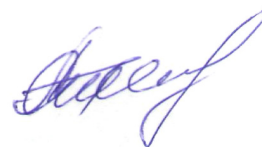


На правах рукописи



Степачёва Антонина Анатольевна

**Закономерности процесса
гидродеоксигенирования жирных
кислот с использованием палладий-
содержащих катализаторов**

Специальность 02.00.15 – Кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2013

Работа выполнена на кафедре Биотехнологии и химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Тверской государственной технической академии».

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор,
Сульман Эсфирь Михайловна
Заведующий кафедрой «Биотехнологии и химии»
Тверского государственного технического университета

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор,
Сапунов Валентин Николаевич,
Профессор кафедры Химической технологии основного
органического и нефтехимического синтеза Российского
химико-технологического университета им. Менделеева

кандидат химических наук,
Крамарева Наталья Васильевна,
Ведущий специалист компании Egon Zehnder International
Ведущая организация: ФГБУН Институт органической химии им.
Н.Д. Зелинского Российской академии наук

Защита состоится «13» декабря 2013 г. в 12 ч 00 мин на заседании диссертационного совета Д 212.204.02 при Российском химико-технологическом университете имени Д. И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в ауд. 443 (конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ имени Д. И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан «13» ноября 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.02



Староверов Д.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы и общая характеристика работы. Возрастающие потребности в источниках альтернативной энергии требуют создания новых путей получения топлив из растительного сырья с топливными характеристиками близкими к нефтяному дизелю. Одной из возможных альтернатив дизельному топливу является Грин-дизель, в основе технологии получения которого лежит реакция каталитического гидродеоксигенирования жирных кислот и их производных. Применение традиционных катализаторов, хотя и обеспечивает необходимый выход целевого продукта, сопряжено с высоким содержанием активных металлов. Кроме того, подобные каталитические системы имеют тенденцию к снижению каталитической активности при многократном использовании в связи с вымыванием активного металла, а также дезактивацией поверхности. Одним из направлений решения данной проблемы является создание катализаторов с определенной формой и размером наночастиц. Для создания подобных систем целесообразно использование стабилизирующих агентов, наиболее перспективными среди которых в настоящее время являются сверхсшитые полимеры. Однако, применение наноразмерных полимерстабилизированных катализаторов возможно только в случае их систематического исследования, включающего физико-химический анализ особенностей формирования, морфологии и структуры металлических частиц, особенностей сорбции субстратов на поверхности каталитических систем, изучение кинетических аспектов и механизма конкретных реакций.

Вышеперечисленные обстоятельства определяют актуальность исследований, направленных на создание катализаторов на основе полимер-стабилизированных частиц металлов, исследование их физико-химических и каталитических свойств в реакции гидродеоксигенирования, что ведет к совершенствованию технологии получения Грин-дизеля.

Целью данной работы является изучение физико-химических и каталитических свойств полимер-стабилизированных наночастиц палладия, использование которых позволит достичь высокой эффективности проведения реакции гидродеоксигенирования жирных кислот для производства Грин-дизеля.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- теоретический анализ способов получения Грин-дизеля;
- тестирование каталитических свойств и изучение кинетических закономерностей гидродеоксигенирования стеариновой кислоты с использованием синтезированных катализаторов;

- физико-химическое исследование палладий-содержащих катализаторов на органических и неорганических носителях;

- выбор математических моделей и расчет кинетических параметров, а также выдвижение гипотезы о механизме гидродеоксигенирования жирных кислот.

Работа проводилась при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 09-08-00517-а, № 12-08-00024-а).

Научная новизна и практическая значимость работы.

Синтезированы новые гетерогенные каталитические системы на основе полимер-стабилизированных наночастиц палладия. Проведено тестирование каталитических свойств и изучены кинетические аспекты процесса гидродеоксигенирования стеариновой кислоты с использованием катализаторов на основе углеродных носителей и сверхсшитого полистирола. С помощью физико-химических методов исследования получены данные о формировании частиц палладия в полимерной матрице сверхсшитого полистирола, состоянии металла в катализаторе, проведено сравнение синтезированных палладий-содержащих систем с промышленными. Предложена гипотеза о механизме гидродеоксигенирования жирных кислот на полимерстабилизированных наночастицах палладия. Представленное систематическое исследование служит основой для усовершенствования технологии получения Грин-дизеля путем деоксигенирования жирных кислот и их производных.

Личный вклад автора. Непосредственно автором были проведены физико-химические исследования каталитических систем методами инфракрасной (ИК-Фурье) спектроскопии, термогравиметрического анализа (ТГА), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), изучены особенности сорбции стеариновой кислоты на катализаторах и кинетические закономерности гидродеоксигенирования стеариновой кислоты. Так же автор принимал активное участие в синтезе катализаторов на основе сверхсшитого полистирола, исследовании каталитических систем такими физико-химическими методами, как низкотемпературная адсорбция азота, рентгенофотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), ИК спектроскопия диффузного отражения адсорбции СО.

Апробация работы. Основные положения диссертации докладывались на следующих конференциях и конгрессах: X Международная конференция EuroCat X (Великобритания, Глазго, 2011); XVIII Региональные Каргинские чтения (Тверь, 2011); Всероссийская конференция студентов и аспирантов с международным участием «Химия в современном мире», посвященная 300-летию со дня рождения М.В. Ломоносова (Санкт-Петербург, 2011); Всероссийский конкурс научно-

исследовательских работ студентов и аспирантов в области химических наук и наук о материалах в рамках Всероссийского фестиваля науки (Казань, 2011); XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011); Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Москва, 2011); IV Молодежная научно-техническая конференция «Наукоемкие химические технологии – 2011» (Москва, 2011); IV Международная научно-практическая конференция «Молодежь. Наука. Инновации», посвященная 300-летию со дня рождения М.В. Ломоносова (Пенза, 2011); XIV Международная научно-техническая конференция «Наукоемкие химические технологии-2012» (Тула-Ясная Поляна-Куликово Поле, 2012); XV Молодежная школа-конференция по органической химии (Уфа, 2012); 24-я Конференция по катализу органических реакций (США, Аннаполис, 2012), 20-й международный конгресс по химической технологии (Чехия, Прага, 2012); 10-й Конгресс по прикладному катализу в тонком химическом синтезе (Финляндия, Турку, 2013); XI Международная конференция EuroCat XI (Лион, Франция, 2013).

Публикации. По результатам исследований опубликовано 21 печатная работа, в том числе, 4 статьи в изданиях центральной печати, рекомендованных ВАК, подана заявка на патент.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, трех глав, выводов и списка использованных источников. Текст изложен на 160 страницах, включает 75 рисунков, 24 таблицы. Список использованных источников содержит 122 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, изложены цель, научная новизна и практическая значимость проведенных исследований.

В первой части "Литературный обзор" обобщены имеющиеся в литературе данные, рассмотрены основные механизмы деоксигенирования, охарактеризованы закономерности протекания процесса деоксигенирования жирных кислот и их производных, проанализированы данные по использованию различных катализаторов в процессе деоксигенирования жирных кислот и их производных.

Во второй части "Методы и методики экспериментов и анализов" приведены методики синтеза гетерогенных палладиевых полимерных катализаторов путем пропитки сверхсшитого полистирола раствором прекурсора в комплексном

растворителе – тетрагидрофуран-метанол-вода. Описаны установка для каталитического гидродеоксигенирования стеариновой кислоты; методики проведения экспериментов и хроматографического масс-спектрометрического анализа катализата. Описаны физико-химические методы исследования катализаторов: РФЭС, ПЭМ, низкотемпературная адсорбция азота, ИК-Фурье спектроскопия, ИК спектроскопия диффузного отражения адсорбции CO, ТГА, ДСК, приведены характеристики использованных реактивов и материалов.

В третьей части "Результаты и их обсуждение" изучены кинетические закономерности каталитического гидродеоксигенирования стеариновой кислоты, выбранной в качестве модельного субстрата; определены оптимальные условия проведения процесса; представлены результаты физико-химических исследований палладий-содержащих катализаторов на основе сверхсшитого полистирола и углеродных носителей; рассчитаны кинетические модели и предложены гипотезы о механизме протекания процесса.

Результаты кинетических исследований.

Для выбора наиболее эффективных каталитических систем был протестирован ряд известных и вновь синтезированных катализаторов. Их тестирование проводили в одинаковых условиях при: температуре 255°C, концентрации стеариновой кислоты $C_0 = 0.1$ моль/л, массе катализатора 0.1 г, давление водорода – 0.6 МПа. Интенсивность перемешивания составляла 700 об/мин, растворитель – додекан, объем растворителя $30 \cdot 10^{-6}$ м³) (Рис. 1, а). Кинетические кривые расходования стеариновой кислоты и образования *n*-гептадекана на всех отобранных для исследования катализаторах оказались достаточно сложными (Рис. 1, а), отражая три фазы развития процесса: 1) четко выраженное ускорение реакции при небольших конверсиях субстрата; 2) фаза развитого процесса, достигающая в некоторых случаях конверсии от ~10% до ~90% и характеризующаяся постоянством скорости реакции; 3) и, наконец, завершающая фаза, когда скорость реакции уменьшается по мере расходования стеариновой кислоты. Определение эффективности каталитических систем проводили методом трансформации. Оказалось, что все кинетические кривые полностью совпадают друг с другом, если провести линейное изменение оси времени (*t*) с использованием для каждой кинетической кривой т.н. «приведенного» времени (τ), равного произведению $\eta \cdot t$, где η - коэффициент трансформации времени. Поскольку достоверность аппроксимации экспериментальных данных оказалась очень высокой $R^2 = 0.987$

(Рис. 1, б), то можно полагать, что расходование субстрата для всех катализаторов идентично.

Эффективность катализаторов определяли путем сравнения коэффициентов трансформации (η) кинетических кривых, а также селективности катализаторов по целевому продукту реакции (*n*-гептадекану) (Табл. 1).

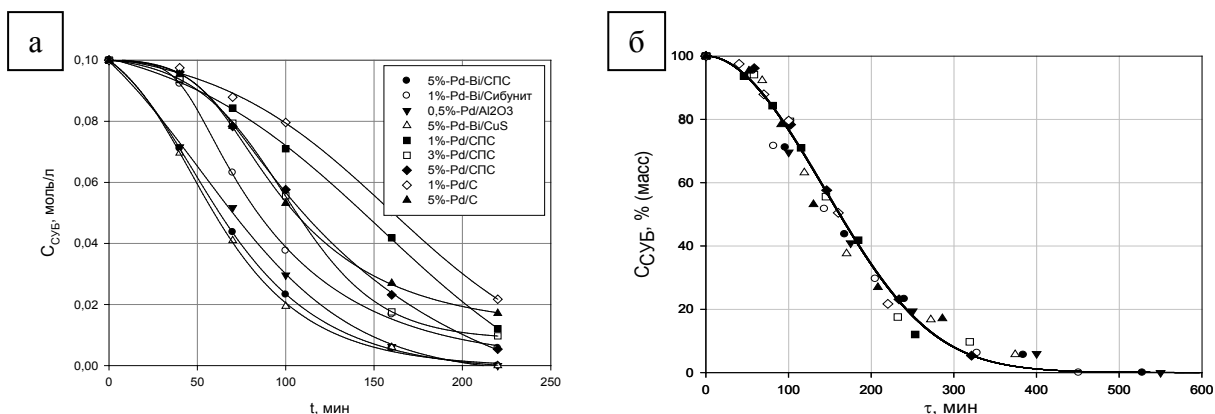


Рис. 1 –Расходование стеариновой кислоты во времени для различных катализаторов во времени (а) и в «приведенном» времени ($\tau = \eta \cdot t$) (б)

Анализируя результаты тестирования катализаторов получили, что наиболее активными в процессе гидродеоксигенирования жирных кислот являются палладий-висмутовые каталитические системы (5%-Pd-Bi/CuS, 5%-Pd-Bi/СПС, 1%-Pd-Bi/Сибунит). Активность палладия, нанесенного на полимерную матрицу сверхсшитого полистирола (1~5%-Pd/СПС) или углеродный носитель (1~5%-Pd/C) несколько меньше (Табл. 1).

Таблица 1

Относительная активность тестируемых катализаторов

Катализатор	Коэффициент трансформации η	Конверсия (%)	Селективность (%)
5%-Pd-Bi/СПС	2.40	100.0	91.5
0.5%-Pd/Al ₂ O ₃	2.05	100.0	89.8
5%-Pd-Bi/CuS	2.50	100.0	86.0
1%-Pd-Bi/Сибунит	1.70	94.3	91.7
1%-Pd/СПС	1.15	87.9	98.9
3%-Pd/СПС	1.45	90.3	98.5
5%-Pd/СПС	1.46	94.6	96.2
1%-Pd/C	1.00	78.3	98.3
5%-Pd/C	1.30	82.9	96.7

Решающим фактором, сказавшимся на выбор катализатора, является показатель селективности реакции по *n*-гептадекану при высоких степенях конверсии стеариновой кислоты. Основным продуктом, уменьшающим селективность образования *n*-гептадекана, является *n*-пентадекан, образующийся в незначительных количествах из субстрата параллельно с целевым продуктом. При значениях конверсии субстрата >80% доля *n*-пентадекана увеличивается, из чего можно предположить, что побочный продукт образуется из *n*-гептадекана в результате реакции гидрогенолиза. На основании данных, приведенных в таблице 1, для дальнейшего исследования процесса были выбраны катализаторы 1%-Pd/C, 1%-Pd/СПС.

Кинетические эксперименты проводили для выбранных катализаторов 1%-Pd/СПС и 1%-Pd/C при варьировании температуры (230°C – 255°C) (Рис. 2); парциального давления водорода (0.2 – 1.8 МПа) (Рис.3, а) и начальной концентрации стеариновой кислоты (0.05 – 0.2 моль/л) (Рис. 4). Хорошая совместимость кинетических кривых расщедования стеариновой кислоты при разной температуре (Рис. 2а) показывает, что, при изменении температуры реакции, схема процесса не меняется.

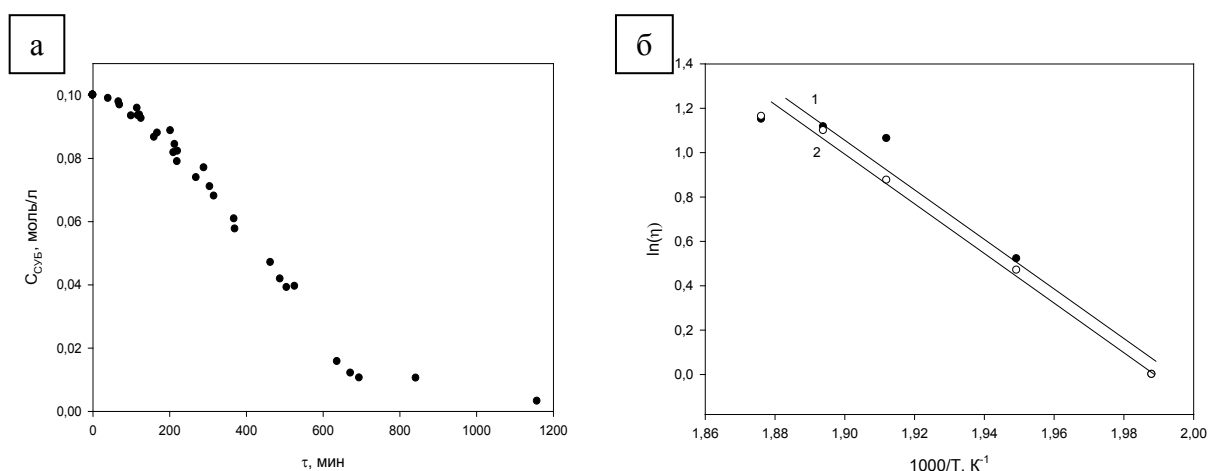


Рис. 2 – а) Зависимость изменения концентрации стеариновой кислоты для различных температур при катализе 1%-Pd/СПС от приведенного времени (η^*t) реакции; б) зависимость $\ln(\eta) \sim 1/T$: (1) для катализатора 1%-Pd/СПС; (2) для катализатора 1%-Pd/C

По данным влияния температуры на процесс гидродеоксигенирования стеариновой кислоты были построены аррениусовские зависимости и рассчитаны кажущиеся энергии активации (Рис. 2, б). Кажущаяся энергия активации для каталитической системы 1%-Pd/СПС составила 94 ± 5 кДж/моль, что практически совпадает со значением $E_{\text{каж}}$ для промышленного катализатора 1%-Pd/C – 92 ± 5 кДж/моль.

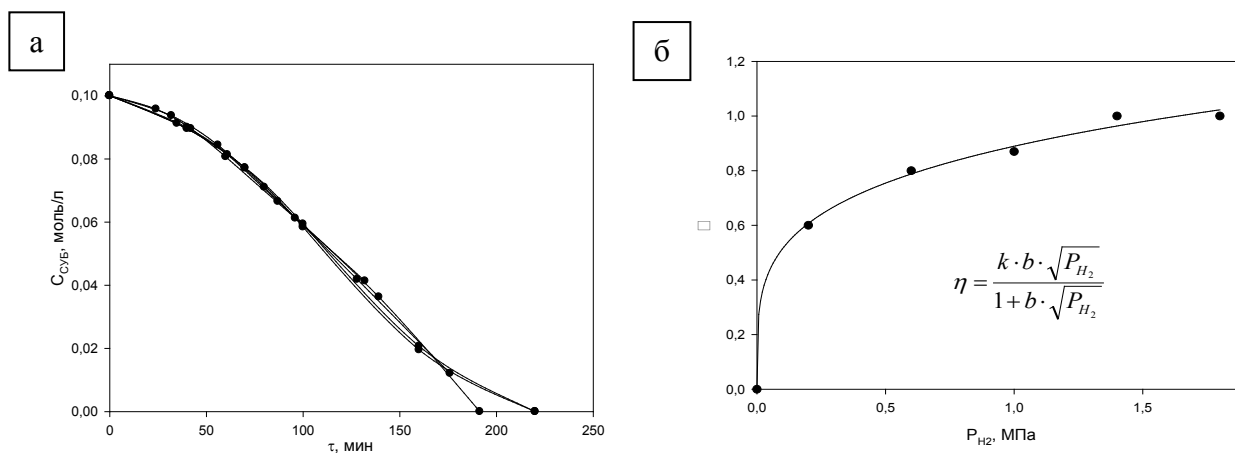


Рис. 3 – а) Кинетические кривые гидродеоксигенирования стеариновой при различных парциальных давлениях водорода для катализатора 1%-Pd/СПС; б) Зависимость коэффициента трансформации от парциального давления водорода

При увеличении парциального давления водорода от 0.2 до 1.4 МПа растет скорость процесса, хотя и незначительно, достигая «предельного» значения при давлении выше 1.4 МПа (Рис. 3, б). На основе этого факта можно предположить, что при >1.4 МПа происходит полное восстановление палладия атомами водорода. По данным влияния давления на процесс гидродеоксигенирования стеариновой кислоты был рассчитан активационный объем, который составил $-3396 \text{ см}^3/\text{моль}$ для катализатора на основе сверхсшитого полистирола.

Из приведенных зависимостей (Рис. 4) влияния начальной концентрации субстрата на процесс гидродеоксигенирования жирных кислот хорошо видно, что для развитого процесса, скорость реакции расходования субстрата постоянна вплоть до конверсий $>90\%$, причем независимо от начальной концентрации стеариновой кислоты.

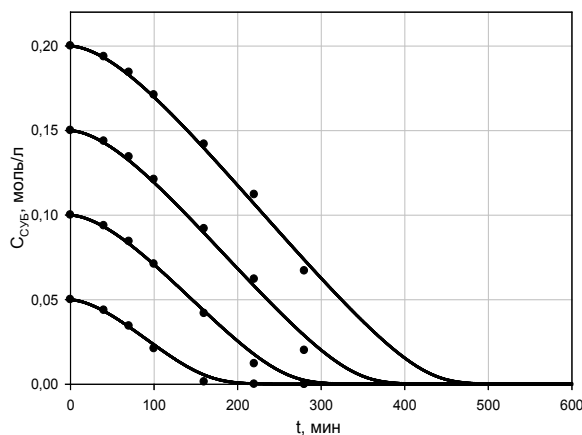


Рис. 4 – Экспериментальные точки и расчетные кривые (см. ниже) расходования стеариновой кислоты при различной начальной концентрации стеариновой кислоты при катализе 1%-Pd/СПС

Кроме того, начальные и конечные участки кинетических кривых полностью идентичны. Эти факты могут служить доказательством нулевого порядка реакции по субстрату в исследуемом процессе для всех стадий.

При оптимальных параметрах эксперимента была изучена стабильность работы катализаторов 1%-Pd/C и 1%-Pd/СПС. Выявлено, что при многократном использовании катализатора 1%-Pd/СПС его селективность не изменяется, а активность снижается незначительно, тогда как активность и селективность катализатора 1%-Pd/C снижаются уже после второго использования. Причиной подобного изменения активности катализатора является незначительное уменьшение его удельной поверхности.

Результаты физико-химических исследований.

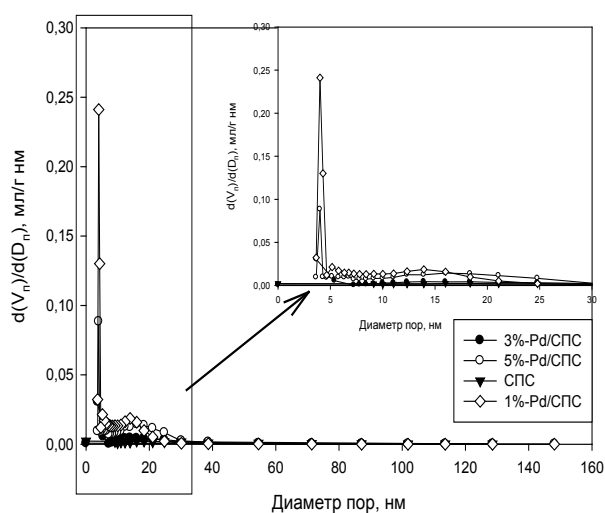


Рис. 5 – Распределение пор по размерам для катализаторов на основе сверхсшитого полистирола

водорода, методами низкотемпературной адсорбции азота и ПЭМ были определены площади удельной поверхности, рассчитанные по модели БЭТ (Табл. 2), и средние размеры сформированных нанокластеров (Табл. 2, Рис. 6).

При введении прекурсора Na_2PdCl_4 в полимерную матрицу сверхсшитого полистирола наблюдается закономерное уменьшение общей площади поверхности системы, что связано с заполнением части пор полимера и образованием металлических нанокластеров. Из данных, представленных в таблице 2, видно, что с увеличением расчетного содержания Pd с 1% до 5% происходит уменьшение удельной площади поверхности образцов с $1120 \text{ м}^2/\text{г}$ до $539 \text{ м}^2/\text{г}$ (модель БЭТ).

Исследование методом низкотемпературной адсорбции азота показало, что носитель – сверхсшитый полистирол – и все представленные образцы катализаторов обладают мезопористой структурой со средним диаметром пор порядка 4-5 нм (Рис. 5). В ходе исследования каталитических систем на основе сверхсшитого полистирола, предварительно восстановленных в токе

Значения удельной площади поверхности носителя и металлополимеров, энергии связи атомов палладия и средний диаметр синтезированных нанокластеров

Образец	$E_{св}$ (Pd 3d _{5/2}), эВ	$E_{св}^*$ (Pd 3d _{5/2}), эВ	Соединение Pd	$D_{ср}$, нм	Модель БЭТ	
					$S_{БЭТ}$, м ² /г	$k_{БЭТ}$
СПС	-	-	-	-	1373.0	0.999
5%-Pd/СПС(H ₂)	336.0±0.1 335.2±0.1	336.0-336.4 335.1±0.1	Pd _n (9<n<13) Pd(0)	7.6±0.1; 25.0±0.1	539.0	0.999
3%-Pd/СПС(H ₂)	-	-	-	35.6±0.1	705.0	0.999
1%-Pd/СПС(H ₂)	336.6±0.1 335.0±0.1	336.5-336.8 335.1±0.1	Pd _n (4<n<7) Pd(0)	32.1±0.1	1120.0	0.999

$E_{св}^*$ - энергия связи 3d_{5/2} подуровня атомов палладия по справочным данным; $S_{БЭТ}$ – удельная площадь поверхности (модель БЭТ); $k_{БЭТ}$ - корреляционный коэффициент.

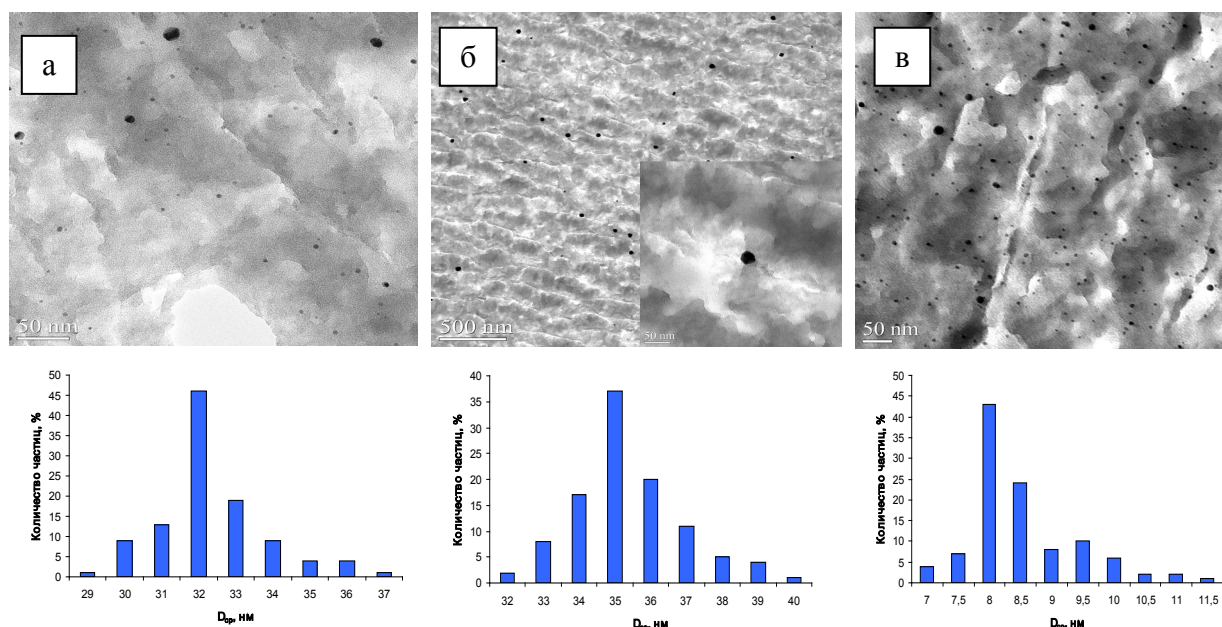


Рис. 6 – ПЭМ микрофотографии и диаграммы распределения частиц по размерам для металлополимеров а) 1%-Pd/СПС, б) 3%-Pd/СПС, в) 5%-Pd/СПС

Результаты ПЭМ показывают, что сформированные наночастицы палладия обладали большой степенью полидисперсности. Так для образца 5%-Pd/СПС было найдено две фракции частиц со средним диаметром 7.6 нм и более крупные частицы с диаметром 25.0 нм (Табл. 2). Образцы 3%-Pd/СПС (Рис. 6), 1%-Pd/СПС (Табл. 2) характеризовались отсутствием мелкой фракции наночастиц, при этом диаметр крупных частиц составлял 32.1 – 35.6 нм.

Для установления качественного состава поверхности катализаторов и определения степени окисления металла на их поверхностях было проведено РФЭ

исследование образцов. Определены энергии связи атомов элементов, входящих в состав поверхности катализаторов (Табл. 2). Данные математического моделирования подуровня 3d палладия показывают, что палладий во всех образцах содержится, в основном, в виде соединений Pd(0).

Для определения возможного состава активных центров металлических нанокластеров были проведены ИК-спектроскопические исследования диффузного отражения адсорбции СО для катализатора на основе сверхсшитого полистирола с массовым содержанием палладия 1%, синтезированного с использованием прекурсора Na_2PdCl_4 , предварительно восстановленного в токе водорода (Рис. 7).

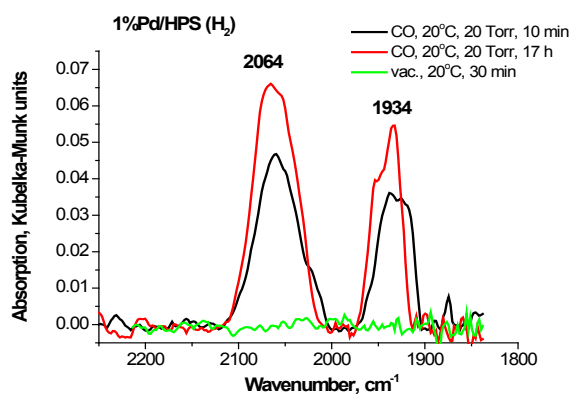


Рис. 7 – ИК-спектр диффузного отражения адсорбции СО катализатора 1%-Pd/СПС(H_2)

После адсорбции СО в спектре восстановленного палладиевого образца, нанесенного на сверхсшитый полистирол (Рис. 7), наблюдается полоса поглощения СО при 2064 cm^{-1} . Эта полоса поглощения, согласно справочным данным, вероятно, принадлежит валентным колебаниям молекул СО, адсорбированным на Pd^0 в линейной форме. Чуть менее интенсивная полоса при 1934 cm^{-1} предположительно принадлежит мостиковой форме адсорбции СО на двух соседних атомах металлического палладия. При десорбции СО в вакуум при комнатной температуре в течение 30 мин из спектра исчезают обе полосы поглощения СО. Исходя из данных ИК-спектроскопии диффузного отражения адсорбции СО, можно предположить, что палладий в восстановленных катализаторах на основе сверхсшитого полистирола представлен в виде соединений Pd^0 .

Для изучения адсорбции стеариновой кислоты было проведено исследование образцов катализаторов, предварительно восстановленных в токе водорода и обработанных раствором стеариновой кислоты в додекане, методом ИК-Фурье-спектроскопии. На рисунке 8 представлены ИК-спектры стеариновой кислоты, образца катализатора 1%-Pd/СПС, а также образца катализатора 1%-Pd/С, предварительно обработанных раствором стеариновой кислоты, снятые в вазелиновом масле.

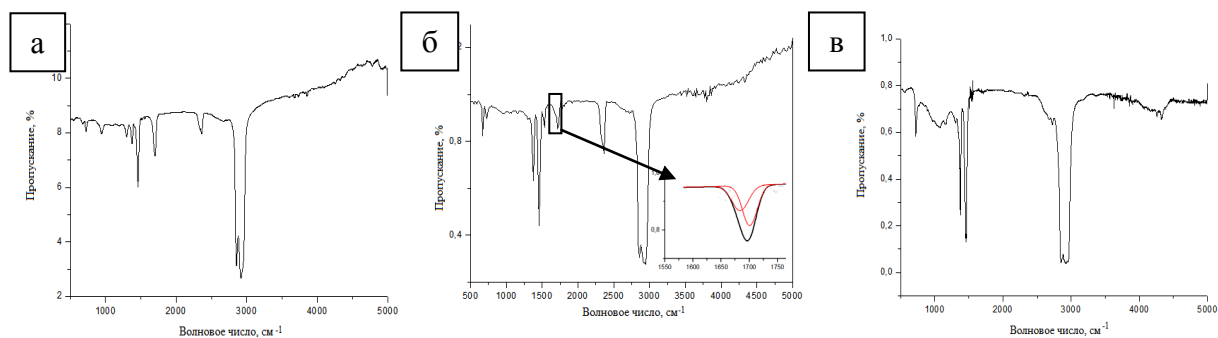


Рис. 8 – ИК-спектры (а) стеариновой кислоты; (б) катализатора 1%-Pd/СПС(H₂) обработанного стеариновой кислотой; (в) катализатора 1%-Pd/C(H₂) обработанного стеариновой кислотой

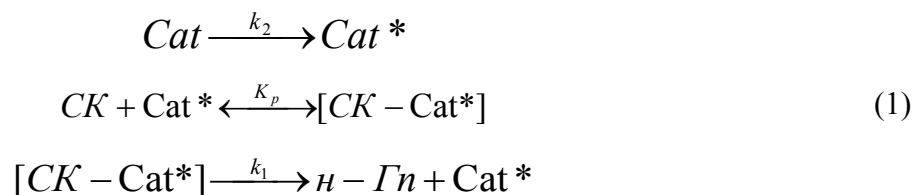
Основной характеристической полосой поглощения в спектре стеариновой кислоты является полоса с волновым числом 1700 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ группы. В ИК-спектре катализатора на основе сверхсшитого полистирола, предварительно обработанного стеариновой кислотой кроме основной полосы поглощения при 1700 см^{-1} , появляется дополнительная полоса поглощения с волновым числом 1680 см^{-1} . Из полученных данных можно сделать вывод, что при адсорбции стеариновой кислоты на катализаторе, происходит сдвиг основной полосы поглощения, соответствующей валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ группы, в сторону меньших частот. В спектре катализатора на основе графита, полоса поглощения соответствующая колебаниям группы $\text{C}=\text{O}$ стеариновой кислоты 1700 см^{-1} имеет низкую интенсивность, сдвиг основной полосы поглощения в данном случае не наблюдается. Исходя из вышперечисленного, можно предположить, что адсорбция стеариновой кислоты происходит интенсивнее на катализаторах на основе сверхсшитого полистирола, тогда как на катализаторах на основе углеродных носителей адсорбция субстрата незначительна.

ТГА анализ исходных образцов и образцов после однократного использования показал, что все представленные катализаторы не претерпевают структурных изменений при температуре реакции $250\text{--}300^\circ\text{C}$.

Гипотеза о механизме гидродеоксигенирования стеариновой кислоты

Исследуемый процесс каталитического гидродеоксигенирования стеариновой кислоты с использованием палладий-содержащих катализаторов объединяет два пути превращения карбоновых кислот в насыщенные углеводороды - непосредственное декарбоксилирование и первоначальное декарбонилирование с образованием олефина с последующим гидрированием последнего.

С учетом доказательства протекания реакции в кинетической области на внутренней поверхности катализатора можно утверждать, что лимитирующей стадией превращения исходного реагента является медленное превращение адсорбированного на ней субстрата. Без учета образования побочного продукта – *n*-пентадекана (выход которого достигает нескольких процентов только при глубоких конверсиях субстрата), общую схему процесса можно представить следующим образом (Формула 1):



где CK – стеариновая кислота; *n*-Гп – продукт реакции – *n*-гептадекан; Cat – концентрация активных центров на поверхности катализатора; K_p – константа сорбции; k_1 – константа скорости псевдо первого порядка образования продукта; k_2 – константа скорости активации катализатора.

Роль давления водорода в данном процессе сводится, к более полному превращению адсорбированного палладия до Pd(0) и выражается в виде соответствующей функциональной зависимости константы скорости реакции (Формула 4).

$$\frac{d[\text{CK}]}{dt} = - \frac{\alpha \cdot k_1 \cdot K_p \cdot [\text{CK}]}{(1 + K_p \cdot [\text{CK}])} \tag{2}$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_2 \cdot (1 - \alpha) \tag{3}$$

$$k_1 = \left(\frac{1.5 \cdot 1.5 \cdot \sqrt{P_{H_2}}}{1 + 1.5 \cdot \sqrt{P_{H_2}}} \right) \exp\left(10.473 - \frac{2404}{T}\right) \cdot k_{01} \tag{4}$$

Математическое описание данной схемы выражается системой дифференциальных уравнений (2 и 3) при следующих значениях параметров – $k_1 = 0.00065 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$; $K_p = 75 \text{ л/моль}$; $k_2 = 0.015 \text{ мин}^{-1}$.

Полученная кинетическая модель процесса гидродеоксигенирования жирных кислот, используемого в производстве Грин-дизеля, для исследованных условий проведения (см. выше) полностью описывает зависимости превращения стеариновой кислоты во времени с учетом одновременной активации катализатора 1%-Pd/СПС. Достоверность аппроксимации (R^2 линейной регрессии, определенной с помощью стандартной программы Excel 93_2003) во всех сериях опытов была высокой и изменялась в пределах $R^2 = 0.95 \sim 0.99$.

Как уже отмечалось выше, при низких концентрациях или глубоких степенях

превращения субстрата, происходит резкое уменьшение селективности реакции. Данный факт позволяет предположить, что для реакции гидрогенолиза *n*-гептадекана необходимо наличие на катализаторе свободных активных центров, которые появляются при значительных конверсиях стеариновой кислоты.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Синтезированы новые палладий-содержащие катализаторы на основе полимерной матрицы сверхсшитого полистирола методом импрегнации с использованием прекурсора (Na_2PdCl_4).

2. Изучены кинетические закономерности протекания реакции гидродеоксигенирования стеариновой кислоты с использованием катализаторов 1%-Pd/СПС и 1%-Pd/С. Определены оптимальные условия проведения процесса гидродеоксигенирования стеариновой кислоты, обеспечивающие максимальную активность и селективность катализаторов 1%-Pd/СПС и 1%-Pd/С.

3. Установлено, что использование сверхсшитого полистирола при синтезе катализаторов на основе благородных металлов позволяет обеспечить высокую площадь поверхности металла. Показано, что все образцы катализаторов обладают мезопористой структурой со средним размером пор 4-5 нм. Наночастицы палладия обладают высокой степенью полидисперсности (диаметр наночастиц Pd 2-30 нм). Палладий в образцах катализаторов, предварительно восстановленных водородом, представлен в основном в виде Pd^0 .

4. Доказано, что стеариновая кислота легче адсорбируется на катализаторах на основе сверхсшитого полистирола, по сравнению с катализаторами на основе углеродных носителей.

5. Установлено, что образцы катализаторов не претерпевают структурных изменений при температуре реакции 250 – 300 °С.

6. Получена кинетическая модель процесса гидродеоксигенирования жирных кислот для производства Грин-дизеля, которая с высокой достоверностью ($R^2 = 0.95 \sim 0.99$) описывает зависимости превращения стеариновой кислоты во времени для исследованных условий проведения.

7. Проведено систематическое исследование, которое может служить обоснованием создания эффективной технологии синтеза Грин-дизеля методом каталитического гидродеоксигенирования жирных кислот и их производных.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Степачева А.А. Использование катализаторов на основе металлов VIII группы в процессе деоксигенирования жирных кислот для производства биодизельного топлива / А.А. Степачева, А.В. Густова, Л.Ж. Никошвили, В.Г. Матвеева, Э.М. Сульман // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». – 2011. – С. 153 – 158.
2. Степачева А.А. Производство биодизельного топлива второго поколения путем гидродеоксигенирования жирных кислот с использованием Pd-содержащих катализаторов / А.А. Степачева, Л.Ж. Никошвили, Э.М. Сульман // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». – 2013. – Вып. 15. - № 14. – С. 162 – 167.
3. Степачева А.А. Физико-химическое исследование гидродеоксигенирования стеариновой кислоты с использованием наноструктурированных частиц палладия / А.А. Степачёва, Л.Ж. Никошвили, М.Е. Григорьев, А.В. Быков, Н.В. Лакина, Э.М. Сульман // Научно-технический вестник Поволжья. – 2013. - № 3.– С. 56-59.
4. Катализ и биокатализ в работе совмещенных мероприятий: VIII Европейского конгресса по химической технологии и I Европейского конгресса по прикладной биотехнологии / Э.М. Сульман, Е.И. Шиманская, В.Ю. Долуда, М.Г. Сульман, А.А. Степачева // Катализ в промышленности. – 2012. - № 2. – С. 74 – 77.
5. Катализаторы хемо- и энантиоселективного гидрирования на основе сверхсшитого полистирола / А.В. Быков, Л.Ж. Никошвили, М.Б. Коняева, А.В. Семенова, А.А. Степачева, Э.М. Сульман // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2011. – Т. 54. - № 12. – С. 110-111.
6. Заявка на патент №2013100776 Российская Федерация, МПК C07C9100, B01J 23/44. Способ получения n-гептадекана гидродеоксигенированием стеариновой кислоты / А.А. Степачева, Л.Ж. Никошвили, и [и др.]. - № 2013100776 - Дата приоритета: 09.01.2013
7. Степачева А.А. Использование каталитических технологий для модификации биодизеля / Степачева А.А., Коняева М.Б., Никошвили Л.Ж.// Вестник ТГТУ. – 2010. – вып. 17. – С. 31 – 37.
8. Степачева А.А. Производство биодизельного топлива второго поколения путем деоксигенирования жирных кислот с использованием каталитических технологий / А.А. Степачева, А.В. Густова, Л.Ж. Никошвили, В.Г. Матвеева // Вестник ТвГТУ. – 2012. – Вып. 20. – С. 107 – 110

9. Степачева А.А. Полимерстабилизированные наноструктурированные катализаторы в реакции деоксигенирования жирных кислот / А.А. Степачева, А.В. Густова, Л.Ж. Никошвили // Сборник научных трудов магистрантов и аспирантов. Тверь. – 2012. – вып. 2. – С. 162-165
10. Степачева А.А. Производство биодизельного топлива второго поколения путем каталитического деоксигенирования жирных кислот / А.А. Степачева, А.В. Густова // Сборник аннотаций научных работ финалистов Всероссийского конкурса научно-исследовательских работ студентов и аспирантов в области химических наук и наук о материалах в рамках всероссийского фестиваля науки, Казань. – 2011. – Т. 2. – С. 61 – 62.
11. Степачева А.А. Наноструктурированные катализаторы на основе металлов VIII группы в процессе деоксигенирования жирных кислот / А.А. Степачева, А.В. Густова // Сборник тезисов V Всероссийской конференции студентов и аспирантов с международным участием «Химия в современном мире», посвященная 300-летию со дня рождения М.В. Ломоносова, Санкт-Петербург, 18-22 апреля. – 2011. – С. 584 – 585.
12. Деоксигенирование жирных кислот в производстве биодизельного топлива / Э.М. Сульман, А.А. Степачева, Л.Ж. Никошвили, А.В. Густова // Материалы XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Волгоград, 25-30 сентября. – 2011. – Т.4. – С. 100.
13. Stepacheva A. Deoxygenation of linoleic acid for production of second generation of biodiesel / A. Stepacheva, A. Gustova, E. Sulman, V. Matveeva, L. Nikoshvili // Abstracts of the X International Conference EuropaCat X, Glasgow, UK, August 29 – September 2. – 2011. – PM181. – P.1.
14. Степачева А.А. Производство биодизельного топлива путем каталитического деоксигенирования жирных кислот / А.А. Степачева, Л.Ж. Никошвили, А.В. Густова, Э.М. Сульман // Сборник тезисов Российского конгресса по катализу «РОСКАТАЛИЗ», Москва, 3-7 октября. – 2011. – Т. 2. – СД-III-116. – С. 295.
15. Степачева А.А. Каталитическое деоксигенирование жирных кислот для производства биодизельного топлива второго поколения // Тезисы докладов участников конференции конкурсного отбора проектов по программе «У.М.Н.И.К», Тверь, 16-17 ноября. – 2011. – С. 43.
16. Stepacheva A.A. Catalytic deoxygenation of fatty acids for biodiesel production / A.A. Stepacheva, E.M. Sulman, A.V. Gustova, L.Zh. Nikoshvili, V.G. Matveeva // 24th Conference of the Organic Reactions Catalysts Society, Annapolis, Maryland, USA, April 15-19. – 2012. – P. 75 – 76.

17. Stepacheva A.A. Pd-catalyzed deoxygenation of fatty acids mixture for 2nd generation biodiesel production / A.A. Stepacheva, A.V. Gustova, L.Zh. Nikoshvili, V.G. Matveeva, E.M. Sulman, M.G. Sulman // 20th International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2012 and 15th Conference PRES. Prague, Czech Republic, August 25–29. – 2012. – CD. – P. 1.

18. Степачева А.А. Гидродеоксигенирование жирных кислот с использованием палладиевых катализаторов на углеродных носителях / А.А. Степачева, А.В. Густова, Л.Ж. Никошвили, В.Г. Матвеева, М.Г. Сульман // Тезисы докладов XIV Международной научно-технической конференции «Научное химические технологии-2012», Тула-Ясная Поляна-Куликово Поле, 21-25 мая. – 2012. – С. 168.

19. Степачева А.А. Pd-содержащие полимерные катализаторы в процессе гидродеоксигенирования жирных кислот / А.А. Степачева, А.В. Густова, Л.Ж. Никошвили, В.Г. Матвеева // Тезисы докладов XV Молодежной школы-конференции по органической химии, Уфа, 31 мая – 2 июня. – 2012. – С. 236-237.

20. Stepacheva A. Biodiesel production via Pd-catalyzed hydrodeoxygenation of fatty acids / A. Stepacheva, A. Gustova, L. Nikoshvili, E. Sulman, V. Matveeva // Abstracts of 10th Congress on Catalysis Applied to Fine Chemicals, Turku/Åbo, Finland, June 16-19. – 2013. – P. 22.

21. Stepacheva A. Hydrodeoxygenation of fatty acids using nanostructured Pd-containing catalysts / A. Stepacheva, A. Gustova, L. Nikoshvili, V. Matveeva, E. Sulman, M. Sulman // Abstracts of Europacat XI, Lyon, France, September 1-6. – 2013. – 3-T4-159.