблюдается высокий выход жидкой органической фазы, представляющей собой фракцию «дизеля». Остановиться стоит на температуре 300°C, поскольку при таких условиях протекания процесса соотношение изоалканов к нормальным алканам выше, чем при температуре 270°C. Материальный баланс для наиболее подходящих условий процесса получения дизельного топлива с соотношением *изо*- и нормальных алканов, равным 8.6 ($P = 2.5$ МПа, $H_2/ЖК = 2200$ м³/м³, МСПС = 2.1 ч⁻¹ и $T = 300^\circ\text{C}$), приведен в табл. 5.

Согласно полученным данным компонентного состава жидких органических продуктов можно предложить следующую схему реализации процесса гидропереработки смеси ЖК в проточном реакторе и распределение продуктов в зависимости от параметров проведения процесса (рис. 4). Приведенная схема отражает глубину протекания процесса в зависимости от выбранных условий и может служить ориентиром при выборе параметров протекания процесса с целью получения целевых фракций. Основные продукты гидропереработки смеси ЖК в проточном реакторе являются УВ — линейные и *изо*-алканы, алкены и циклоалканы, а также кислородсодержащие соединения — более короткие жирные кислоты, лактоны, сложные эфиры жирных кислот и спирты.

Таблица 5. Материальный баланс на 10-м (последнем) часу процесса при $P = 2.5$ МПа, $H_2/ЖК = 2200$ м³/м³, МСПС = 2.1 ч⁻¹ и $T = 300^\circ\text{C}$

Компонент	Выход, мас. %
Жидкий органический продукт:	67.4
«Бензин»	4.3
«Реактивное топливо»	6.1
«Дизель»	41.2
«Вакуумный газойль»	11.7
«Гудрон»	4.0
Вода	13.0
Газовая фаза	16.4
Метан	0.4
Этан	0.9
Пропан	2.9
Бутан	12.2
Массовый баланс	96.7

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе была показана зависимость фракционного и компонентного состава получаемых жидких органических продуктов от параметров (температуры, соотношения $H_2/ЖК$ и массовой скорости подачи сырья) процесса гидропереработки смеси жирных кислот в проточном реакторе на NiMo/ZSM-23 катализаторе. Показано, что изменение этих параметров оказывает существенное воздействие на выход и состав жидких органических продуктов. Найдено, что при высоких значениях МСПС (8.4 ч⁻¹) и $T = 300^\circ\text{C}$ и $P = 2.5$ МПа возможно образование жирных спиртов и сложных эфиров жирных кислот $C_{20}-C_{45}$, а также лактонов C_8-C_{35} . Увеличение соотношения $H_2/ЖК$ способствует более глубокому протеканию процесса и росту соотношения количеств *изо*-алканов к нормальным алканам. Проведение же процесса при $H_2/ЖК = 4400$ м³/м³, $T = 300^\circ\text{C}$, $P = 2.5$ МПа и МСПС = 8.4 ч⁻¹ приводит к образованию в основном дизельной фракции с соотношением *изо*-алканов к нормальным алканам, равным 3.6. Использование меньшей скорости подачи сырья, равной 2.1 ч⁻¹, при $T = 300^\circ\text{C}$, $P = 2.5$ МПа и $H_2/ЖК = 2200$ м³/м³ приводит к образованию в основном дизельной фракции с соотношением *изо*-алканов к нормальным алканам, равным 8.6. Повышение температуры процесса приводит к снижению выхода жидкой органической фазы, увеличению количества УВ C_5-C_8 и C_9-C_{14} и росту соотношения *изо*-алканов к нормальным алканам. Оптимальные условия гидропереработки смеси ЖК для получения дизельной фракции с высоким выходом *изо*-алканов следующие: $T = 300^\circ\text{C}$, $P = 2.5$ МПа, $H_2/ЖК = 2200$ м³/м³ и МСПС = 2.1 ч⁻¹.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FWUR-2024-0043).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ковалевская Ксения Сергеевна, м.н.с.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3558-4918>
Заикина Олеся Олеговна, н.с., к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0009-0002-6626-5629>

Кукушкин Роман Геннадьевич, с.н.с., к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8124-352X>

Яковлев Вадим Анатольевич, д.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5015-3521>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li X., Luo X., Jin Y., Li J., Zhang H., Zhang A., Xie J. Heterogeneous sulfur-free hydrodeoxygenation catalysts for selectively upgrading the renewable bio-oils to second generation biofuels // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018. V. 82. P. 3762–3797. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.10.091>
2. Hwa K.L.J., Yang G.Y., Chyuan O.H., Fye L.B., Hsin C.W., Tung C.C., Chuan L.T., Jaromir K.J. Utilization of microalgae for bio-jet fuel production in the aviation sector: Challenges and perspective // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2021. V. 149. P. 111396. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111396>
3. Khodadadi M.R., Malpartida I., Tsang C.W., Lin C.S.K., Len C. Recent advances on the catalytic conversion of waste cooking oil // *Molecular Catalysis*. 2020. V. 494. P. 111128. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.111128>
4. Goh B.H.H., Chong C.T., Ge Y., Ong H.C., Ng J.-H., Tian B., Ashokkumar V., Lim S., Seljak T., Józsa V. Progress in utilisation of waste cooking oil for sustainable biodiesel and biojet fuel production // *Energy Convers Manag*. 2020. V. 223. P. 113296. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113296>
5. Malins K. Production of renewable hydrocarbons from vegetable oil refining by-product/waste soapstock over selective sulfur-free high metal loading $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ supported Ni catalyst via hydrotreatment // *J. Clean Prod*. 2021. V. 283. P. 125306. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125306>
6. Yeletsky P.M., Kukushkin R.G., Yakovlev V.A., Chen B.H. Recent advances in one-stage conversion of lipid-based biomass-derived oils into fuel components — aromatics and isomerized alkanes // *Fuel*. 2020. V. 278. P. 118255. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118255>
7. Alkhoori S., Khaleel M., Vega L.F., Polychronopoulou K. Deoxygenation of vegetable oils and fatty acids: How can we steer the reaction selectivity towards diesel range hydrocarbons? // *J. of Industrial and Engineering Chemistry*. 2023. V. 127. P. 36–61. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2023.07.031>
8. Song M., Zhang X., Chen Y., Zhang Q., Chen L., Liu J., Ma L. Hydroprocessing of lipids: An effective production process for sustainable aviation fuel // *Energy*. 2023. V. 283. P. 129107. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2023.129107>
9. Hongloi N., Prapainainar P., Prapainainar C. Review of green diesel production from fatty acid deoxygenation over Ni-based catalysts // *Molecular Catalysis*. 2021. V. 523. P. 111696. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111696>
10. Zhou Y., Remón J., Jiang Z., Matharu A.S., Hu C. Tuning the selectivity of natural oils and fatty acids/esters deoxygenation to biofuels and fatty alcohols: A review // *Green Energy and Environment*. 2023. V. 8. P. 722–743. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2022.03.001>
11. Nakagawa Y., Tamura M., Tomishige K. Recent development of production technology of diesel- and jet-fuel-range hydrocarbons from inedible biomass // *Fuel Processing Technology*. 2019. V. 193. P. 404–422. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.05.028>
12. Misra P., Alvarez-Majmutov A., Chen J. Isomerization catalysts and technologies for biorefining: Opportunities for producing sustainable aviation fuels // *Fuel*. 2023. V. 351. P. 128994. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128994>
13. Perez-Cisneros E.S., Sales-Cruz M., Lobo-Oehmichen R., Viveros-García T. A reactive distillation process for co-hydrotreating of non-edible vegetable oils and petrodiesel blends to produce green diesel fuel // *Comput. Chem. Eng*. 2017. V. 105. P. 105–122. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2017.01.018>
14. Baldiraghi F., Stanislaw M.D., Faraci G., Perego C., Marker T., Gosling C., Kokayeff P., Kalnes T., Marinangeli R. Ecofining: New process for green diesel production from vegetable oil // *Sustainable Industrial Chemistry*, Ch. 8, Wiley-VCH. 2009. P. 427–38. <https://doi.org/10.1002/9783527629114.ch8>
15. Honeywell UOP. Advances in Ecofining™ technology provide a cost-efficient, fast-to-market path to renewable diesel and jet fuels. 2021.
16. Shinkevich K.S., Kukushkin R.G., Bulavchenko O.A., Zaikina O.O., Alekseeva M.V., Ruvinskiy P.S., Yakovlev V.A. Influence of the support on activity and stability of Ni and Ni-Mo catalysts in the hydroprocessing of fatty acids into motor fuels components // *Appl. Catal. A Gen*. 2022. V. 644. P. 118801. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2022.118801>
17. Chen N., Gong S., Qian E. W. Effect of reduction temperature of NiMoO_{3-x} /SAPO-11 on its catalytic activity in hydrodeoxygenation of methyl laurate // *Appl. Catal. B*. 2015. V. 174–175. P. 253–263. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.03.011>
18. Verma V., Mishra A., Anand M., Farooqui S.A., Sinha A.K. Catalytic hydroprocessing of waste cooking oil for the production of drop-in aviation fuel and optimization for improving jet biofuel quality in a fixed bed reactor // *Fuel*. 2023. V. 333. P. 126348. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126348>
19. Verma D., Rana B.S., Kumar R., Sibi M.G., Sinha A.K. Diesel and aviation kerosene with desired aromatics from hydroprocessing of jatropha oil over hydrogenation catalysts supported on hierarchical mesoporous SAPO-11 // *Appl. Catal. A Gen*. 2015. V. 490. P. 108–116. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.11.007>
20. Kordouli E., Sygellou L., Kordulis C., Bourikas K., Lycourghiotis A. Probing the synergistic ratio of the $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ reduced catalysts for the transformation

- of natural triglycerides into green diesel // *Appl. Catal. B*. 2017. V. 209. P. 12–22.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.02.045>
21. Ding S., Li F., Li Z., Yu H., Song C., Xiong D., Lin H. Catalytic hydrodeoxygenation of waste cooking oil and stearic acid over reduced nickel-based catalysts // *Catal. Commun.* 2021. V. 149. P. 106235.
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2020.106235>
 22. Hunsiri W., Chaihad N., Ngamcharussrivichai C., Tungasmita D.N., Reubroycharoen P., Hinchiranan N. Branched-chain biofuels derived from hydroisomerization of palm olein using Ni/modified beta zeolite catalysts for biojet fuel production // *Fuel Processing Technology*. 2023. V. 248. P. 107825.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2023.107825>
 23. Yang Y., Wang Q., Zhang X., Wang L., Li G. Hydrotreating of C₁₈ fatty acids to hydrocarbons on sulphided NiW/SiO₂-Al₂O₃ // *Fuel Processing Technology*. 2013. V. 116. P. 165–174.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.05.008>
 24. Liu Q., Zuo H., Zhang Q., Wang T., Ma L. Hydrodeoxygenation of palm oil to hydrocarbon fuels over Ni/SAPO-11 catalysts // *Cuihua Xuebao/Chinese J. of Catalysis*. 2014. V. 35. P. 748–756.
[https://doi.org/10.1016/s1872-2067\(12\)60710-4](https://doi.org/10.1016/s1872-2067(12)60710-4)
 25. Chen L., Li H., Fu J., Miao C., Lv P., Yuan Z. Catalytic hydroprocessing of fatty acid methyl esters to renewable alkane fuels over Ni/HZSM-5 catalyst // *Catal. Today*. 2016. V. 259. P. 266–276.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.08.023>
 26. Cao Y., Shi Y., Bi Y., Wu K., Hu S., Wu Y., Huang S. Hydrodeoxygenation and hydroisomerization of palmitic acid over bi-functional Co/H-ZSM-22 catalysts // *Fuel Processing Technology*. 2018. V. 172. P. 29–35.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.09.020>
 27. Vlasova E.N., Porsin A.A., Aleksandrov P.V., Nuzhdin A.L., Bukhtiyarova G.A. Co-processing of rapeseed oil — straight run gas oil mixture: Comparative study of sulfide CoMo/Al₂O₃-SAPO-11 and NiMo/Al₂O₃-SAPO-11 catalysts // *Catal. Today*. 2021. V. 378. P. 119–125.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.11.017>
 28. Wang H., Yan S., Salley S. O., Ng K. Y. S. Hydrocarbon fuels production from hydrocracking of soybean oil using transition metal carbides and nitrides supported on ZSM-5 // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012. V. 51. P. 10066–10073.
<https://doi.org/10.1021/ie3000776>
 29. Sukhorukov D.A., Kukushkin R.G., Alekseeva (Bykova) M.V., Bulavchenko O.A., Zaikina O.O., Revyakin M.E. Upgrading of sewage sludge-derived pyrolysis oil via hydrotreatment over NiMo-based catalysts // *Fuel*. 2024. V. 359. P. 130383.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.130383>
 30. Ishihara A., Tsuchimori Y., Hashimoto T. Dehydrocyclization-cracking of methyl oleate by Pt catalysts supported on a ZnZSM-5-Al₂O₃ hierarchical composite // *RSC Adv.* 2021. V. 11. P. 19864–19873.
<https://doi.org/10.1039/d1ra02677a>
 31. Feng F., Wang L., Zhang X., Wang Q. Self-Pillared ZSM-5-Supported Ni Nanoparticles as an Efficient Catalyst for Upgrading Oleic Acid to Aviation-Fuel-Range-Alkanes // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. V. 58. P. 13112–13121.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b02527>
 32. Bal'zhinimaev B.S., Paukshtis E.A., Suknev A.P., Makolkin N.V. Highly selective/enantioselective Pt-ReO_x/C catalyst for hydrogenation of L-malic acid at mild conditions // *J. of Energy Chemistry*. 2018. V. 27. P. 903–912.
<https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.07.018>
 33. Aljajan Y., Stytsenko V., Rubtsova M., Glotov A. Hydroisomerization Catalysts for High-Quality Diesel Fuel Production // *Catalysts*. 2023. V. 13. P. 1363.
<https://doi.org/10.3390/catal13101363>
 34. Smirnova M.Y., Kikhtyanin O.V., Smirnov M.Y., Kalinkin A.V., Titkov A.I., Ayupov A.B., Ermakov D.Yu. Effect of calcination temperature on the properties of Pt/SAPO-31 catalyst in one-stage transformation of sunflower oil to green diesel // *Appl. Catal. A Gen.* 2015. V. 505. P. 524–531.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.06.019>
 35. Nepomnyashchiy A.A., Buluchevskiy E.A., Lavrenov A.V., Yurpalov V.L., Gulyaeva T.I., Leont'eva N.N., Talzi V.P. Hydrodeoxygenation of Vegetable Oil on NiMoS/WO₃-Al₂O₃ Catalysts // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2017. V. 90. P. 1944–1952.
<https://doi.org/10.1134/S1070427217120084>
 36. Nepomnyashchiy A.A., Saibulina E.R., Buluchevskiy E.A., Gulyaeva T.I., Yurpalov V.L., Mironenko R.M., Potapenko O.V., Lavrenov A.V. Simultaneous deoxygenation and isomerization of fatty acid triglycerides of sunflower oil over Pt/Al₂O₃-zeolite catalysts // *Catal. Ind.* 2023. V. 23. P. 25–34.
<https://doi.org/10.18412/1816-0387-2023-5-25-34>
 37. van Veen J.A.R., Minderhoud J.K., Huve L.G., Stork W.H.J. Hydrocracking and Catalytic Dewaxing // *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. 2008. V. 634. P. 2778–2808.
<https://doi.org/10.1002/9783527610044.hetcat0141>
 38. Klimov O.V., Koryakina G.I., Gerasimov E.Y., Dik P.P., Leonova K.A., Budukva S.V., Pereyma V.Yu., Uvarkina D.D., Kazakov M.O., Noskov A.S. A new catalyst for the deep hydrotreatment of vacuum gas oil, a catalytic cracking feedstock // *Catal. Ind.* 2015. V. 7. P. 38–46.
<https://doi.org/10.1134/S2070050415010092>
 39. Budukva S.V., Uvarkina D.D., Klimov O.V., Noskov A.S. Deactivating hydrotreatment catalysts: A Review // *Catal. Ind.* 2023. V. 15. P. 43–68.
<https://doi.org/10.1134/S2070050423010026>