

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ БИОЭТАНОЛА В АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ В ПРИСУТСТВИИ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

В.Ф. Третьяков, заведующий кафедрой, Чан Тхи Куинь Ньы, аспирант,

*Р.М. Талышинский, ведущий научный сотрудник,

*А.М. Илолов, научный сотрудник, Н.А. Французова, доцент

кафедра Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива

им. А.Н. Баширова МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

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

Москва, 119991 Россия

e-mail: tretjakov@ips.ac.ru

Исследовано инициирующее влияние пероксида водорода на процесс каталитического превращения этанола в ароматические углеводороды. Показано, что суммарный выход ароматических углеводородов повышается с увеличением времени контакта и температуры в тех условиях, когда в отсутствие пероксида водорода происходит быстрое коксование поверхности цеолитсодержащего катализатора HZSM-5. Высказана гипотеза о модифицирующем действии пероксида водорода путем гидроксирования поверхности катализатора и иницировании лимитирующей стадии олигомеризации этилена с участием пероксидных радикалов $\text{HO}_2^\bullet$.

Ключевые слова: биоэтанол, пероксид водорода, ароматические углеводороды, этилен, топливо, бензин, экология, цеолит HZSM-5, иницирование, катализ, олигомеризация, гидроксирование, пероксидные радикалы.

В настоящее время в связи с растущим мировым потреблением углеводородного топлива и сокращением нефтяных запасов ведется активный поиск замены традиционного углеводородного сырья. Использование альтернативных видов сырья для производства химической продукции и синтетических углеводородных топлив позволит снизить их зависимость от нефти и сократить выбросы вредных веществ в окружающую среду [1, 2].

Одним из доступных альтернативных источников сырья является биомасса, основным традиционным способом превращения которой является ее ферментация в биоэтанол. При пропуске биоэтанола через цеолиты со структурой HZSM-5 образуется ряд ароматических и алифатических углеводородов различного строения. Этот процесс по аналогии с процессом конверсии метанола MTG (methanol-to-gasoline) известен под названием ETG (ethanol-to-gasoline) [3–5]. Механизм реакции включает в себя дегидратацию этанола, олигомеризацию образующегося этилена с последующим крекингом и ароматизацией получающихся олефинов или олефиновых фрагментов. Первая стадия дегидратации этанола проходит с высокой скоростью и практически не зависит от селективности катализатора по жидким продуктам реакции. А ключевой лимитирующей стадией конверсии этанола является олигомеризация этилена, образующегося на первом этапе процесса из этанола [6].

В патентах [7, 8] показана принципиальная возможность иницирования гетерогенно-каталитических процессов с помощью пероксида

водорода. Иницирующий эффект достигается за счет механизма сопряжения стадий образования радикалов $\bullet\text{OH}$ и $\bullet\text{HO}_2$ с ключевыми медленными стадиями, определяющими кинетику процессов превращения метанола в формальдегид или этанола в дивинил. Наряду с иницирующим эффектом, по мнению авторов работ [9, 10], пероксид водорода модифицирует поверхность катализатора гидроксильными группами и предотвращает образование кокса на поверхности катализатора. В этой связи можно предположить, что ключевая стадия конверсии этанола (олигомеризация этилена) может быть интенсифицирована под воздействием радикалов $\bullet\text{OH}$ и $\bullet\text{HO}_2$. Такой подход является альтернативным по отношению к поиску химических добавок к катализатору, что позволяет обеспечить эффективное управление селективностью, используя автономную подачу пероксида водорода в реактор и меняя степень восстановления поверхности катализатора *in situ*.

В связи с этим, ниже приводятся результаты получения ароматических углеводородов из этанола на катализаторе HZSM-5 в присутствии пероксида водорода (0.5–1.5%).

Экспериментальная часть

В работе использовали цеолитный катализатор $\text{ZnO}/\text{FeO}_x/\text{HZSM-5}$ ($\text{Si}/\text{Al} = 50$). Исследования каталитической конверсии этанола проводились на проточных установках в лабораторном стеклянном (загрузка 2 см³ катализатора) и в укрупненном металлическом (загрузка 70 см³ катализатора) реакторах. Темпе-

ратурный диапазон исследования составлял 350–450°C. Объемная скорость по жидкому потоку варьировалась в пределах 0.5–3.5 ч⁻¹. Влияние концентрации H₂O₂ изучалось в пределах 0.5–1.5% мас. Этанол или этанол с H₂O₂ с помощью шприцевого насоса подавали в зону испарения реактора и далее в слой катализатора. Продукты реакции поступали в конденсатор с водяным охлаждением, образующая жидкая фаза, представляющая собой водную и углеводородную фракции, отбиралась в приемник. Углеводородную фракцию отделяли от водной в делительной воронке. Газовая фаза на выходе из реактора направлялась на хроматографический анализ (хроматограф «Кристалл-2000»: длина колонки 3 м, диаметр 3 мм, фаза «Рогарак Q», газ-носитель – гелий (25 см³/мин), детекторы ПИД и ДТП). Жидкую углеводородную фракцию анализировали на хроматографе «Кристалл Люкс-4000М» (длина колонки 30 м, диаметр 0.3 мм, фаза – SE-30, газ-носитель гелий (20 см³/мин), термопрограммированный режим 30–175°C (5°C/мин), детектор ПИД) и с помощью хроматомасс-спектрометрии.

В работе использовался 96% этанол. При добавлении 50%-го раствора пероксида водорода (о.с.ч.) в расчете на получение 1% мас. в потоке получался раствор, содержащий 94% этанола, 5% воды и 1% пероксида водорода. При использовании исходного этанола с концентрацией менее 95%, при разбавлении раст-

вором пероксида водорода эффект инициирования не достигался. По-видимому, в этом случае пероксид водорода разлагался в ходе процесса не на гидроксильные радикалы с последующим образованием пероксидных радикалов, а шло обычное разложение его на воду и атомарный кислород.

Конверсия этанола составляла в рассматриваемом диапазоне варьирования температуры и объемной скорости не менее 99%.

Выход продукта на пропущенный этанол, примерно равный селективности, рассчитывался по отношению массы получаемого продукта к массе пропущенного этанола с учетом средней молекулярной массы продукта, в соответствии с данными хроматографического анализа и стехиометрией образования ключевых веществ – участников реакции.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены выходы органического конденсата, полученного в процессе превращения этанола при разных температурах и при разных временах контакта. Видно, что добавка пероксида водорода сильно влияет на выход жидких углеводородов в процессе конверсии этанола. В отсутствие пероксида водорода при $w = 1 \text{ ч}^{-1}$ выход жидких углеводородов снижается с 24 до 19% при повышении температуры от 350 до 450°C, а в присутствии пероксида водорода в количестве 1%, при объемной скорости 1 ч⁻¹, – возрастает и достигает 33.5% (рис. 1).

Таблица 1. Влияние концентрации пероксида водорода и времени контакта на выход жидких углеводородов в процессе превращения этанола

Темпе- ратура, °C	Концентрация пероксида водорода, % мас.	Время контакта, с	Выход органического конденсата, %	Концентрация ароматических углеводородов в органи- ческом конденсате, %	Конверсия этанола, %	
350	0	9.4	22.1	82.3	99.2	
	1		24.3	89.2	99.4	
365	0		24.0	86.4	99.5	
	1		25.2	87.7	99.6	
400	0		22.5	80.2	99.6	
	1		30.4	86.5	99.7	
450	0		19.0	65.3	99.9	
	1		32.0	86.4	99.9	
420	0			21.6	73.3	99.9
	1			33.5	91.0	100.0
		3.1	40.0	78.4	100.0	
		18.8	24.5	90.0	98.9	

Максимальный выход жидких углеводородов 33.5% наблюдался при температуре 420°C (рис. 1). Таким образом, в присутствии пероксида водорода снижается коксование поверхности катализатора и увеличивается выход целевых продуктов реакции. В отсутствие пероксида водорода при высоких температурах

(выше 400°C) в результате коксования поверхности происходит быстрая дезактивация катализатора в течение 10–15 мин. На рис. 2 приведены зависимости выходов жидких и ароматических углеводородов от объемной скорости в процессе конверсии этанола в присутствии 1% пероксида водорода и при температуре

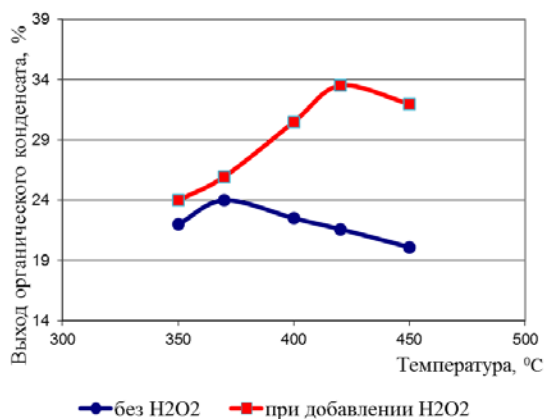


Рис. 1. Влияние пероксида водорода на выход жидких углеводородов в процессе конверсии этанола при объемной скорости 1 ч⁻¹ (температура 420°C).

420°C. В литературе авторами [11] отмечалось, что в отсутствие пероксида водорода объемная скорость 2 ч⁻¹ является оптимальной для получения жидких углеводородов. При повышении объемной скорости потока выход жидких продуктов реакции уменьшается. По-видимому, это связано с недостаточным временем контакта исходного сырья с катализатором для полной олигомеризации этилена. При этом необходимо отметить, что увеличение времени контакта с каталитической поверхностью повышает вклад медленной кинетической стадии олигомеризации этилена, приводя к увеличению выхода жидких углеводородов. Однако, в отсутствие пероксида водорода при очень низких объемных скоростях (от 0.8 до 0.5 ч⁻¹) с увеличением времени контакта с каталитической поверхностью образование углеводородов тормозится протеканием других реакций, в частности, коксообразованием на поверхности. Присутствие пероксида водорода в жестких условиях (с увеличением времени контакта и температуры: при температурах 400°C и выше, снижении объемной скорости до 1 ч⁻¹) обеспечивает повышение селективности олигомеризации с образованием продуктов целевого назначения, что не может быть осуществимо в отсутствие пероксида водорода. Но дальнейшее снижение объемной скорости подачи сырья (менее 1 ч⁻¹) в присутствии пероксида водорода способствует олигомеризации этилена, образующегося при дегидратации этанола, в олигомеры, углеводородные цепочки которых не достаточно длинные, что приводит к снижению выхода высокомолекулярных ароматических соединений.

Результаты исследования показали, что максимальный выход жидких углеводородов достигался при концентрации пероксида водорода 1%

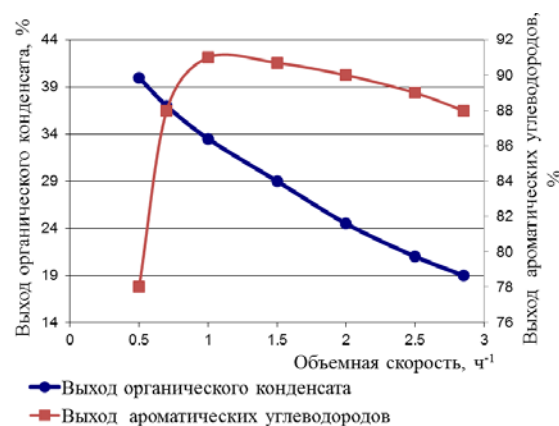
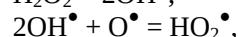
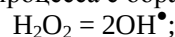


Рис. 2. Влияние объемной скорости на выходы жидких и ароматических углеводородов в процессе конверсии этанола при добавке 1% H₂O₂ (температура 420°C).

(табл. 2). При концентрации пероксида водорода 0.5% в процессе конверсии этанола среди жидких продуктов преимущественно образуются алифатические углеводороды. С увеличением концентрации пероксида водорода увеличивается концентрация ароматических соединений. При этом, в диапазоне концентраций H₂O₂ 1.0–1.5% наблюдается увеличение концентрации высокомолекулярных ароматических углеводородов. Это указывает на то, что присутствие пероксида водорода способствует ускорению образования ароматических углеводородов и других компонентов биотоплива.

Таким образом, с одновременным применением катализатора и инициатора достигается синергетический эффект, благодаря которому возрастают как выход органической фазы, так и выход ароматических углеводородов. Механизм действия пероксида водорода мы связываем с тремя его функциями. При простом разложении $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{O}^\bullet$ блокируется кокс, что способствует саморегенерации катализатора. Разложение пероксида на гидроксильные ионы модифицирует поверхность катализатора, обеспечивая селективность олигомеризации в целевых направлениях с образованием ароматических углеводородов и других элементов биотоплива. И, наконец, собственно инициирование процесса осуществляется путем развития в газовой фазе с последующим протеканием на поверхности катализатора радикально-цепного процесса с образованием радикалов:



способствующих ускорению образования продуктов целевого назначения в жестких условиях, т.е. при увеличении времени контакта и температуры, что не может быть осуществимо в отсутствие пероксида водорода.

Таблица 2. Состав жидких углеводородных продуктов конверсии этанола в присутствии H_2O_2 ($T = 420^\circ\text{C}$, $w = 1 \text{ ч}^{-1}$).

Компонент	Компонентный состав органического конденсата, % мас.		
	Концентрация пероксида водорода, % мас.		
	0.5	1.0	1.5
C4	3.06	0.64	1.54
C5	10.77	6.38	7.42
Гексан	0.33	0.28	0.2
Бензол	0.73	0.57	0.4
Циклогексан	0.14	0.17	0.09
C7–C8	5.27	2.67	4.27
Толуол	12.24	14.37	11.18
Этилбензол	5.14	5.95	5.58
<i>m(n)</i> -Ксилол	20.96	24.7	22.36
<i>o</i> -Ксилол	6.32	7.15	6.47
Метилэтилбензол	19.04	20.3	21.22
Триметилбензол	9.77	10.37	11.18
Диэтилбензол	2.97	3.09	3.69
Диметилэтилбензол	3.26	3.37	4.41
Нафталины	0	0	0
Органический конденсат	32	33.5	28.3
Сумма ароматических углеводородов	80.43	89.87	86.49

Выводы

В ходе проведенной работы предложен новый инициированный каталитический процесс получения биотоплива и важных продуктов нефтехимии из этанола [12]. Установлено,

что максимальная селективность по жидким и ароматическим углеводородам достигается при концентрации пероксида водорода 1%, температуре 420°C и скорости подачи этанола 1 ч^{-1} .

ЛИТЕРАТУРА:

1. Третьяков В.Ф. Биоэтанол – стратегия развития топливного и нефтехимического комплекса // Хим. техника. 2008. № 1. С. 8–12.
2. Van Haveren J., Scott E.L., Sanders J. Bulk chemicals from biomass // Biofuels, Bioprod. Bioref. 2008. V. 2. P. 41–57.
3. Schulz J., Bandermann F. Conversion of ethanol over zeolite H-ZSM-5 // Chem. Eng. Technol. 1994. V. 17. P. 179–186.
4. Aguayo A.T., Gayubo A.G., Tarro A.M., Atutxa A., Bilbao J. Study of operating variables in the transformation of aqueous ethanol into hydrocarbons on an HZSM-5 zeolite // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2002. V. 77. P. 211–216.
5. Machado N.R.C.F., Calsavara V., Astrath N.G.C. Obtaining hydrocarbons from ethanol over iron-modified ZSM-5 zeolites // Fuel. 2005. V. 84. P. 2064–2070.
6. Третьяков В.Ф., Чан Тхи Куинь Ньы, Третьяков К.В., Сильченкова О.Н., Матышак В.А. Превращение этанола на модифицированном цеолите HZSM-5 по данным спектрокинетических исследований *in situ* // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 6. С. 962–965.
7. Третьяков В.Ф., Тальшинский Р.М., Илолов А.М. Способ получения формальдегида : пат. 2404959 Российская Федерация. – Заявка № 2009115308, заявл. 23.04.2009, опубл. 21.11.2010. Бюл. № 33.
8. Третьяков В.Ф., Хаджиев С.Н., Тальшинский Р.М., Максимов А.Л., Илолов А.М. Способ получения дивинила (варианты) : пат. 2459788 Российская Федерация. – Заявка № 2010148026/04, заявл. 26.11.2010, опубл. 27.08.2012. Бюл. № 24.
9. Илолов А.М., Тальшинский Р.М., Третьяков В.Ф., Третьяков К.В., Французова Н.А. Кинетическая модель инициированного дегидрирования метанола в формальдегид в присутствии наноструктурированного кремнийсодержащего катализатора // Нанотехнологии. Наука и производство. 2012. № 2 (17). С. 7–30.
10. Третьяков В.Ф., Тальшинский Р.М., Илолов А.М., Тшисвака Мутombo, Третьяков К.В., Забористов В.Н., Ряховский В.С., Таракулова А.О. Научные и практические аспекты производства дивинила из биоэтанола // Автогазозаправочный комплекс + альтернативное топливо (Международ. научно-техн. журн.). 2012. № 8 (68). С. 16–27.

11. Иса Юсуф (Макарфи), Третьяков В.Ф., Французова Н.А., Коваль Л.М., Ерофеев В.И., Трушин А.А. Конверсия этанола и водноэтанольных смесей на промышленном катализаторе HZSM-5 // Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4. № 5. С. 52–55.

12. Третьяков В.Ф., Талышинский Р.М., Илолов А.М., Французова Н.А., Третьяков К.В., Ряховский В.С., Забористов В.Н. Способ одновременного получения ароматических углеводородов и дивинила в присутствии инициатора – пероксида водорода : положительное решение по заявке № 2012157344 о выдаче патента от 18.09.2013.

CATALYTIC BIOETHANOL CONVERSION INTO AROMATIC HYDROCARBONS WITH HYDROGEN PEROXIDE

V.F. Tretyakov[@], Tchan Thi Quỳnh Ny, R.M. Talyshinsky*, A.M. Ilolov*,
N.A. Frantsuzova

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

*A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Moscow 119991 Russia

[@] Corresponding author e-mail: tretjakov@ips.ac.ru

The initiating action of hydrogen peroxide on the catalytical transformation of ethanol into aromatic hydrocarbons was studied. It was shown that the total yield of aromatic hydrocarbons increases with increasing time of contact and temperature, when rapid coking of the surface of the zeolite-containing catalyst HZSM-5 occurs in the absence of hydrogen. The modifying action of hydrogen peroxide by the catalyst surface hydroxylation and initiation of the rate-limiting step of ethylene oligomerization with the participation of peroxide radicals HO₂[·] was hypothesized.

Key words: bioethanol, hydrogen peroxide, aromatic hydrocarbons, ethylene, fuel, топливо, benzene, ecology, zeolite HZSM-5, initiation, catalysis, oligomerization, hydroxylation, peroxide radicals.