

ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ ДЕГИДРАТАЦИЯ БИОСПИРТОВ – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ПУТЬ ПОЛУЧЕНИЯ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ

*В.Р. Флид, профессор, *С.В. Леонтьева, старший преподаватель,*

И.Е.Эфрос, аспирант, О.С. Манулик, науч. сотрудник,

*** М.В. Цодиков, зав. лабораторий, ***Л.И. Лахман, зав. отделом*

кафедра Физической химии им. Я.К. Сыркина

**кафедра Прикладной экологии и безопасности труда МИТХТ им. М.В. Ломоносова*

*** Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН*

****ООО «ВНИИОС-наука»*

Реакция восстановительной дегидратации алифатических спиртов в углеводороды является перспективным подходом к получению жидкого топлива. Она открывает пути к промышленному методу одностадийного получения линейных и циклических алканов, являющихся высококалорийными компонентами авиационного топлива, из биоспиртов (этанола, бутанолов, пентанолов). Выявлено, что комбинированные системы на основе гидридов интерметаллических соединений являются достаточно эффективными катализаторами и приводят к образованию смеси углеводородов со значительным содержанием изоалканов. Обнаружен синергический эффект в образовании алканов при использовании двухкомпонентной композиции, состоящей из гидрида интерметаллического соединения и алюмоплатинового катализатора.

Ключевые слова: углеводороды, моторные топлива, биоэнергетика, восстановительная дегидратация спиртов.

Неустойчивость рынка нефти и энергоносителей на основе нефтепереработки, связанная с истощением традиционных ресурсов и ростом энергопотребления, заставляет искать новые способы получения моторного топлива из возобновляемого сырья.

В качестве альтернативы энергоносителям нефтяного происхождения на протяжении ряда лет рассматривают биоэнергетику, базирующуюся на получении биоспиртов из возобновляемого сырья растительного происхождения, отходов сельскохозяйственного производства и лесоперерабатывающей промышленности. Использование биомассы для производства топлива не только позволяет расширить сырьевую базу энергоносителей, но и способствует решению глобальных экологических проблем, в том числе связанных с парниковым эффектом, поскольку выбросы углекислого газа в результате сжигания топлива из возобновляемого сырья исключаются из общего баланса. Биотопливо сгорает практически без токсичных отходов (сера, свинец), количество копоти уменьшается до 50%, снижается выделение углекислоты. Биомасса, аккумулирующая в себе солнечную энергию в форме углеводов растительного происхождения, может служить исходным сырьем для выработки биотоплива в твердом, жидком и газообразном виде, в зависимости от технологии переработки.

Биоспирты – в основном этанол, а также бутанолы и пентанолы – считаются реальной альтернативой моторному топливу нефтяного

происхождения. Так, например, биоэтанол уже используется в ряде стран в качестве моторного топлива или добавки к нему. По прогнозам экспертов, в ближайшее время ожидается существенное увеличение доли этанола в топливном балансе. В частности, Бразилия планирует 30% рост производства этанола к 2012 году.

Однако при всей привлекательности использование биоэтанола не может решить всех проблем топливной энергетики, так как его применение в качестве авиационного топлива потребовало бы кардинального изменения конструкции двигателей внутреннего сгорания и топливной системы, поскольку:

- теплотворная способность этанола меньше, чем бензина и авиационного керосина;
- температура кипения этанола существенно ниже, чем традиционного топлива.

Поэтому целесообразно превращать биоспирты в смесь углеводородов, близкую по составу к бензиновой или керосиновой фракциям, которую можно было бы использовать вместо авиационного или моторного топлива нефтяного происхождения.

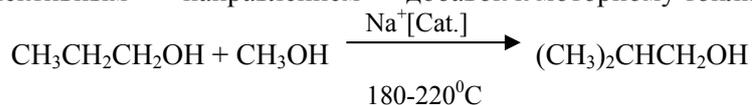
Восстановление спирта, приводящее к алкану с той же длиной и геометрией углеводородного скелета, что и в алкильной группе исходного спирта, широко используется в органическом синтезе [1]:



Кросс-конденсация между спиртами

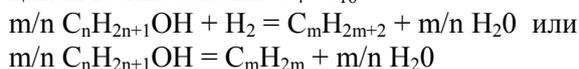
(реакция Гербэ, открытая в 1899 г.) также является перспективным направлением

получения предшественников качественных добавок к моторному топливу [2, 3]:



Фирма «Mobil» недавно предложила способ превращения метанола в смесь углеводов с температурой кипения, близкой к таковой моторных топлив [4]. Тем не менее, метанол нельзя отнести к возобновляемому сырью, а другие спирты, полученные этим способом, сохраняют исходный углеродный скелет.

Реальным и перспективным представляется подход к получению жидкого топлива, в основе которого лежит реакция восстановительной дегидратации алифатических спиртов в углеводороды [5]. Реакция носит общий характер и позволяет получать линейные и циклические алканы $\text{C}_4\text{--C}_{16}$:



Предлагаемый подход открывает пути к промышленному методу одностадийного получения линейных и циклических алканов, являющихся высококалорийными компонентами авиационного топлива, из биоспиртов (этанола, бутанолов, пентанолов), которые могут быть получены из возобновляемого сырья (зеленой биомассы, отходов пищевой промышленности и переработки древесины).

Экспериментальная часть

Восстановительная дегидратация спиртов проводилась в присутствии каталитических систем – $[\text{TiFe}_{0.95}\text{Zr}_{0.03}\text{Mo}_{0.02}]\text{H}_{0.36} + \text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0.1 вес. ч.) (КС) и $[\text{TiFe}_{0.95}\text{Zr}_{0.03}\text{Mo}_{0.02}]\text{H}_x$.

Реакция сопровождается образованием большого количества жидких и газообразных продуктов.

Анализ содержания CO , CO_2 и H_2 проводили на хроматографе Кристалл-2000 (колонка СКТ, 150×0.4 см, 60°C , ДТП 80°C , газ-носитель – аргон о.с.ч., 30 мл/мин). Низкие концентрации CO (<0.4 об.%) определяли с помощью газового анализатора Riken Keiki с ИКС-ячейкой (модель RI-550A). Для анализа углеводородных газов $\text{C}_1\text{--C}_5$ использовали колонку 150×0.4 см с $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ модифицированную 5% скваленом, (фракция $0.25\text{--}0.5$ мм), газ-носитель – гелий. Расчет концентраций и идентификацию газовых компонентов проводили методом «абсолютной калибровки» с использованием программно-аппаратного комплекса «ЭКОХРОМ» для приема и обработки хроматографических данных.

Жидкие органические продукты реакции в водной и органической фазах идентифици-

ровали хромато-масс-спектрометрически на MSD 6973 (Agilent), $EI = 70$ эВ, объем пробы 1 мкл, колонки: HP-5MS, 0.32×50 см, $D_f 0.52$, 50°C (5 мин), $10^\circ/\text{мин}$, 270°C , $t_{\text{инж}} 250^\circ\text{C}$, постоянный поток 1 мл/мин, деление потока $1/(100\text{--}200)$; CPSil-5, 0.15×25 см, $D_f 1.2$, 50°C (8 мин), $10^\circ/\text{мин}$, 270°C , $t_{\text{инж}} 250^\circ\text{C}$, $P_{\text{инж}} 2.2$ бар, деление потока $1/300$.

Количественное содержание органических веществ определяли методом ГЖХ на хроматографе Кристалл-2000, колонка: Хромтэк SE-30, 0.25×25 см, $D_f 0.3$, 50°C (5 мин), $10^\circ/\text{мин}$, 280°C , $t_{\text{инж}} 250^\circ\text{C}$, $P_{\text{инж}} 1$ бар, деление потока $1/200$, ДИП, внутренний стандарт для органического слоя трифторметилбензол, для водного слоя – внутренняя нормализация. Содержание этилового спирта в водной фазе определяли ГХ-МС по соотношению интегральных сигналов спирта и воды методом абсолютной калибровки.

КС готовили путем механического перемешивания интерметаллического соединения (ИМС) состава $\text{TiFe}_{0.95}\text{Zr}_{0.03}\text{Mo}_{0.02}$ с $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с последующим формированием гидрида непосредственно в реакторе путем поглощения водорода при 20°C и давлении 10 МПа в мольном соотношении 1 : 1. Затем осуществляли термодесорбцию части водорода из структуры интерметаллида при увеличении температуры до 350°C в среде аргона.

$[\text{TiFe}_{0.95}\text{Zr}_{0.03}\text{Mo}_{0.02}]\text{H}_x$ получали без предварительного поглощения водорода, в ходе обработки ИМС водородом при 100°C в течение $10\text{--}12$ ч со скоростью $5\text{--}7$ л/ч.

Результаты и их обсуждение

При температуре $300\text{--}350^\circ\text{C}$ и давлении $2\text{--}5$ МПа в присутствии КС изобутиловый и изоамиловый спирты превращаются в алканы, как минимум с удвоенным углеродным остовом исходного спирта. Выход алкановых фракций составляет 60 и 35 масс.%, соответственно. Данные материального баланса превращения спиртов указывают, что остальными продуктами являются кислородсодержащие и газообразные соединения. Состав алкановой фракции зависит от природы спирта. Так, 2-метил-1-пропанол и 3-метил-1-бутанол с достаточно высокой селективностью превращаются в продукты димеризации углеводородного остова спиртов – диметилгексаны и диметилотканы, соответственно (рис. 1).

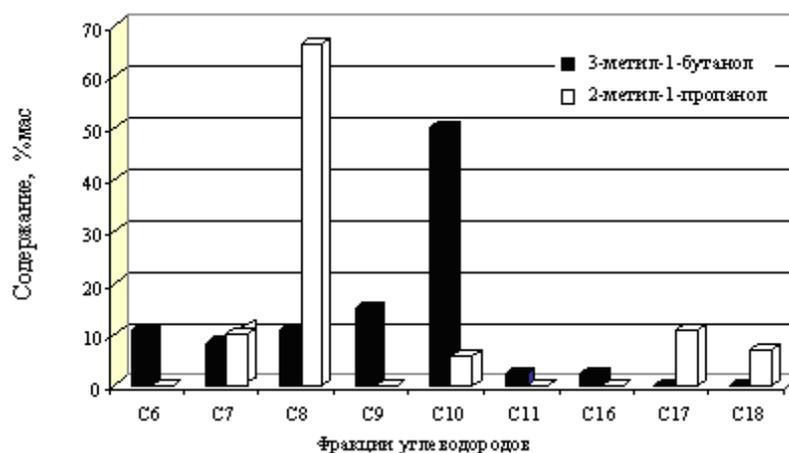


Рис. 1. Составы углеводородных фракций, полученных в реакции восстановительной дегидратации 2-метил-1-пропанола и 3-метил-1-бутанола (Ar, 350 °С; $[\text{TiFe}_{0.95}\text{Zr}_{0.03}\text{Mo}_{0.02}]\text{H}_{0.36} + \text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Синергический эффект в образовании алканов при использовании двухкомпонентной композиции, состоящей из гидрида интерметаллического соединения и алюмоплатинового катализатора, представлен данными табл. 1.

Из данных табл. 1 видно, что в присутствии КС содержание алкановых углеводородов в 1.5–2 раза выше, чем в присутствии каждой из систем в отдельности. Важно отметить, что в

составе алкановых продуктов восстановительной дегидратации спиртов содержание изоалканов является доминирующим.

В отличие от восстановительной дегидратации изопентанола и изобутанола, превращения этанола сопровождаются образованием алкановой фракции состава $\text{C}_5\text{--}\text{C}_{10}$, в которой количество «димерных» углеводородов C_4 составляет лишь незначительную часть углеводородной фракции.

Таблица 1. Превращения 3-метил-1-бутанола для различных каталитических систем (350 °С, 5 МПа, подача спирта 0.3–0.6 ч⁻¹).

Катализатор	Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	TiFe _{0.95} Zr _{0.03} Mo _{0.02}	TiFe _{0.95} Zr _{0.03} Mo _{0.02} + Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
Конверсия, %	69.7	43.8	79.6
Выход газа на превр. спирт, масс. %	51.9	31.0	64.6
CO	0.1	-	10.7
CO ₂	8.8	-	5.0
$\Sigma\text{C}_1\text{--}\text{C}_5$	43.0	31.0	48.8
Выход жидких продуктов на превр. спирт, масс. %	47.9	68.9	35.4
Углеводороды нормального и изо-строения	13.9	9.4	20.4
C ₆ (метилпентаны)	-	-	2.2
C ₇ (диметилпентаны)	-	-	1.7
C ₈ (метилгептаны)	9.9	6.2	2.2
C ₉ (метилоктаны)	1.5	-	3.1
C ₁₀ (диметилоктаны)	2.5	3.2	10.2
C ₁₁ (метилдеканы)	-	-	0.5
C ₁₆ (тетраметилдеканы)	-	-	0.5
Кислородсодержащие	19.6	46.3	3.8
C ₅ (диметилпропаналь)	12.3	-	-
C ₅ (3метилбутаналь)	-	31.1	-
C ₅ (метилбутаналь)	-	-	1.4
(дизоамиловый эфир)	1.0	7.8	0.5
(изоамилизвалерат)	6.3	7.4	1.9
Неидентифицированные твердые продукты	8.5	6.0	6.6
Вода	5.9	7.2	4.7

Ранее была отмечена тенденция изменения селективности в восстановительной дегидратации циклопентанола, осуществляемой в присутствии плавленного железосодержащего катализатора, промотированного кислотными добавками [6]. Оксиды и карбиды железа, могут рассматриваться как слабые твердые кислоты. Используемый сокатализатор Pt/ γ -Al₂O₃ также является твердой кислотой. В то же время в реакции Гербэ, в которой реализуется кросс-конденсация пропанола и

метанола, приводящая к удлинению углеродного остова спирта и образованию изобутанола, наиболее селективное протекающее реакция было отмечено в присутствии стационарного слоя MgO [2, 6].

В этой связи для изучения влияния кислотно-основных свойств на селективность реакции восстановительной дегидратации спиртов к базовой каталитической композиции добавляли небольшие количества γ -Al₂O₃ и MgO (табл. 2).

Таблица 2. Влияние добавок (γ -Al₂O₃ и MgO) на селективность восстановительной дегидратации этанола (350 °С, 5 МПа, 0.2 мл/мин).

Каталитическая система	Конверсия ROH, %	Выход газа, масс. %	Выход* жидких продуктов, масс. %	Состав жидкого продукта		
				Окси-генаты	Углеводороды Всего	<i>n</i> -/ <i>изо</i> -
ИМС + Pt/ γ -Al ₂ O ₃	70	25	76	57	43	7/18
ИМС + Pt/ γ -Al ₂ O ₃ + MgO	93	25	75	29	71	5/66
ИМС + Pt/ γ -Al ₂ O ₃ + γ -Al ₂ O ₃	69	21	79	78	22	5/17

* Без учета воды; ИМС – [TiFe_{0.95}Zr_{0.03}Mo_{0.02}]_xH_x, где x < 0.09 моль.

Таблица 3. Выход кислородсодержащих продуктов восстановительной дегидратации этанола (ИМС – [TiFe_{0.95}Zr_{0.03}Mo_{0.02}]_xH_x, где x < 0.09 моль).

Каталитическая система	ИМС + Pt/ γ -Al ₂ O ₃	ИМС + Pt/ γ -Al ₂ O ₃ + MgO	ИМС + Pt/ γ -Al ₂ O ₃ + γ -Al ₂ O ₃
Выход, масс. %	56.8	29.4	78.2
<u>Спирты, в том числе</u>	1.3	9.4	–
гексанол	0.1	–	–
бутанол	0.7	9.4	–
2,3- диметил-1-бутанол	0.5	–	–
<u>Альдегиды, в том числе</u>	1.4	3.2	4.7
ацетальдегид	0.3	0.9	3.5
триметилбутаналь	1.1	–	–
бутаналь	–	1.1	1.2
гексаналь	–	1.2	–
<u>Простые эфиры, в том числе</u>	38.6	16.1	68.9
диэтиловый эфир	35.5	12.4	55.3
этилпропиловый эфир	2.9	–	–
этилбутиловый эфир	0.2	3.7	13.2
этилгептиловый эфир	–	–	0.4
Сложные эфиры	15.4	–	–
этилов.эфир бут.кисл.	13.2	–	–
этилов.эфир гепт.кисл.	2.2	–	–
<u>Ацетали, в том числе</u>	0.1	0.8	4.6
диэтоксипропан	0.1	–	4.1
диэтоксиэтан	–	0.8	–
диэтоксидбутан	–	–	0.5
Всего кислородсодержащих	56.8	29.4	78.2

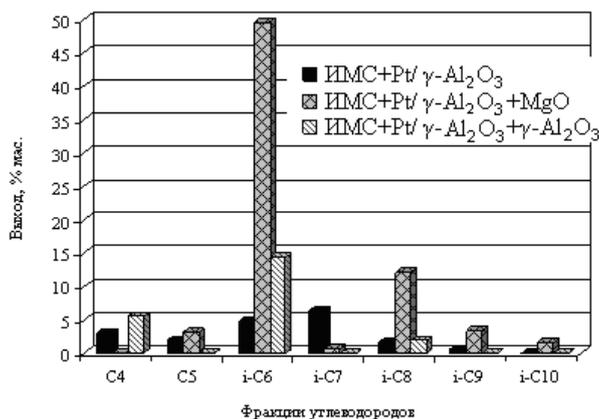


Рис. 2. Выход жидких углеводородов в реакции восстановительной дегидратации этанола (ИМС – $[\text{TiFe}_{0.95}\text{Zr}_{0.03}\text{Mo}_{0.02}]\text{H}_x$, где $x < 0.09$ моль).

При сравнении составов продуктов реакции, представленных в табл. 2, видно, что варьирование состава катализатора оказывает влияние на изменение выхода алканов и кислородсодержащих соединений. Выход газообразных продуктов, состоящих из легких углеводородов $\text{C}_1\text{--C}_5$, монооксида и диоксида углерода, остается приблизительно постоянным. Образование оксида углерода может быть связано с декарбонилированием ацетальдегида, который, в свою очередь, образуется в результате дегидрирования этанола, или с реализацией реакции водяной конверсии этанола с образованием монооксида углерода и водорода.

Изменение селективности процесса характеризуется, главным образом, варьированием содержания диэтилового эфира (ДЭЭ) и алканов (табл. 3): снижение селективности в образовании алканов сопровождается заметным повышением выхода ДЭЭ.

Образование ДЭЭ, по всей вероятности, происходит по независимому параллельному маршруту на кислотных центрах $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, всегда присутствующего в составе сокатализатора $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Это направление реакции стано-

вится доминирующим при добавлении в систему дополнительного количества $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (табл. 3).

Резкое изменение селективности в данном процессе, при добавлении оксида магния, имеет аналогии с протеканием реакции Гербэ в присутствие стационарного слоя MgO [7, 8].

В этой реакции увеличение углеродной цепи спирта, приводящее к образованию изобутанола, является результатом кросс-конденсации альдегидов, образуемых из метанола и пропанола [2, 6].

Важно отметить, что в присутствии основной добавки, помимо увеличения выхода алкановой фракции, в ее составе доминируют изопарафиновые углеводороды, являющиеся наиболее ценными компонентами моторных топлив (рис. 2).

Приведенные выше результаты показывают, что комбинированные системы на основе гидридов интерметаллических соединений являются достаточно эффективными катализаторами новой реакции восстановительной дегидратации спиртов, приводящей к образованию углеводородной фракции со значительным содержанием изоалканов.

ЛИТЕРАТУРА:

1. March, J. Advanced organic chemistry. Reaction, mechanisms and structures / J. March. – N.Y. : Wiley and Sons, 1992. – 970 p.
2. Weissmehl, K. Industrial organic chemistry / K. Weissmehl, H. J. Aepfe. – N.Y. : VCH Weinheim, 1993. – 457 p.
3. Вацуро, К. В. Именные реакции в органической химии. Справочник / К. В. Вацуро, Г. Л. Мищенко. – М. : Химия, 1976. – 528 с.
4. Catalysis from A to Z. Concise Encyclopedia / B. Cornils, W. A. Herrmann, R. Schlogl, C. H. Wong (Eds). – N.Y. : Wiley, VCH Weinheim, 2000. – 370 p.
5. Способ получения изоалканов C_8 или C_{10} : Заявка на патент / М.В. Цодиков, В.Я. Кугель, Ф.А. Яндиева, Е.В. Сливинский, Н.А. Платэ [и др.] – № заявки 2002118592, дата приоритета от 17.07.02. – RU №2220941, СО7С1/20.СО7С9/16, 2004 г.
6. Восстановительная дегидратация спиртов: путь к алканам / М.В. Цодиков, В.Я. Кугель, Ф.А. Яндиева, Г.А. Клигер, Л.С. Глебов, А.И. Микая, В.Г. Заикин, Е.В. Сливинский, Н.А. Платэ, А.Е. Гехман, И.И. Моисеев // Кинетика и катализ. – 2004. – Т.45, № 6. – С. 1–5.
7. Catalytic processes and proven catalysts / W. Ueda, T. Ohshida, T. Kubawara, Y. Morikawa. // Catal. Lett. – 1992. – № 12. – P. 7–14.
8. Olah, G. A. Hydrocarbon chemistry / G. A. Olah, A. J. Molnar. – N.Y. : Wiley&Sons Inc., 1995. – 527 P.