

## КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ БИОЭТАНОЛА. ОБЗОР

*В.Ф. Третьяков, заведующий кафедрой, \*Ю.И. Макарафи, аспирант,*

*\*Р.М. Талышинский, ведущий научный сотрудник,*

*Н.А. Французова, доцент, \*К.В. Третьяков, научный сотрудник  
кафедра Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого  
топлива им. А.Н. Башкирова МИТХТ им. М.В. Ломоносова*

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

*e-mail: tretjakov@ips.ac.ru*

**П** оказана принципиальная возможность комплексной переработки биомассы различного типа в ценные продукты органического, нефтехимического синтеза и мономеры синтетического каучука с целью альтернативной замены нефти. Сформулированы ключевые технологические, экономические и экологические проблемы по процессам превращения биоэтанола. Проведен анализ развития синтеза катализаторов нового поколения для процессов получения моторного топлива и углеводородов различных классов из биоэтанола.

*It is shown that biomass of different type can be processed into valuable products of organic and petrochemical synthesis and monomers of synthetic rubber in order to provide an alternative to the use of oil. The key technological, economical, ecological problems of bioethanol processing were stated. The analysis of development of new generation catalysts for motor fuels and hydrocarbons production from bioethanol is made.*

**Ключевые слова:** биомасса, биоэтанол, углеводороды бензинового ряда, олефины, ароматические углеводороды, синтетические моторные топлива, цеолитные катализаторы.

**Key words:** biomass, bioethanol, gasoline hydrocarbons, olefins, aromatic hydrocarbons, synthetic transport fuel, zeolite catalysts.

Уменьшение в мире природных энергоресурсов, нестабильность цен на нефть, а также ужесточение экологических требований к топливам стимулируют поиск альтернативных источников сырья для их производства. Использование угля и природного газа, как возможных невозобновляемых источников сырья для получения синтетического моторного топлива, приводит к выбросам диоксида углерода и токсичных газов в атмосферу при их сжигании. Более перспективным возобновляемым источником, отвечающим современным экологическим требованиям к топливному и химическому сырью, является биоэтанол из биомассы. Однако применение его в виде моторного топлива затруднено в связи с необходимостью изменения конструкции двигателей и ограниченностью использования в холодных регионах. В этой связи внимание исследователей сосредоточено в последние годы на создании технологических основ каталитической конверсии биоэтанола с получением углеводородов бензинового ряда, а также олефинов, ароматических углеводородов – сырья для нефтехимии.

Другими видами биотоплива для автотранспорта, существующего на сегодняшний день, считаются биобутанол и биодизель, получаемые также из биомассы. В перспективе для развития производства этих топлив планируется использование обогащенных фракций охижения древесины и продуктов вторичной переработки, получаемых газификацией биомассы. Несмотря на неизбежное удорожание продуктов вторичной переработки биоспиртов, данные

процессы могут быть выгодными, поскольку обеспечивают получение более качественных марок бензина или авиационного топлива.

Сопоставление возможностей использования биоэтанола, биобутанола и биодизеля для создания моторного топлива, проведенное в работе [1], указывает на необходимость решения ряда технологических проблем, связанных с их применением.

Биобутанол также не лишен недостатков, главным образом связанных с организацией производства, его высокой себестоимостью и ограничениями в выборе подходящего сырья для синтеза. При производстве биобутанола образуется большое количество отходов, главным образом ацетона, утилизация которого в громадных объемах, сопоставимых с 1/10 количества потребляемого топлива, также нуждается в проработке [2].

Недостатками биодизеля считаются высокая гигроскопичность и способность медленно растворять путепроводы, изготовленные из резины или пластмасс, кроме того, при производстве биодизеля образуется эквивалентное количество глицерина, рентабельная переработка которого находится в стадии научных исследований [3].

Перспективными природными источниками биотоплива считаются древесина, морские водоросли, злаковые и другие крахмалсодержащие растения, а также масличные культуры. Другим, но не менее важным направлением, является переработка отходов сельского хозяйства, лесной и пищевой промышленности, а также торговых сетей, отходы которых имеют

природное происхождение. Большинство стадий первичной переработки лигнин-содержащей биомассы (древесина, высушенные водоросли, жмых, шелуха злаковых культур, рапса, кукуруза) включают ее газификацию, с получением синтез-газа или метана, которые используются как топливо или перерабатываются по известным реакциям. Другим направлением переработки биомассы является выделение полупродуктов – растительных масел, сахаров, терпенов и природных каучуков, содержащихся в растениях в готовом виде, и их дальнейшее превращение в топливо или продукты нефтехимии. Третье направление – это биотехнологическая переработка, куда можно отнести сбраживание биомассы в спирты, получение метана при помощи специальных бактерий, производство уксусной кислоты и некоторые другие превращения на основе процессов жизнедеятельности микроорганизмов.

Все вышеупомянутые способы имеют свои плюсы, определяемые выбором исходного сырья или технологической схемы процесса. Зачастую при этом необходимо учитывать выделение ряда продуктов тонкого органического синтеза, резко снижающее себестоимость основного процесса. Однако при этом имеют место специфические недостатки, связанные с побочными продуктами, относительно высокими скоростями процессов и со сложностью выращивания той или иной биологической культуры.

Составляющие древесины можно использовать как твердое топливо, однако, эффективность их сжигания, также как и сжигания древесины, невелика, а количество выделяющихся при этом вредных веществ во много раз превышает количество, получаемое при сжигании отработанными путями нефтяных фракций. Перспективными путями переработки целлюлозы считаются газификация, пиролиз, ожижение и гидролиз. К процессам газификации примыкают процессы пиролиза и ожижения древесины, протекающие при ее нагревании в инертной атмосфере или в атмосфере водорода. В ходе такой обработки рвутся многочисленные связи, удерживающие мономеры в составе полимерной структуры.

Расчет показывает, что при наличии крупнотоннажного производства, использующего древесную щепу в качестве основного сырья, рентабельность данного процесса достигалась при цене 80\$ за баррель жидкого продукта. При ужесточении экологических требований, с учетом удорожания аппаратного оформления и капитальных затрат, создание крупнотоннажного производства на базе данной технологии в ближайшие двадцать лет маловероятно. Детально перспективы разви-

тия рассмотренной технологической проблемы изложены в нескольких больших обзорах, посвященных перспективам производств как топлив, так и продуктов тонкой химии из древесины [4–6] и другого целлюлозо-лигнинсодержащего биосырья [7–14].

Мировое производство этанола базируется на двух методах: нефтехимическом и биотехнологическом (ферменты или бактерии). Нефтехимический метод [15–20] заключается в гидратации этилена в присутствии неорганических кислот. Простота технологического оформления и высокая производительность делает этот метод чрезвычайно привлекательным в условиях низкой стоимости используемого сырья. В настоящий момент из-за негативного баланса цен между этанолом и этиленом данный метод практически полностью вытеснен процессами на основе переработки биомассы [21–23]. Ферментация глюкозы – это старейший метод производства этанола, применяющийся для изготовления алкогольных напитков. В качестве сырья используется продукция сельского хозяйства, содержащая сахара, крахмал или целлюлозу, а также отходы древесной промышленности и бытовые отходы. Дрожжевую ферментацию глюкозы [24–26] проводят при комнатной или слегка повышенной температуре в отсутствие кислорода, поскольку наличие последнего приводит к дальнейшему окислению спирта в уксусную кислоту. Согласно общему уравнению процесса, на каждую молекулу получаемого этанола приходится 1 молекула  $\text{CO}_2$  по реакции:



При повышении концентрации этанола в смеси до 14% происходит массовая гибель дрожжей. На практике процесс останавливают на уровне концентрации спирта 9-10% [26], поскольку дрожжи используются и на последующих циклах конверсии. Выход спирта в пересчете на глюкозу и подобные соединения составляет 88-92%, побочными продуктами являются глицерин (3-5%) и твердые продукты (3-8%), состоящие из триглицеридов и жиров. Получаемая смесь подвергается перегонке с целью повышения концентрации этанола и доведения продукта до требуемого товарного вида. В настоящее время проводятся многочисленные работы по повышению жизнестойкости бактерий и оптимизации производства.

Организацию современных процессов производства биоэтанола удобно проследить в развивающемся проекте IBUS (Inbicon A/S, Дания), основанном на переработке пшеничной соломы, который поддерживается рядом ведущих европейских фирм [27]. Данный процесс состоит из нескольких стадий переработки, включающих в себя первичное измельчение сырья и выделение растительных волокон, их

ожигание и сбраживание, разделение фракций и дистилляцию получаемого этанола. Твердые отходы производства, содержащие, в основном, лигнин, используются как топливо для поддержания тепла, а черная патока после первичной обработки служит в качестве корма для домашнего скота. Выход этанола на 1 тонну соломы составляет 143 кг, также в процессе получается 353 кг твердого биотоплива и 420 кг патоки. Твердое биотопливо служит для выработки электричества и обогрева дистилляторов, патока и биоэтанол – конечные продукты. Патока, содержащая большое количество сахаров, используется как корм для домашнего скота, ее применение одобрено датским союзом потребителей. Расчет заводских затрат по схеме IBUS в США показывает, что при ежедневной переработке 1000 тонн соломы стоимость этанола на конец 2007 года составляет 0.43 Евро за литр, при стоимости его на рынках США и Европы 0.35 и 0.55 Евро, соответственно. В настоящее время данный процесс является чрезвычайно перспективным для стран с умеренным климатом и развитым сельским хозяйством, поскольку он практически не зависит от колебаний цен на внешние энергоносители, обеспечивая себя необходимой энергией за счет сжигания побочных продуктов.

В соответствии с расчетом стоимости производства этанола из различных видов сырья в 2008 году, приведенном в работе [28], себестоимость производства этанола из крахмалосахаросодержащих продуктов – зерна и сахарной свеклы в Европе до стадии его конечной переработки в топливо составляет 0.53 и 0.45 Евро за литр, соответственно. При использовании лигнинсодержащего сырья (древесина, солома) себестоимость этанола за литр колеблется от 0.56 до 0.46 Евро за литр. При наличии процесса переработки пентоз стоимость этанола из лигнинсодержащего сырья снижается на 5-20% [29]. Себестоимость биоэтанола в развивающихся странах с более низким уровнем жизни и более подходящим для выращивания сахарного тростника климатом, естественно, ниже. Себестоимость этанола в Бразилии в 2006 году составляла 0.22\$ за литр, в то же самое время в США этанол обходился в 0.35\$ за литр. В настоящее время соотношение цен на этанол в США и Бразилии несколько уменьшилось, за счет государственного стимулирования данной отрасли и последовавшего подъема производства.

По данным Market Research Analyst мировое производство биоэтанола в 2008 году составило 16.285 млрд. галлонов или 49 млн. тонн [30]. Прогноз увеличения объемов производства до 2012 года, опубликованный тем же агентством, останавливается на цифре 65 млн. тонн в год. Для сравнения, только экспорт нефти странами

ОПЕК в конце 2008 года составлял около 30 млн. баррелей в день, что соответствует 1.25 млрд. галлонов в день или 1500 млн. тонн в год. Исходя из данных цифр, производство этанола в настоящий момент покрывает лишь незначительную долю мировых потребностей в нефти, однако в будущем его доля может возрасти при наличии благоприятной ценовой конъюнктуры и государственных субсидий.

В работе [31] рассмотрены возможные перспективы развития событий в ближайшие пятнадцать лет по отношению к основным полупродуктам нефтехимического синтеза: бутанолу, уксусной, адипиновой и янтарной кислотам, этилену, этилацетату и др.

По сравнению с разбросом цен на нефть, на рынке биотоплива наблюдались колебания цен в пределах 30-50% относительно цены января 2008 года. Сопоставление цен в ноябре 2008 года показывает, что тонна биодизеля – метилового эфира рапсового масла стоила 1150\$, а тонна биоэтанола – около 600\$, т.е. практически в два раза дешевле. Прогнозы аналитиков по непрерывному росту цен на биотопливо в течение 2008 года, привязывавшиеся, в основном, к росту цен на продукты питания, не оправдались. Падение цен на биотопливо в конце года оказалось значительнее, чем на пшеницу или растительное масло, доказав перспективность будущего использования продуктов сельского хозяйства в топливных целях.

Использование биоэтанола в топливных целях во многом ограничено, главным образом, из-за его высокой гигроскопичности и возможности вымерзания растворенной воды при понижении температуры в холодных районах. В северных странах этанол смешивают с горючим и используют в качестве присадки к бензинам (5-15%). В настоящий момент перспективным считается дальнейшая переработка этанола в органические вещества и их смеси, обладающие более высокими топливными характеристиками, такими как удельная энергоемкость, низкая коррозионная активность, давление насыщенных паров и т.д. Таким образом, повышается степень соответствия произведенного биотоплива реальным маркам нефтяного топлива и, как следствие, его конкурентоспособность на мировых рынках. Большинство проектов по переработке этанола еще не имеют промышленной реализации, однако исследования в этом направлении ведутся как с целью получения полупродуктов нефтяного синтеза, так и для производства чистого топлива. В стратегии разработок в мировом масштабе доминируют четыре направления:

синтез этилена;

синтез ароматических углеводородов с

возможным последующим гидрированием их в реактивное топливо;

производство биотоплива;

синтез дивинила методом Лебедева-Ипатьева.

#### Синтез этилена

Этилен является продуктом дегидратации этанола и используется в нефтехимической промышленности для производства полиэтилена, оксида этилена и дихлорэтана. Реакция получения этилена из этанола известна уже несколько веков:



и катализируется твердыми и жидкими неорганическими кислотами.

Перспективными катализаторами этого процесса являются устойчивые к воде оксиды алюминия и титана, алюмосиликаты, цеолиты, сульфатированные окислы металлов и другие твердые пористые неорганические материалы, обладающие кислотными свойствами. Долгое время в промышленности использовался обратный процесс – получение этанола из этилена, однако уже в начале 80-х годов прошлого столетия конъюнктура цен на этанол и этилен на мировых рынках привела к его нерентабельности и вытеснению «нефтяного» этанола биоэтанолом. Согласно исследованиям, проведенным в 2007 году [33], при современном соотношении цен процесс получения этилена из этанола является рентабельным даже при закупке этанола из внешних источников. Доходность процесса можно резко повысить при организации совместного завода по двухстадийной схеме: биомасса → биоэтанол → этилен. Достаточно высокая рентабельность процесса уже привлекла мировых промышленных гигантов. Так, в 2008 году в Бразилии начали строиться заводы фирм DOW Chemical и Braskem с плановой мощностью 350 и 200 тыс. тонн полиэтилена в год, соответственно, базирующиеся на производстве этилена из биоэтанола [34]. Важной особенностью является чистота получаемого этилена – единственного непередельного продукта дегидратации, поскольку «нефтяной» этилен часто содержит примеси других непередельных углеводородов, мешающих получению высокочистого полиэтилена и полиэтилена повышенной плотности.

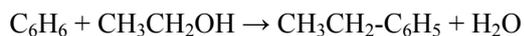
Современные процессы позволяют проводить реакцию дегидратации этанола практически с количественными выходами (99%) при использовании 95%-го этанола в качестве сырья и температуре 200–400°C в проточных реакторах непрерывного действия. Основные исследования по поиску новых схем организации процесса ведутся в направлении снижения температуры конверсии [35–40], а также уменьшения количества этанола в водно-

этанольных смесях и понижения требований к их чистоте [41–48]. Последняя идея актуальна для снижения себестоимости процесса, так как процессы дистилляции этанола являются самыми энергозатратными.

#### Синтез ароматических соединений и их гидрирование в компоненты биотоплива

Этилбензол – продукт алкилирования бензола, используемый, в основном, для производства стирола по реакции дегидрирования. Мировое производство этилбензола составляло в 2002 году 28 млн. тонн. Основным методом получения этилбензола в промышленности в настоящий момент является прямое алкилирование бензола этиленом, как газофазное на твердых неорганических кислотах, так и жидкофазное по Фриделю-Крафтсу на кислотах Льюиса [49].

Существует возможность алкилирования бензола и других ароматических соединений в газовой фазе этанолом, также происходящая на твердых, нерастворимых в воде неорганических кислотах или цеолитах:



На практике данную реакцию трудно остановить на стадии образования этилбензола. Алкилирование может протекать и дальше, приводя к образованию ди- и триэтилбензолов. Так, например, на катализаторе MnAPO-5 при 400°C выход диэтилбензолов при 47% конверсии смеси бензол–этанол составляет 17%, а этилбензола только 14% [50]. Варьируя соотношение реагентов в сторону увеличения концентрации бензола, можно существенно повысить выход целевого этилбензола. С другой стороны, *para*-диэтилбензол также является важным полупродуктом в синтезе стирол-дивинилбензолных полимеров, применяющихся в качестве ионообменных смол. Поэтому возможно и непосредственное дегидрирование продуктов этилирования бензола без их предварительного разделения.

Алкилирование толуола этанолом на цеолитах ZSM-5 приводит к образованию метилэтилбензолов, наиболее важным из которых является *para*-метилэтилбензол, используемый в производстве *para*-метилстирола. Структура цеолита HZSM-5 обеспечивает высокую селективность образования *para*-изомеров и препятствует их дальнейшему алкилированию.

Взаимодействие эквимольных количеств толуола с этанолом, протекающее на цеолите Ga-MFI (аналог ZSM) при 350°C, приводит к образованию метилэтилбензолов с селективностью 96%, содержание *para*- и *meta*-изомеров составляет 73.9 и 26%, соответственно [51].

Промышленных реализаций процессов алкилирования ароматических соединений эта-

нолом в настоящее время не существует, но имеется пилотная установка, на которой реализован процесс синтеза *para*-диэтилбензола из этанола и этилбензола на цеолитных катализаторах. При относительно невысоких значениях конверсии реагентов – 15-20%, селективность по *para*-диэтилбензолу составляет 97% [52], и данный процесс в настоящее время рассматривается как перспективный для дальнейшего масштабирования.

При пропускании этанола 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. Промышленной реализации процесса, как и пилотных установок, в настоящий момент не существует, несмотря на экономическую выгоду, поэтому ниже рассмотрены экспериментальные результаты, полученные в различных лабораториях мира.

Сразу после открытия цеолита ZSM-5 в 70-х годах прошлого столетия и обнаружения его активности в реакции конверсии метанола в жидкое топливо в ряде лабораторий мира были проверены возможности данной системы в конверсии других спиртов. В 1978 году авторами [53] было показано, что в интервале температур от 300-400°C цеолит HZSM-5 способен превращать этанол в смесь, содержащую 50-60% пропанобутановой фракции и 30-40% фракции жидких углеводородов, около 80% из которых составляют алифатические C5-C6-углеводороды, а также ксилолы и толуол.

В работе [54] было исследовано влияние воды и возможности перевода водноэтанольных смесей в ароматические углеводороды. При содержании воды около 30% и скоростях подачи этанола 0.07 ч<sup>-1</sup> вода практически не оказывает влияния на выход ароматической фракции, доля которой при температуре выше 320°C составляет до 45% от общего выхода углеводородов. Состав ароматической фракции практически не меняется с повышением температуры, доля фракции БТК составляет около 80% от общего количества ароматических углеводородов. Скорость потока реагентов в приведенных экспериментах далека от промышленной, составляющей в подобных реакциях 1-10 ч<sup>-1</sup>, при ее увеличении до 2 ч<sup>-1</sup> конверсия этанола начинает падать через сутки после начала эксперимента, количество ароматических углеводородов также снижается.

При исследовании влияния температуры и условий перевода NH<sub>4</sub>-ZSM-5 в кислотную форму на процессы конверсии метанола, этанола и крекинга углеводородов авторы [55] показали, что реакция образования ароматических соединений в ходе конверсии

этанола происходит на сильных кислотных центрах. Оптимальной температурой проведения деаммонирования является 500-600°C, на данную реакцию практически не влияют скорость нагрева в ходе процесса и используемый газ. При более высоких температурах происходит разрушение структуры цеолита, и конверсия этанола снижается.

Проведение реакции при 400°C в импульсном режиме обеспечивало выходы ароматических соединений 25-30%. При этом доля толуола среди них достигала 40%, а ксилолов – 30%.

Отравление сильных кислотных центров за счет необратимой адсорбции пиридина при 400-450°C [56] приводило к падению выхода ароматических соединений в ходе конверсии этанола при 370°C на цеолите HZSM-5 с 28 до 1-5%.

Было показано, что за процесс образования ароматических углеводородов ответственны сильные кислотные центры, а основным интермедиатом реакции, скорее всего, является этилен. Авторы [57] провели исследования влияния соотношения Si/Al в цеолите HZSM-5, ответственного за кислотность, на его селективность по ароматическим углеводородам в реакции конверсии этанола. На чистом силикалите, не содержащем в своем составе алюминия, образования ароматических соединений в ходе конверсии этанола не наблюдается. На цеолите HZSM-5 с соотношением Si/Al = 40 выход ароматических углеводородов в ходе импульсных экспериментов по конверсии этанола (400°C) составляет 20%.

Дальнейшее увеличение содержания алюминия до Si/Al = 13 приводит к увеличению выхода ароматических углеводородов до 30%. Композиционный состав ароматической фракции практически не меняется в интервале Si/Al = 40-10. Содержание бензола составляет 10-11%, толуола – 40-45%, ксилолов – 30%, этилбензола – 5%, высших ароматических углеводородов – 5-7%. Исследование механизма превращения этанола в импульсном микро-реакторе показало, что наиболее вероятным путем образования ароматических соединений является олигомеризация и ароматизация этилена и его олигомеров на кислотных центрах цеолита [58]. Конечный состав ароматической фракции зависит от большого числа параметров реакции, влияющих на стадии изомеризации и деалкилирования продуктов, получающихся при ароматизации этиленовых олигомеров. С ростом температуры скорость протекания этих стадий увеличивается, приводя к снижению средней молекулярной массы ароматической фракции.

Динамика зависимости выделения различных продуктов реакции на катализаторе HZSM-5 с соотношением Si/Al = 18 приведена в работе

[59]. Интересно отметить, что концентрация пропанобутановой фракции практически не меняется в интервале температур от 300 до 440°C и составляет 60%, концентрация C3-углеводородов возрастает с 20 до 40%, а концентрация бутановых – падает. При дальнейшем повышении температуры основным продуктом реакции становится этилен и наблюдается выделение метана. Среди жидких продуктов реакции большую долю составляют ароматические углеводороды, максимум их выделения приходится на диапазон от 340 до 360°C. Зависимость выхода жидких углеводородов от числа атомов алюминия в ячейке цеолита указывает на необходимость присутствия нескольких атомов для обеспечения конверсии этанола. При плотности атомов алюминия на ячейку менее 1.5 наблюдается селективное образование этилена в ущерб жидким продуктам конверсии. Интересным результатом является практически линейная зависимость образования углеродных отложений от селективности по ароматическим продуктам конверсии. Чем больше образуется ароматических углеводородов, тем больше накапливается отложений, количество которых может достигать до 7% от массы катализатора.

Изучение влияния давления, температуры и скорости потока этанола [60] показало, что в проточном реакторе при скорости потока 2.4 ч<sup>-1</sup> наибольшие выходы жидкой фракции углеводородов (70%) достигаются при температуре 350°C. Доля ароматических продуктов составляет 45-50%. Варьирование скорости потока от 1 до 12 ч<sup>-1</sup> приводит к быстрому снижению доли жидких продуктов конверсии до 5%.

Повышение давления до 0.15 МПа практически никак не сказывается на распределении продуктов конверсии абсолютного этанола, тогда как в случае 95%-го спирта выход жидких соединений повышается с 33 до 50% по алифатическим углеводородам и с 20 до 25% - по ароматическим. К сожалению, авторы не приводят сведений о составе использованного цеолита и о продолжительности эксперимента, что не дает возможности сопоставить их результаты с результатами других групп, однако приведенные выходы жидких углеводородов, скорее всего, соответствуют непродолжительным экспериментам. В этой работе впервые проведено сопоставление состава получаемой смеси углеводородов с бензином, получающимся в ходе каталитического крекинга нефти, и показана близость их химического состава. Итогом данной работы явился анализ баланса показателей энергетической и экономической эффективности процесса получения топлива из ферментационного этанола [61]. Энергетический баланс всего процесса, включающего дистилляцию

спирта до 60% и перевод его в жидкое топливо, показал, что требуемые энергозатраты составляют 1800 Btu/gal (0.5 МДж/л), что гораздо ниже энергозатрат на применение этанола в качестве добавки к топливу, составляющих 21000 Btu/gal (5.9 МДж/л). В данном расчете выход жидких углеводородов в процессе конверсии принимался за 100% и не учитывалась необходимость реактивации цеолитного катализатора. Такие выходы практически недостижимы, а частая реактивация катализатора, проводимая при 500-600°C, является энергоемким процессом.

Сопоставление конверсии различных спиртов и продуктов ферментации на катализаторе HZSM-5 (Si/Al = 21) при температуре 350-400°C показало, что практически любые низшие спирты могут быть переведены в ароматические соединения с выходами 50-80%.

Присутствие воды в смеси реагентов, по мнению авторов [61], даже желательно, поскольку снижается степень дезактивации катализатора из-за отложения кокса и повышается выход ароматических соединений. Тем не менее, практически во всех случаях наблюдалось падение активности цеолита через 3-5 ч реакции. Наибольший выход ароматических соединений – 90% был отмечен в случае конверсии смеси н-бутанол–ацетон–этанол (6:3:1), соответствующей анаэробному сбраживанию биомассы. Также высокие выходы ароматических углеводородов (75-80%) были отмечены при конверсии сивушного масла, представляющего собой 89% раствор спиртов C2-C5 в воде. В экспериментах по конверсии этанола при 400°C и скорости потока 1 ч<sup>-1</sup> выход жидких углеводородов составил около 70%, при содержании в них ароматических соединений 90%.

Комплексное изучение влияния режимных параметров реакции конверсии биоэтанола и состава цеолита типа HZSM-5 было проведено в работе [62]. При конверсии водноэтанольных смесей на катализаторе HZSM-5 (скорость потока 1 ч<sup>-1</sup>, T = 400°C) увеличение содержания воды с 4 до 15-30% приводит к увеличению содержания этилена в продуктах реакции с 1-10 до 40%. Исследование цеолита после конверсии 70%-го этанола показало наличие необратимых изменений в его структуре. При конверсии 96%-го этанола оптимальный выход жидких продуктов достигался на цеолитах с соотношением Si/Al = 30-50, в интервале температур 350-400°C. Содержание отдельных ароматических углеводородов меняется с изменением температуры реакции от 300 до 500°C. С увеличением температуры конверсии возрастает содержание фракции БТК с 47 до 85%. Увеличение давления в реакторе до 0.2-0.3 МПа практически не сказывается на распределении

продуктов конверсии, тогда как его снижение до 0.05 МПа ведет к резкому увеличению выхода газообразных олефинов и снижению значений конверсии этанола. Авторами [62] были также проведены эксперименты по рециркуляции газообразных продуктов в ходе конверсии этанола при 360°C и скорости потока 0.5 ч<sup>-1</sup>. При рециркуляции потока со скоростью 0.25 г/г содержание газообразных олефинов в продуктах реакции падает с 16 до 8%, обеспечивая увеличение содержания ароматических углеводородов в продуктах реакции с 18 до 30%.

Исследование термодинамики процесса показало, что реакция дегидратации этанола при 400°C сопровождается поглощением тепла (377 Дж), тогда как в ходе образования ароматических и алифатических соединений из олефинов выделяется до 1676 Дж свободной энергии. Таким образом, при проведении реакции необходимо обеспечивать теплоотвод, например, посредством введения рециркуляции газообразных продуктов. Исследование кинетики процесса показало, что с достаточной степенью точности выходы жидких продуктов конверсии, газообразных олефинов и парафинов могут быть описаны с помощью 3-х основных параметров: двух констант образования жидких и газообразных парафинов из олефинов и времени образования этилена из этанола, зависящего от эффективного количества активных центров на катализаторе. Выход углеводородов при повышенном давлении исследовался также в работе [63]. Выход ароматических продуктов конверсии этанола на катализаторе при 1.1 МПа составил 30% при температуре 350°C. При меньшем давлении достичь таких значений конверсии не удалось.

Модификация цеолита ZSM-5 марганцем или цинком приводит к получению селективного катализатора дегидратации этанола в этилен [64]. Отличительной особенностью данных систем является возможность конверсии сильно разбавленных водноэтанольных смесей, содержание этилена на выходе из реактора составляло 98-99%, а ароматических углеводородов - 0.5-1.5%. Введение данных элементов в состав цеолита обеспечивает увеличение срока работы катализатора и увеличение селективности всего процесса. В той же работе [64] проведены и эксперименты по конверсии этанола на чистом цеолите HZSM-5. При 400°C содержание жидких ароматических и алифатических продуктов конверсии чистого этанола составляло 20 и 29%, соответственно, этилена - 10%, газообразных парафинов и олефинов - 19 и 20%.

При степени превращения этанола 75% выход ароматических водородов снижается до 4%, а других жидких углеводородов - до 17.5%.

Дальнейшее повышение содержания воды до 75% приводит к тому, что основным продуктом конверсии становится этилен - 98%.

В работе [65] проведена модификация катализатора HZSM-5 трифторметансульфоновой кислотой с целью увеличения кислотности цеолита, что привело к увеличению выхода этилена до 99% и повышению значений конверсии разбавленных водноэтанольных смесей. Кроме того, удалось снизить температуру процесса с 400 до 185°C.

Авторами [66, 67] было предложено еще несколько вариантов катализаторов на основе модифицированных цеолитов типа HZSM-5, пригодных для конверсии сильно разбавленных водноэтанольных смесей с получением этилена, и показано, что процесс образования этилена может происходить как с промежуточным образованием диэтилового эфира, так и без него. Блокировка сильных кислотных центров триметилфосфатом также приводит к образованию селективных катализаторов дегидратации этанола в этилен [68], однако при конверсии бутанолов и пропанолов, помимо образования пропилена и бутиленов, наблюдается образование 5-10% высших олефинов.

Аналогичные данные были получены и другой группой исследователей, изучавших конверсию 20%-го этанола на катализаторах HZSM-5 с высокими значениями Si/Al = 35-15000 при температуре 400°C [69]. Полная конверсия биоэтанола при скорости потока 3.4 ч<sup>-1</sup> была достигнута на цеолитах с соотношением Si/Al > 1000 при содержании этилена в продуктах синтеза 98-99.6%.

С помощью методов инфракрасного диффузного отражения было показано [70], что в случае низкого содержания алюминия биоэтанол дегидрируется на активных центрах, содержащих силанольные группы Si(OH)<sub>2</sub>(SiO)<sub>2</sub>, которые не могут далее адсорбировать этилен, обеспечивая высокую селективность его образования. При увеличении содержания алюминия появляются сильные кислотные центры AlOH, ответственные как за протекание обратной реакции гидратации этанола, так и за образование других углеводородов. Природа активных центров адсорбции и дегидратации спиртов на цеолите HZSM-5 также исследовалась методами ИК-спектроскопии, термической десорбции и дейтерообмена в работах [71, 72]. Было показано, что уже при комнатной температуре при адсорбции простых спиртов на HZSM-5 происходит частичный перенос кислорода к атому алюминия в решетке цеолита, с образованием оксониевого и карбениевого ионов. Образовавшиеся интермедиаты могут десорбироваться как в виде исходного спирта, так и в виде соответствующего продукта дегидратации, в

зависимости от степени кислотности алюминийсодержащего центра. Подтверждение существования этокси-интермедиата на брэнстедовских центрах морденита было получено в исследовании [73]. Этокси-интермедиаты, образующиеся при 150°C, связаны с атомами алюминия и кремния ковалентно, что было показано с помощью ИК-спектроскопии. Вывод об их стабильности был сделан на основании того, что реакция дейтерообмена, идущая на чистом цеолите, в случае предварительной адсорбции на нем этанола полностью подавляется.

Среди продуктов взаимодействия этанола с цеолитом были обнаружены этилбензолы, однако главным продуктом является этилен. Связь С–С в этаноле, по-видимому, устойчива в ходе взаимодействия, и количество интермедиатов на поверхности цеолита гораздо ниже, чем в случае конверсии метанола [74].

Авторами [75] было найдено, что потеря селективности катализатора HZSM-5 (Si/Al = 25) по жидким продуктам реакции, происходящая вследствие накопления углеродных отложений, практически не связана с потерей активности по дегидрированию этанола в этилен. Катализатор, практически полностью потерявший селективность, способен обеспечивать дегидратацию этанола в течение большого количества времени, на основании чего было сделано предположение о различной природе центров дегидратации этанола и центров ароматизации этилена. При проведении нескольких циклов реакция–регенерация было установлено, что в присутствии значительных количеств воды происходит dealюминирование цеолита, приводящее к выходу катализатора из строя. Тем не менее, при работе с 96%-ым этанолом данный эффект не наблюдался. Конверсия этанола в смеси с уксусной кислотой и ацетальдегидом приводит к быстрой потере каталитической активности, и наличие данных веществ в подаваемом этаноле нежелательно. Скорость дезактивации катализатора зависит от скорости подачи сырья: при скорости подачи этанола 5 ч<sup>-1</sup> потеря селективности по жидким продуктам на 80% наступает через 5 ч после начала реакции, а при 30 ч<sup>-1</sup> – уже через 1 ч.

Введение в состав катализатора Na-ZSM-5 меди или кобальта [76] приводит к получению диэтилового эфира, ацетальдегида, этилена и оксидов углерода. Данные катализаторы, полученные методом ионного обмена, не пригодны для получения жидкой углеводородной фракции из этанола. Таким образом, наличие сильных кислотных центров является необходимым условием протекания конверсии этанола в углеводороды. Однако было показано [76], что если вместо натриевой формы цеолита на этапе ионного обмена взять

аммониевую модификацию NH<sub>4</sub>-ZSM-5 (Si/Al = 25), то селективности в образовании оксигенатов во многих случаях не наблюдается, однако выход этилена при этом повышается. Добавки некоторых металлов способны менять соотношение ароматических и алифатических углеводородов. Так, например, добавка хрома или никеля приводит к увеличению выхода ароматических углеводородов, введение же щелочных или щелочноземельных металлов повышает выход этилена. Анализ влияния ионов металлов на активность цеолитного катализатора показан в работе [77].

Природа появления пропана и пропилена в больших количествах (30-40%) в газообразных продуктах реакции конверсии этилового спирта на катализаторе HZSM-5 (Si/Al = 22) при 350-450°C изучалась в работе [78]. По результатам длительных экспериментов удалось установить, что падение концентрации пропилена связано со снижением селективности по жидким продуктам реакции. Тем самым было показано, что C<sub>3</sub>-углеводороды являются продуктами крекинга более высоких углеводородов, а не промежуточными продуктом образования бутилена из этилена. Соотношение пропан/пропилен уменьшается с 2 до 0.5 в течение первых 10 ч реакции, указывая на то, что водород, выделяющийся в результате образования ароматических соединений, может гидрировать пропилен в ходе реакции.

Оптимальные значения скорости потока 96%-го этанола при 450°C для катализатора HZSM-5 (Si/Al = 25), по данным авторов [79], лежат в пределах 1-2 ч<sup>-1</sup>. При проведении 60-ти часового эксперимента происходит практически линейное нарастание концентрации этилена со временем от 1 до 80%. Вначале в продуктах реакции преобладают жидкие углеводороды, выход которых падает с 50% в первый час реакции до 20% через 40 ч. Концентрация пропанобутановой фракции проходит через максимум, соответствующий 20 ч с начала процесса. При использовании водно-этанольных смесей или увеличении скорости потока катализатор полностью теряет селективность через 5-10 ч реакции. Кинетическая модель, предложенная для этого процесса, учитывает дезактивацию катализатора из-за образования углеродных отложений и влияние избыточных концентраций воды [80]. На том же катализаторе при превращении растворимого в воде продукта, получаемого при ожигении древесины и содержащего значительные количества спиртов, наблюдался сходный состав продуктов конверсии, показывающий, что выход отдельных продуктов во многом определяется вторичными реакциями олигомеризации и крекинга [81].

Условия регенерации катализатора, поте-

равшего селективность по жидким углеводородам, приводятся в работе [82]. Различают обратимую и необратимую дезактивацию (старение) катализатора: первая обусловлена образованием углеродсодержащих продуктов уплотнения, тогда как необратимая дезактивация является следствием dealюминирования цеолита. Процедура выжигания углеродных отложений при продувке катализатора воздухом при 550°C практически не сказывается на его активности в последующих циклах.

Исследование зависимости удаления отложений от времени показало, что данный процесс является достаточно медленным, максимум выделения CO<sub>2</sub> приходится на второй час реакции, и его выделение прекращается только через 3-4 ч после начала реактивации. Необратимая дезактивация катализатора вызывается присутствием воды, которая может ускорять миграцию атомов алюминия на внешнюю поверхность цеолита, уменьшая общее число сильных кислотных центров. Способом снижения указанного воздействия является ограничение доступа воды в зону реакции путем повышения концентрации этанола на входе и разбавления его инертным газом или газообразными продуктами реакции.

Модификация цеолита HZSM-5 небольшими количествами железа приводит к резкому увеличению устойчивости катализатора к углеродным отложениям [83].

Выход жидких углеводородов составляет от 12 до 18%, в зависимости от количества введенного железа, и стабильно сохраняется в течение первых 8 ч реакции, в газовых продуктах наблюдается преобладание бутановой фракции, составляющей до 40%.

Выход этилена за первые 8 ч реакции не превышает 10%. Оптимальное значение концентрации железа в цеолите находится в пределах 0.4-0.6% [84].

Из двух методов введения железа (во время синтеза цеолита и ионного обмена) предпочтительнее ионный обмен, так как полученные с его помощью катализаторы сохраняют свою активность гораздо дольше [85].

Другим способом модификации цеолита является введение в его состав добавок карбида молибдена, увеличивающих выход ароматических углеводородов при 600°C с 14 до 25% [86]. Основным компонентом жидкого продукта является толуол (30-40%). Однако данный результат наблюдается только для низких значений скорости потока – 0.25 ч<sup>-1</sup> при десятикратном разбавлении аргоном. Увеличение скорости потока приводит к быстрому падению селективности по ароматическим углеводородам до 2-3% и по этилену как главному продукту реакции. Испытание активности катализаторов HZSM-5 [87], содержащих по 2%

оксидов рения, галлия, цинка и карбида молибдена, в тех же условиях показало, что наибольший эффект в селективности по ароматическим соединениям дают добавки оксидов цинка и галлия, повышая их выход до 40-50%.

Точный состав ароматических продуктов конверсии этанола на катализаторе HZSM-5 (Si/Al = 11), остающихся в его порах после проведения процесса при 450°C и скорости потока 9 ч<sup>-1</sup>, определен в работе [88]. Оказалось, что помимо основных продуктов фракции БТК, среди продуктов уплотнения присутствуют метилэтилбензолы, диметилэтилбензолы, диэтилдиметилбензолы, ди-, три- и тетраэтилбензолы, а также триэтилметилбензолы. Данные продукты, по мнению авторов, получаются по реакции этилирования бензола или его замещенных аналогов.

В работе [89] показана возможность конверсии этанола в углеводороды бензинового ряда и пропанобутановую фракцию. Показано, что на немодифицированном HZSM-5 наибольший выход бензиновой фракции 27% достигается при температуре 400°C, давлении 0.3 МПа и скорости потока 5 ч<sup>-1</sup>. В работе [90] предложено использование катализаторов на основе цеолита HZSM-5, для синтеза которого применялся гексаметилендиамин, вместо традиционной структурообразующей добавки синтеза HZSM-5 – бромид тетрапропиламмония, в реакции конверсии этанола. Оказалось, что зависимость селективности по жидким углеводородам от соотношения Si/Al нелинейна: был обнаружен минимум селективности (25%), соответствующий Si/Al = 50. На катализаторах с соотношением Si/Al, равном 90 и 30, значения селективности по жидким углеводородам составили 31 и 30%, соответственно. На основании сопоставления концентраций газообразных продуктов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> на различных цеолитах было сделано предположение о зависимости скорости реакции крекинга, а, следовательно, и селективности по жидким продуктам реакции, от числа атомов алюминия в ячейке цеолита.

В первом патенте фирмы Mobil Oil [91], посвященном превращению большой группы органических веществ конверсией простых спиртов на H-формах цеолитов семейства ZSM, была показана возможность конверсии этанола во фракцию жидких углеводородов. При контакте этанола с HZSM-5 при температуре 310°C образуется фракция C<sub>5</sub>+углеводородов, а при повышении температуры до 370°C – более тяжелая фракция, состоящая, в основном, из ароматических углеводородов. В формуле изобретения патента той же фирмы [92] указывается, что при температуре до 577°C на алюмосиликатных катализаторах, имеющих

соотношение  $Si/Al > 30$  и размер пор более 0.5 нм, простые спирты, диметилловый эфир и их смеси превращаются в жидкую углеводородную фракцию, богатую ароматическими соединениями и не содержащую дурола. Однако экспериментальных данных по конверсии этанола патент не содержит, ограничиваясь конверсией метанола, также как и другие патенты Mobil Oil, предлагающие конструкцию реактора, обогреваемого парами реагентов для процесса конверсии низших спиртов на HZSM-5 [93] и контроль распределения частиц цеолита HZSM-5 по размерам [94]. Патент [95] содержит описание метода выделения этанола из сбраживаемой массы с помощью его адсорбции на цеолите HZSM-5 ( $Si/Al = 70$ ). При нагревании цеолита с адсорбированным этанолом до 370°C при атмосферном давлении из этанола образуются жидкие и газообразные углеводороды в соотношении 1:1. Жидкая фракция содержит до 60% ароматических углеводородов. В формуле изобретения диапазоны температур и давлений в данном процессе расширены до 454°C и 0.5 МПа, соответственно. Следующий патент, защищенный фирмой Mobil Oil [96], рассматривает совместную конверсию спиртов и олефинов на цеолите HZSM-5, как утилизацию непрореагировавших реагентов синтеза простых эфиров.

В патенте Purdue Research Foundation [97] приводятся данные по конверсии этанола и водноэтанольных смесей на катализаторе HZSM-5 при 400°C. Соотношение жидких продуктов и газообразных продуктов синтеза меняется от 0.5 при конверсии 96%-го этанола до 6 при переходе к 30%-ой водноэтанольной смеси. Авторы указывают на близость состава получающейся смеси жидких углеводородов к товарному бензину. В формуле изобретения патентуется процесс конверсии этанола в углеводороды на катализаторе HZSM-5 в интервале температур от 400 до 450°C, давлении 0.2-2.5 МПа и скорости потока 1-15 ч<sup>-1</sup>, а также возможность контроля распределения углеводородов путем изменения концентрации водноэтанольной смеси. Патент [98] демонстрирует способы модификации цеолита HZSM-5 с целью повышения выхода этилена из этанола и водноэтанольных смесей. Модификация цеолита марганцем и/или цинком приводит к почти 100% конверсии этанола в этилен при температуре 300-450°C, побочными продуктами реакции являются газообразные олефины. В патенте Kabushiki Kaisha Sangi [99] рассматривается возможность конверсии этанола на модифицированных в ходе синтеза цеолитах. Показано, что ввод в ходе синтеза цеолита добавок 5% титана и 3.5% олова в виде сульфата и хлорида, соответственно, приводит к получению катализатора, активного в процессе

конверсии этанола. При 420°C и скорости потока этанола 2 ч<sup>-1</sup> его конверсия в жидкие углеводороды C5+ составляет 74%. Подобные результаты были получены при уменьшении содержания титана и олова в два раза. На серебро- и медьсодержащих катализаторах основными продуктами конверсии этанола были этилен и диэтиловый эфир. В формуле изобретения авторы указывают целый ряд более чем 20 переходных металлов. Однако исследованы в конверсии этанола были только вышеупомянутые.

Той же фирмой был запатентован довольно интересный процесс синтеза бутанола, дивинила или высокооктанового топлива на металл-носенных катализаторах, носителем для которых является фосфат кальция с развитой поверхностью [100]. В составе полученного на фосфате кальция высокооктанового топлива, помимо различных оксигенатов – спиртов и эфиров, содержалось до 50-70% углеводородов. За счет добавок различных оксидов металлов селективность процесса можно менять в сторону увеличения выхода дивинила или бутанола.

Среди патентов других стран, не являющихся аналогами вышеприведенных, необходимо упомянуть патент [101], описывающий возможность получения этилена или жидких углеводородов на катализаторах HZSM-5. В данном патенте рассматривается возможность активации цеолита кислотами, азотной и соляной, или дихлорэтаном, при этом выход жидких углеводородов практически не меняется, а катализатор становится более устойчивым к дезактивации. Объектом изобретения патента IFP [102] является процесс конверсии этанола в жидкую бензиноподобную фракцию на мезопористых катализаторах, обладающих сильными кислотными центрами. Выход жидкого продукта увеличивается в несколько раз за счет введения в систему рециркуляции газовых продуктов синтеза. Снижение содержания ароматических соединений до 20% от жидкой фракции достигается при помощи опционального гидрирования жидких продуктов в отдельном реакторе, содержащем палладиевый или никелевый катализатор гидрирования и работающий при давлении 2.0-5.0 МПа при 100-250°C. Получаемый продукт близок по составу к дизельным топливам.

Способ получения 25-65% парафиновых продуктов синтеза из этанола и углекислого газа описан в патенте РФ [103]. В качестве катализатора авторы используют смесь оксида алюминия и гидрида интерметаллида при температуре 350°C. Спирт подают со скоростью 0.5 ч<sup>-1</sup> под давлением CO<sub>2</sub> 1 МПа. Помимо парафинов, в продуктах реакции содержится 40% или более диэтилового эфира. К

сожалению, данных по дезактивации катализатора в ходе синтеза в патенте не приводится.

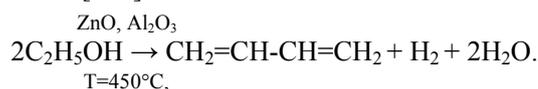
В патенте РФ [104] описывается способ получения многокомпонентного катализатора, активного в конверсии метанола или этанола в углеводороды бензинового ряда. Основным компонентом катализатора является цеолит типа HZSM-5, промотированный в ходе синтеза оксидом железа. Получившийся железосодержащий цеолит смешивают механически с солями цинка, меди, олова и борной кислотой, а затем формуют со связующим оксидом алюминия [105]. Степень превращения спирта в жидкие углеводороды при температуре 375-400°C и скорости потока этанола 2 ч<sup>-1</sup> доходит до 77-85% при наличии рециркуляции газовых продуктов. Октановое число полученной жидкой фракции составляет 88-95.

В подавляющем большинстве работ конверсия этилового спирта в жидкие углеводороды, по аналогии с конверсией метанола, проводилась на катализаторе HZSM-5 [106] или на его аналогах. Механизм реакции включает в себя дегидратацию этанола, олигомеризацию 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. По-видимому, центры, ответственные за ее протекание, находятся на внешней поверхности гранул цеолита или на связующем фрагменте многокомпонентного катализатора. Дополнительным доказательством этого факта служит низкая чувствительность дегидратации к введению добавок в пористую структуру цеолита, обычно затрагивается лишь селективность по тому или иному продукту, но не степень конверсии этанола. Также необходимо отметить, что на деалюминированном цеолите, не обладающем центрами Льюиса, также проходит реакция дегидратации. Процессы активации этилена или других олефинов проходят в ячейках цеолита, и в данном случае ключевым показателем становится соотношение Si/Al, определяющее его кислотность. В различных работах в качестве селективных по жидким углеводородам указываются цеолиты с соотношением Si/Al от 13 до 100. По-видимому, главным показателем, от которого зависит селективность по жидким продуктам, является распределение кислотных центров (атомов алюминия) по ячейкам цеолита. При их числе от 1 до 3 достигается оптимальная конверсия и высокий выход ароматических соединений. Способов значительного смещения равновесия в сторону образования жидких парафинов и олефинов практически нет, так как сама структура элементарной ячейки цеолита HZSM-

5 предполагает высокую селективность по ароматическим углеводородам, как в случае конверсии этанола, так и в случае крекинга углеводородов или конверсии других спиртов. Переход к другим цеолитам с большей или меньшей элементарной ячейкой, как правило, ведет к резкому повышению выхода этилена.

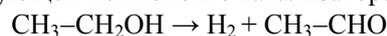
#### **Синтез дивинила методом Лебедева-Ипатьева**

Дивинил можно получать путем одно-временного дегидрирования и дегидратации этанола [107]:

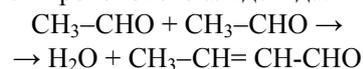


Именно этим методом впервые дивинил был получен по методу С.В. Лебедева (1874–1934) из этилового спирта. Затем в 1932 году метод был положен в основу промышленного синтеза. Приоритет этой реакции несколько спорный, поскольку на самом деле идея была заявлена чуть ранее В.Н. Ипатьевым. Детальное изучение механизма превращения спирта в дивинил над катализатором С.В. Лебедева показало, что уксусный альдегид, альдоль и кротоновый альдегид, наряду с этиловым спиртом, принимают участие в образовании дивинила и повышают выход его на пропущенный этиловый спирт. Систематическое исследование этого вопроса проводилось в те времена Ю.А. Гориным [108]. Превращения спирта можно представить в виде последовательных превращений:

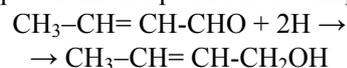
1. С образованием уксусного альдегида на дегидрирующем компоненте катализатора:



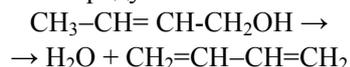
2. Конденсацией уксусного альдегида и образованием кротонового альдегида:



3. Восстановлением карбонильной группы кротонового альдегида водородом этилового спирта с образованием кротилового спирта:



4. Дегидрированием кротилового спирта с перегруппировкой двойных связей и образованием целевого продукта:



В контактном газе содержится около 30 различных соединений, в связи с чем задача селективности в процессе получения дивинила стоит довольно остро.

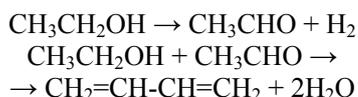
Судя по эффективности влияния добавляемого в систему уксусного альдегида на скорость реакции, первая стадия механизма является лимитирующей.

Недостатком традиционного процесса по-

лучения дивинила из этанола является отложение кокса на поверхности катализатора, которое способствует быстрому снижению активности и укорачиванию реакционного цикла между технологическими стадиями регенерации. Катализатор регенерируется в течение 3.5 ч через каждые 16 ч. Астрономический срок службы промышленного катализатора составляет 700 ч. Далее требуется полная замена его на свежий контакт.

В работе [109] приводятся данные по одностадийной каталитической конверсии этанола в дивинил в движущемся слое катализатора. Показано, что максимально возможные значения конверсии этанола и выхода дивинила достигают, соответственно, 72.8 и 55.8% при использовании катализатора  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$  (60:40). Авторы отмечают, что дивинил в промышленности получают пиролизом бутан-бутиленовой фракции углеводородов нефтяного происхождения, из ацетилена, а также совмещением процессов дегидратации и дегидрирования этанола. Исходный этанол при этом использовался в середине прошлого века преимущественно как продукт брожения сахара.

Отмечено там же, что в США превращение этанола осуществлялось в две технологические стадии:



В России, как мы отмечали выше, традиционным изначально был одностадийный процесс, предложенный Лебедевым и Ипатьевым.

Среди предложенных катализаторов середины прошлого столетия отмечаются индивидуальные оксиды на основе алюминия и железа, бинарные оксиды  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_3-\text{ThO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ , а также тройная алюмо-железо-хромовая композиция.

Превращение этанола осуществлялось на этих катализаторах при температурах 350-450°C. Обнаружен эффект добавления ацетальдегида через час от начала реакции [110]. Индукционный период, по-видимому, связан с колебательным режимом реакции при выходе на стационарный режим. С вводом ацетальдегида при 380°C на  $\text{SiO}_2-\text{MgO}$  (50-75%  $\text{MgO}$ ) авторы отмечают выход дивинила выше 30%. Интересно отметить, что водород в процессе используется как газ-носитель в процессе превращения этанола, добавляется он в реакционную систему со скоростью 100 мл/мин на 1 г катализатора.

В работе [111] для конвертирования этанола в эфир, этилен и дивинил используется подвижный слой  $\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2$ -катализатора с различным содержанием циркония. Обнаруженная корреляция с кислотностью показала максимум активности при содержании 50%

$\text{ZrO}_2$ . Дивинил образуется по дегидратационно-дегидрогенизационному механизму на кислых и основных центрах, включающих оксиды металлов, что обеспечивает кислотно-основные бифункциональные свойства катализатора. Отмечено, что прокаливание этого катализатора выше 400°C приводит к резкому снижению активности в образовании дивинила и этилена. При осуществлении реакции при 360°C максимальный выход дивинила (8.4%) достигается при температуре прокаливания образца 400°C. Селективность процесса не выше 10%. Указанное ограничение температуры прокаливания свидетельствует о низкой стабильности исследованного катализатора, что затрудняет выжиг кокса после реакционного цикла и снижает срок его службы.

Поскольку результаты испытания кремний-магниевого композиций показали их высокую активность, исследователями была поставлена задача использовать природные источники в каталитическом производстве. Попытка осуществления реакции превращения этанола в атмосфере гелия на алюминированном сепиолите примерной формулы  $\text{Mg}_4(\text{Si}_6\text{O}_{15})(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при пониженной температуре (280°C) и давлении 50 торр (50 мм рт.ст.) не дала обнадеживающих результатов [112]. Селективность по дивинилу при конверсии 60% не превышала 10%. В то же время отмечались заметная селективность процесса по диэтиловому эфиру.

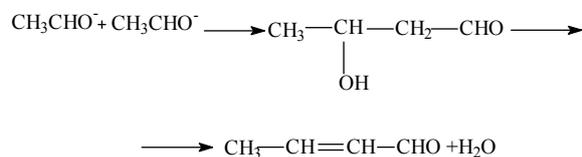
Катализатор  $\text{MgO}-\text{SiO}_2$  (молярное соотношение 1:1), приготовленный исходя из этилорто-силиката  $o\text{-Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  и нитрата магния и промотированный 0.1%  $\text{Na}_2\text{O}$ , при 350°C продемонстрировал высокую конверсию (100%) и селективность (87%) в образовании дивинила [113]. Наиболее общепринятым механизмом превращения этанола в дивинил принят следующий:

Механизм реакции получения дивинила из этанола по Кагану (Горину)

1 стадия. Получение уксусного альдегида из спирта под действием дегидрирующей части катализатора:



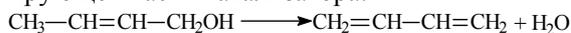
2 стадия. Конденсация уксусного альдегида с образованием кротонового альдегида под действием дегидратирующей части катализатора:



3 стадия. Восстановление карбонильной группы кротонового альдегида водородом, получаемым на 1 стадии:



4 стадия. Получение дивинила из кротилового спирта под влиянием дегидрирующей части катализатора:



Этот механизм реализуется на катализаторе К-64 (ТУ 38.103576-85).

Состав: оксиды магния (около 60%), кремния, алюминия, имеет в своем составе кристаллогидратную влагу (около 25%). По внешнему виду представляет собой «червячки» диаметром около 3 мм.

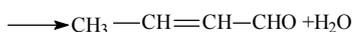
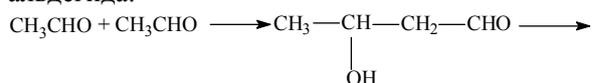
Несколько модифицированным вариантом представления этого механизма является схема Ниияме.

Механизм реакции по Ниияме

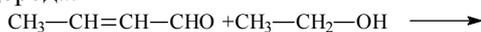
1 стадия. Получение уксусного альдегида из спирта дегидрированием (щелочные центры катализатора):



2 стадия. Альдольная конденсация уксусного альдегида с образованием кротонового альдегида:



3 стадия. Межмолекулярный перенос водорода:



(ацетальдегид переходит на 1 стадию)

4 стадия. Дегидратация кротилового спирта.

Второй вариант механизма предложен для катализатора MgO-SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O (1:1 мол, 0.1% масс.).

В ходе развития эффективности промышленного процесса по С.В. Лебедеву предлагались системы на основе Al-Co-Mo на цеолитах. Принципиально для этого типа реакций модифицировать каталитические системы можно из арсенала имеющихся катализаторов дегидрирования углеводородов. В частности, перспективными могут оказаться оксидные системы на основе Ni, Co, Mo, Sb, V, нанесенные на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В 1979-89 гг., в частности, были запатентованы катализаторы на основе Ni-V-Sb/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [114]. На этих катализаторах при более значительных температурах были осуществлены с приемлемыми технологическими показателями процессы окислительного дегидрирования н-бутана, бутиленов и их смесей в дивинил. Процессы осуществлялись в избытке водяного пара (20:1) и температурах 600-620°C.

Наличие оксидов ванадия (аккумулятора кислорода) существенно удлиняло время реакционного цикла и срок службы катализатора.

При сопоставлении химического состава и класса катализаторов превращения этанола и бутиленов в дивинил прослеживается их некоторая общность, из чего следует возможность использования задела исследований в синтезе катализаторов на базе имеющегося опыта работы по превращению бутана и бутиленов, наряду с известными системами, предложенными в середине прошлого века для непосредственного превращения этанола. Дело в том, что интерес к процессу С.В. Лебедева был заметно утрачен в последние тридцать лет из-за вытеснения этого метода получением дивинила из бутан-бутиленовых фракций, выделенных путем переработки нефти. В последнее время, в связи с наметившимся в перспективе истощением нефтяных ресурсов и появлением возможности использования биоэтанола в развитых странах, актуальность процесса С.В. Лебедева возобновилась.

Поскольку каталитическая система С.В. Лебедева бифункциональна по определению (катализатор включает центры, ответственные за дегидратацию и дегидрирование), то при поиске селективных и производительных контактов необходимо иметь в виду, что:

1.  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обладает рекордной дегидрирующей активностью, судя по известной реакции получения н-бутиленов из бутанола или других низших олефинов из соответствующих спиртов.

2. При использовании в качестве основы искусственных цеолитов, в соответствии с п. 1, следует создавать силикатный модуль с доминированием оксида алюминия, либо готовить силикатную матрицу с добавкой оксида алюминия (в случае магниевого катализатора). В последнем случае должен доминировать оксид кремния.

3. Синтез катализатора следует вести путем пропитки носителя по влагоемкости, используя в качестве ингредиентов соли металлов Ni, Co, Mo, Sb, V, комбинация которых позволяет получать бинарные и тройные фазы, обладающие высокой дегидрирующей активностью и имеющие известные преимущества перед благородными металлами.

Эти три исходных положения составляют в целом научные основы для решения задачи повышения селективности в каталитическом превращении биоэтанола в дивинил, обеспечивая тем самым создание конкурентно-способной промышленной технологии.

В заключение необходимо отметить, что на мировом рынке в последнее время происходит существенное увеличение объемов производ-

ства топливного этанола – продукции лучшего качества, более экологичной и социально-значимой, способствующей развитию смежных отраслей, обеспечивающих создание дополнительных рабочих мест и, в целом, увеличению ВВП. При этом, если в некоторых случаях стоимость топливного этанола может быть выше стоимости нефтяного топлива, в зависимости от ситуации на рынке нефтяного сырья, то во всех странах, производящих биоэтанол, включается государственное экономическое регулирование в виде льготного налогообложения, снижения акцизных сборов и государственных дотаций.

Правительство Бразилии, стимулируя производство топливного биоэтанола, не облагает его акцизными сборами. В США правительство существенным образом влияет на рост производства этанола в стране путем предоставления налоговых льгот компаниям, использующим этанол в производстве моторных топлив, одновременно принимая жесткие экологические стандарты относительно нефтяных бензинов и состояния воздуха в крупных городах. Во Франции и Швеции налоговое законодательство освобождает от налога топливо, содержащее биоэтанол, а Европейский парламент в своей резолюции подчеркивает, что в связи с важностью использования биологического топлива для сохранения окружающей среды, а также для повышения его конкурентоспособности на рынке нефтепродуктов, биологическое топливо будет освобождаться от налогов. Украина, Казахстан и страны Балтии

идут по пути Европы и разрабатывают специальные законы, стимулирующие производство биоэтанольного топлива.

В настоящее время Россия, обладая значительными запасами нефти, пока остается в стороне от мировых тенденций по производству и применению топливного этанола. В России нет законодательно утвержденного понятия «топливный этанол», а любой производимый этиловый спирт считается пищевым и облагается высоким акцизом. Учитывая высокие темпы мирового развития производства топливного этанола, правительству России необходимо провести значительную реконструкцию экологического законодательства, направленную на сближение с принятыми европейскими нормами. Решив законодательные и технические проблемы и встав на путь развития производства и применения топливного этанола, получаемого из биологического сырья, Россия получит: дополнительный рост ВВП; создание рабочих мест, особенно в депрессивных сельских районах; рост доходов фермеров; оживление региональной экономики; создание альтернативных технологий получения исходных продуктов для нефтехимической промышленности; контроль цен на бензин; чистый воздух в мегаполисах. Развитие биоэнергетики по этому сценарию в сочетании с развитием технологий переработки биоэтанола в ценные продукты для нефтехимии позволит России преодолеть последствия экономического, энергетического и экологического кризисов.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Dürre, P. Biobutanol: an attractive biofuel / P. Dürre // *Biotechnol. J.* – 2007. – Vol. 2, № 12. – P. 1525–1534.
2. Qureshi, N. Butanol (a superior biofuel) production from agricultural residues (renewable biomass): Recent progress in technology / N. Qureshi, T. C. Ezeji // *Biofuels, Bioprod Bioref.* – 2008. – Vol. 2, № 4. – P. 319–330.
3. Festel, G. W. Biofuels – economic aspects / G. W. Festel // *Chem. Eng. Technol.* – 2008. – Vol. 31, № 5. – P. 715–720.
4. Kruse, A. Supercritical water gasification / A. Kruse // *Biofuels, Bioprod. Bioref.* – 2008. – Vol. 2. – P. 415–437.
5. Recent progress in synthesis of fine and specialty chemicals from wood and other biomass by heterogeneous catalytic processes / P. Maki-Arvela [et al.] // *Catal. Rev.* – 2007. – Vol. 49. – P. 197–340.
6. Catalytic transformations for production of fine chemicals and pharmaceuticals from wood-derived raw materials / D. Yu. Murzin [et al.] // *Chem. Eng. Technol.* – 2007. – Vol. 30, № 5. – 2007. – P. 569–576.
7. Corma, A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals / A. Corma, S. Iborra, A. Velty // *Chem. Rev.* – 2007. – Vol. 107. – P. 2411–2502.
8. Huber, G. W. Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering / G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma // *Chem. Rev.* – 2006. – Vol. 106, № 9. – P. 4044–4098.
9. Zhao, Z. Generation and optical properties of monodisperse wurtzite-type ZnS microspheres / Z. Zhao // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2006. – Vol. 45, № 20. – P. 68–74.
10. Dias, J. M. Mixture of vegetable oils and animal fat for biodiesel production: influence on product distribution and quality / J. M. Dias, M. C. M. Alvim-Ferraz, M. F. Almeida // *Energy Fuels.* – 2008. – Vol. 22, № 6. – P. 3889–3893.
11. Allen, C. A. W. Predicting the surface tension of biodiesel fuels from their fatty acid composition / C. A. W. Allen, K. C. Watts, R. G. Ackman // *J. Amer. Oil Chem. Soc.* – 1999. – Vol. 76, № 3. – P. 317–323.

12. Biodiesel fuel production from algae as renewable energy / A. B. M. S. Hossain [et al.] // *Amer. J. Biochem. Biotech.* – 2008. – Vol. 4, № 3. – P. 250–254.
13. Hara, M. Environmentally benign production of biodiesel using heterogeneous catalysts / M. Hara // *Chem.Sus.Chem.* – 2009. – Vol. 2. – P. 129–135.
14. Canakci, M. A pilot plant to produce biodiesel from high free fatty acid feedstocks / M. Canakci, J. Van Gerpen // *Trans ASAE.* – 2003. – Vol. 46. – P. 945–954.
15. Biodiesel production from high acid value waste frying oil catalyzed by superacid heteropolyacid / F. Cao [et al.] // *Biotech. Bioeng.* – 2008. – Vol. 101, № 1. – P. 93–100.
16. Solid acid catalyzed biodiesel production by simultaneous esterification and transesterification / M. G. Kulkarni [et al.] // *Green Chem.* – 2006. – Vol. 8. – P. 1056–1062.
17. Batch study of glycerol decomposition in one-stage supercritical production of biodiesel / N. Aimaretti [et al.] // *Energy Fuels.* – 2009. – Vol. 23, № 2. – P. 1076–1080.
18. Pinnarat, T. Assessment of noncatalytic biodiesel synthesis using supercritical reaction conditions / T. Pinnarat, P. E. Savage // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2008. – Vol. 47, № 18. – P. 6801–6808.
19. Fjerbaek, L. A review of the current state of biodiesel production using enzymatic transesterification / L. Fjerbaek, K. V. Christensen, B. Norddahl // *Biotech. Bioeng.* – 2009. – Vol. 102, № 5. – P. 1298–1315.
20. A process model to estimate biodiesel production costs / M. J. Haas [et al.] // *Bioresour. Technol.* – 2006. – Vol. 97, № 4. – P. 671–678.
21. Behzadi, S. Review: Examining the use of different feedstock for the production of biodiesel / S. Behzadi, M. M. Farid // *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* – 2007. – Vol. 2. – P. 480–486.
22. Heterogeneous catalytic deoxygenation of stearic acid for production of biodiesel / M. Snare [et al.] // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2006. – Vol. 45. – P. 5708–5715.
23. Catalytic deoxygenation of fatty acids and their derivatives / P. Maki-Arvela [et al.] // *Energy Fuels.* – 2007. – Vol. 21, № 1. – P. 30–41.
24. Twaiq, F. A. Catalytic conversion of palm oil to hydrocarbons; performance of various zeolite catalysts / F. A. Twaiq, N. A. M. Zabidi, S. Bhatia // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1999. – Vol. 38, № 9. – P. 3230–3237.
25. Gasoline production from palm oil *via* catalytic cracking using MCM-41 / D. Y. Siswanto [et al.] // *ARPN J. Eng. Appl. Sci.* – 2008. – Vol. 3, № 6. – P. 42–46.
26. Yeast selection for fuel ethanol production in Brazil / L. C. Basso [et al.] // *FEMS Yeast Research.* – 2008. – Vol. 8, № 7. – P. 1155–1163.
27. The IBUS process – lignocellulosic bioethanol close to a commercial reality / J. Larsen [et al.] // *Chem. Engineer. Tech.* – 2008. – Vol. 31, № 5. – P. 765–772.
28. Petrou, E. C. Biofuels: a survey on pros and cons / E. C. Petrou, C. P. Pappis // *Energy Fuels.* – 2009. – Vol. 23, № 2. – P. 1055–1066.
29. Sassner, P. Techno-economic evaluation of bioethanol production from three different lignocellulosic materials / P. Sassner, M. Galbe, G. Zacchi // *Biomass Bioenergy.* – 2008. – Vol. 32, № 5. – P. 422–430.
30. <http://www.marketresearchanalyst.com/2008/01/26/world-ethanol-production-forecast-2008-2012/>.
31. Dornburg, V. Scenario projections for future market potentials of biobased bulk chemicals / V. Dornburg, B. G. Hermann, M. K. Patel // *Environ. Sci. Technol.* – 2008. – Vol. 42, № 7. – P. 2261–2267.
32. Mathews, J. A. Biofuels and indirect land use change effects: the debate continues / J. A. Mathews, H. Tan // *Biofuels, Bioprod. Bioref.* – 2009. – Vol. 3. – DOI: 10.1002/bbb.147
33. [http://www.sriconsulting.com/PEP/Public/Reports/Phase\\_2007/RP235/](http://www.sriconsulting.com/PEP/Public/Reports/Phase_2007/RP235/).
34. Елистратов, В. В. Обоснование комплексных энергетических технологий на полигонах твердых бытовых отходов / В. В. Елистратов // *Энергетическая политика.* – 2001. – Вып. 3. – С. 38–41.
35. Шалимов, Ю. Н. Энергетический комплекс утилизации отходов промышленного и сельскохозяйственного производства / Ю. Н. Шалимов, Е. Л. Савельева // *Альтернативная энергетика. Электротехнические комплексы и системы управления.* – 2008. – № 2. – С. 75–79.
36. Inui, K. Direct synthesis of ethyl acetate from ethanol over Cu-Zn-Zr-Al-O catalyst / K. Inui, T. Kurabayashi, S. Sato // *Appl. Catal. A.* – 2002. – Vol. 237. – P. 53–61.
37. New supported Pd catalysts for the direct transformation of ethanol to ethyl acetate under medium pressure conditions / A. B. Sánchez [et al.] // *Catalysis Today.* – 2005. – Vol. 107–108. – P. 431–435.
38. Li, X. Selective catalytic oxidation of ethanol to acetic acid on dispersed Mo-V-Nb mixed oxides / X. Li, E. Iglesia // *Chem. Eur. J.* – 2007. – Vol. 13. – P. 9324–9330.
39. Zhang, J.-L.. Effect of support and acidity of catalyst on the direct oxidation of ethylene to acetic acid / J.-L. Zhang, X.-P. Wang, K.-G. Fang // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 2001. – Vol. 73, № 1. – P. 13–20.

40. *Clostridium aceticum* – a potential organism in catalyzing carbon monoxide to acetic acid: Application of response surface methodology / J. H. Sim [et al.] // *Enzyme Microbial Tech.* – 2007. – Vol. 40, № 5. – P. 1234–1243.
41. Dogu, T. / Alcohols as alternatives to petroleum for environmental clean fuels and petrochemicals / T. Dogu, D. Varisli // *Turk J. Chem.* – 2007. – Vol. 31. – P. 551–567.
42. ETBE synthesis *via* reactive distillation 1. Steady state simulation and design aspect / M. G. Sneesby [et al.] // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1997. – Vol. 36, № 5. – P. 1855–1869.
43. Mehlam, M. A. Methyl-tertiary-butyl-ether (MTBE) misclassified / M. A. Mehlman // *Amer. J. Ind. Med.* – 2001. – Vol. 39, № 5. – P. 505–508.
44. Ethanolysis of castor and cottonseed oil: A systematic study using classical catalysts / S. M. Plentz [et al.] // *J. Amer. Oil Chem. Soc.* – 2006. – Vol. 83, № 9. – P. 819–822.
45. Kalscheur, R. Microdiesel: *Escherichia coli* engineered for fuel production / R. Kalscheuer, T. Stölting, A. Steinbüchel // *Microbiology.* – 2006. – Vol. 152, № 9. – P. 2529–2536.
46. Biodiesel fuel production by the transesterification reaction of soybean oil using immobilized lipase / O. L. Bernardes [et al.] // *Appl. Biochem. Biotech.* – 2007. – Vol. 137-140. – P. 105–114.
47. Холматов, Х. Х. Фармакогнозия / Х. Х. Холматов, У. А. Ахмедов. – Ташкент, 1995. – 623 с.
48. van Haveren, J. Bulk chemicals from biomass / J. van Haveren, E. L. Scott, J. Sanders // *Biofuels, Bioprod. Bioref.* – 2008. – Vol. 2. – P. 41–57.
49. Weissermel, K. Industrial organic chemistry: Important raw materials and intermediates / K. Weissermel, H.-J. Arpe. – Weinheim : Wiley-VCH, 2003. – 491 p.
50. Mahajan, D. Evaluation of nanosized iron in slurry-phase Fisher-Tropsch synthesis // D. Mahajan, P. Vijayaraghavan // *Energy & Fuels.* – 2003. – Vol. 17, № 5. – P. 1210–1221.
51. Water solubilization of ethanol and BTEX from gasoline: on-line monitoring by membrane introduction mass spectrometry / R. M. Alberici. [et al.] // *Analyst.* – 2002. – Vol. 127, № 2. – P. 230–234.
52. Das, J. Influence of phosphorus on the acidity of WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> solid acid catalyst / J. Das, A. B. Halgeri // *Catal. Surv. Asia.* – 2003. – Vol. 7, № 1. – P. 3–9.
53. Nagy, J. B. Highly dispersed supported iron particles from the decomposition of iron carbonyl on HY zeolite / J. B. Nagy, M. van Eeno, E. G. Derouane // *J. Catal.* – 1979. – Vol. 58, № 2. – P. 230–237.
54. Fischer-Tropsch synthesis over Co/TiO<sub>2</sub>: Effect of ethanol addition / K. Jalama [et al.] // *Fuel.* – 2007. – Vol. 86. – P. 73–80.
55. Nayak, V. S. Single component sorption diffusion of cyclic compounds from their bulk liquid phase in H-ZSM-5 zeolite / V. S. Nayak, V. R. Choudhary // *Appl. Catal.* – 1984. – Vol. 9. – P. 251–261.
56. Chaudhuri, S. N. Reactions of ethanol over HZSM-5 / S. N. Chaudhuri, C. Halik, J. A. Lercher // *J. Molec. Catal.* – 1990. – Vol. 62. – P. 289–295.
57. Кировская, И. А. Поверхностные явления / И. А. Кировская. – Омск : ОмГТУ, 2001. – 175 с.
58. Kirovskaya, I. A. Gas adsorption at the components of the GaAs-CdS system / I. A. Kirovskaya // *Protection of Metals.* – 2008. – Vol. 44, № 2. – P. 184–189.
59. Kirovskaya, I. A. Adsorption and electrophysical studies of the sensitivity and selectivity of the surface of the InSb-CdTe. System with respect to toxic gases / I. A. Kirovskaya // *J. Phys. Chem. A.* – 2008. – Vol. 82, № 5. – P. 830–834.
60. Whitcraft, D. Recovery of ethanol from fermentation broths by catalytic conversion to gasoline. I&EC (Process Design & Dev.) / D. Whitcraft, X. E. Verykios, R. Mutharasan // *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* – 1983. – Vol. 22. – P. 452–458.
61. Kirovskaya, I. A. Adsorption, electrophysical, and optical studies of the surface of solid solutions and the binary components of the InSb-ZnTe system / I. A. Kirovskaya // *J. Phys. Chem.* – 2009. – Vol. 83, № 13. – P. 2322–2330.
62. Glazneva, T. S. Acidic properties of fiberglass materials / T. S. Glazneva, V. P. Shmachkova, E. A. Paukshtis // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 2007. – Vol. 92. – P. 303–309.
63. Glazneva, T. S. Isopropanol diffusion and dehydration in zeolite HZSM-5. Spectrokinetic study / T. S. Glazneva, V. P. Shmachkova, E. A. Paukshtis // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 2008. – Vol. 94. – P. 11–20.
64. Глазнева, Т. С. Бренstedовская кислотность стекловолокнистых материалов / Т. С. Глазнева, Е. А. Паукштис // *Химия в интересах устойчивого развития.* – 2008. – Т. 16. – С. 473–478.
65. Arenamnat, S. Ethanol conversion to ethylene using metal-mordenite catalysts / S. Arenamnat, Wimonrat Trakarnpruk // *Int. J. Appl. Science and Engineering.* – 2006. – Vol. 4, № 1. – P. 21–32.
66. Mao, R. Le Van. Conversion of ethanol in aqueous solution over ZSM-5 zeolites: Influence of reaction parameters and catalyst acidic properties as studied by ammonia TPD technique / R. Le Van Mao, T. M. Nguyen, J. Yao // *Appl. Catal.* – 1990. – Vol. 61. – P. 161–173.
67. Nguyen, T. M. Conversion of ethanol in aqueous solution over ZSM-5 zeolites. Study of the reaction Network // T. M. Nguyen, R. Le Van Mao // *Appl. Catal.* – 1990. – Vol. 58 – P. 119–129.

68. Tynjala, P. Modification of ZSM-5 zeolite with trimethyl phosphate 2. Catalytic properties in the conversion of C1-C4 alcohols / P. Tynjala, T. T. Pakkanen, S. Mustamaki // *J. Phys. Chem. B.* – 1998. – Vol. 102. – P. 5280–5286.
69. Silicon-rich H-ZSM-5 catalyzed conversion of aqueous ethanol to ethylene / W. R. Moser [et al.] // *J. App. Catal.* – 1989. – Vol. 117. – P. 19–32.
70. Moser, W. R. Infrared diffuse reflectance study of the silicon-rich H-ZSM-5 catalysis of ethanol conversion / W. R. Moser, C.-C. Chiang, R. W. Thompson // *J. Catal.* – 1989. – Vol. 115. – P. 532–541.
71. Aronson, M. T. The influence of oxonium ion and carbenium ion stabilities on the alcohol/H-ZSM-5 interaction / M. T. Aronson, R. J. Gorte, W. E. Farneth // *J. Catal.* – 1986. – Vol. 98. – P. 434–443.
72. Гудков, Б. С. О механизме гетерогенных каталитических реакций дейтеро-водородного обмена циклоалканов // Б. С. Гудков, А. А. Баландин // *Успехи химии.* – 1966. – Т. 35, № 10. – С. 1819–1829.
73. Synthesis and characterization of mesoporous silica thin films as a catalyst support on titanium substrate / T. S. Glazneva [et al.] // *Thin Solid Films.* – 2007. – Vol. 515. – P. 6391–6394.
74. Караханов, Э. А. Синтез-газ как альтернатива нефти. II. Метанол и синтезы на его основе / Э. А. Караханов // *Соросовский Образовательный Журнал.* – 1997. – № 12. – С. 65–69.
75. Хаджиев, С. Н. Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах / С. Н. Хаджиев ; под ред. С. Н. Хаджиева. – М. : Химия, 1982. – 277 с.
76. Суханов, В. П. Каталитические процессы в нефтепереработке / В. П. Суханов. – М. : Химия, 1979. – 343 с.
77. Магарил, Р. З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти / Р. З. Магарил. – М. : Химия, 1976. – 311 с.
78. Ingram, C. W. On the formation of C3 hydrocarbons during the conversion of ethanol using H-ZSM-5 catalyst / C. W. Ingram, R. J. Lancashire // *Catal. Lett.* – 1995. – Vol. 31. – P. 395–403.
79. Hydroalkylation of benzene and ethylbenzene over metal containing zeolite catalysts / I. B. Borodina [et al.] // *Microporous and Mesoporous Materials.* – 2007. – Vol. 105. – P. 181–188.
80. Hydroalkylation of benzene and ethylbenzene over Ru- and Ni-containing zeolite catalysts – novel catalytic route for ethylcyclohexylbenzene synthesis / I. I. Ivanova [et al.] // *Studies in Surface Science and Catalysis.* – 2007. – Vol. 170B. – P. 1228–1235.
81. Кубасов, А. А. Цеолиты – кипящие камни // А. А. Кубасов // *Соросовский Образовательный Журнал.* – 1998. – № 7. – С. 70–76.
82. Regeneration of a HZSM-5 zeolite catalyst deactivated in the transformation of aqueous ethanol into hydrocarbons / A. T. Aguayo [et al.] // *Catal. Today.* – 2005. – Vol. 107-108. – P. 410–416.
83. <sup>129</sup>Xe nuclear magnetic resonance study on a solid-state defect in HZSM-5 zeolite / R. Ryoo [et al.] // *Microporous Materials.* – 1995. – Vol. 4. – P. 59–64.
84. Hydrocarbons from ethanol using [Fe,Al]ZSM-5 zeolites obtained by direct synthesis / N. R. C. F. Machado [et al.] // *Appl. Catal. A.* – 2006. – Vol. 311. – P. 193–198.
85. Calasara, V. Transformation of ethanol into hydrocarbons on ZSM-5 zeolites modified with iron in different ways / V. Calsavara, V. L. Baesso, N. R. C. F. Camargo // *Fuel.* – 2008. – Vol. 87, № 8-9. – P. 1628–1636.
86. Széchényi, A. Aromatization of ethanol on Mo<sub>2</sub>C/ZSM catalysts / A. Széchényi, R. Barthos, F. Solymosi // *Catal. Lett.* – 2006. – Vol. 110, № 1-2. – P. 85–89.
87. Barthos, R. Decomposition and aromatization of ethanol on ZSM-based catalysts / R. Barthos, A. Szchenyi, F. Solymosi // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – Vol. 110, № 43. – P. 21816–21825.
88. The hydrocarbon pool in ethanol-to-gasoline over HZSM-5 catalysts / R. Johansson [et al.] // *Catal. Lett.* – 2009. – Vol. 127. – P. 1–6.
89. Биоэтанол – сырье для получения компонентов моторных топлив и нефтехимических продуктов / В. Ф. Третьяков, Т. Н. Мастюгина, А. С. Лермонтов, Т. Н. Бурдейная // *Катализ в промышленности.* – 2006. – Т. 2, № 4. – С. 12–17.
90. Синтез моторных топлив из биоэтанола / В. Ф. Третьяков, А. С. Лермонтов, Ю. И. Макарфи, М. С. Якимова, Н. А. Французова, Л. М. Коваль, В. И. Ерофеев // *Химия и технология топлив и масел.* – 2008. – Т. 44, № 6. – С. 30–34.
91. Пат. 3894107 США, МКИ C07 C15/02. Conversion of alcohols, mercaptans, sulfides, halides, and/or amines / S. A. Butter, A. T. Jurewicz, W. W. Kaeding. – № 387223; заявлено 09.08.73; опубл. 1975.
92. Пат. 3928483 США, МКИ C10 G37/06; B01 J29/28. Production of gasoline hydro-carbons / C. D. Chang, A. J. Silvestri, R. L. Smith. – № 508112; заявлено 23.09.74; опубл. 23.12.75.
93. Пат. 4430516 США, МКИ C10 C2/02. Conversion of olefins to low pour point distillates and lubes / R. B. La, P. Medford, N. J. Stephen, S. Wong. – № 390099; заявлено 21.06.82; опубл. 07.02.84.
94. Пат. 4550217 США, МКИ C07 C. Conversion of methanol to olefins using large size catalyst particles / K. R. Graziani, A. V. Sapre. – ; заявлено 29.08.84; опубл. 29.10.85.

95. Пат. 4690903 США, МКИ C07 C29/76; C12 P7/06; C07 C29/00; C12 P7/02; C12 P7/06. Process for preparing organic fuels and chemicals from biomass / N. Y. Chen, J. N. Miale. – № 870660; заявлено 02.06.86 ; опубл. 01.09.87.
96. Патент 4814106 США, МКИ C07 C 15/91, Conversion of alcohols with olefins. / V. N. Harandi, H. Owen/ - № 5001 292 19; заявлено 28.01.90; опубл. 15.03.91.
97. Пат. 4621164 США, МКИ C07 C1. Hydrocarbon production / M. M. Chang, G. T. Tsao, A. W. Anderson. – № 747236; заявлено 21.06.85 ; опубл. 04.11.86.
98. Пат. 4698452 США, МКИ C07 C1/20, C07 C1/24. Ethylene light olefins from ethanol / R. Le. Van Mao, L. H. Dao. – № 914295; заявлено 02.10.84 ; опубл. 06.10.87.
99. Пат. 5545791 США C07 C. Method for the catalytic conversion of lower aliphatic alcohols to gasoline hydrocarbons / S. Sakuma, K. Atsumi, A. Inose, H. Koyama.– № 4217498; заявлено 24.07.92 ; опубл. 13.08.96
100. Пат. 6323383 США C07 C. Synthesis method of chemical industrial raw material and high-octane fuel, and high-octane fuel composition / T. Tsuchida, K. Atsumi, S. Sakuma, T. Inui.– № 601139; заявлено 27.09.00; опубл. 27.11.01.
101. Пат. 0022640 EP / J. R. Anderson, R. A. Rajadhayaksha, D. E. Weiss, T. Mole, K. G. Wilshier, J. A. Whiteside. – опубл. 21.01.81
102. Пат. 2901804 Франция, МКИ C07 C. Butadiene / V. Coupard, S. Maury, F. Capuano. – № 6088876; заявлено 07.12.06; опубл. 07.12.07.
103. Пат. 2220941 РФ, МПК С 07, В 01 J 23/76. Способ получения смеси изоалканов C<sub>4</sub>-C<sub>16</sub> (варианты) / М. В. Цодиков, В. Я. Кугель, Ф. А. Яндиева, Е. В. Сливинский, Н. А. Платэ, В. П. Мордовин, И. И. Моисеев, А. Е. Гехман. – № 2008134963; заявлено 17.07.02 ; опубл. 10.01.04; Бюл. № 1. – 35 с.
104. Пат. 2330719 РФ, МПК В01 J23/88. Катализатор для конверсии низко-молекулярных спиртов в высокооктановый бензин и пропан-бутановую фракцию, способ его получения и способ конверсии низкомолекулярных спиртов в высокооктановый бензин и пропан-бутановую фракцию / В. И. Ерофеев, В. Ф. Третьяков, Л. М. Коваль, Н. В. Тихонова, А. С. Лермонтов, Т. Н. Бурдейная. – № 2007108599/04; заявлено 17.07.02 ; опубл. 20.0608; Бюл. № 8. – 44 с.
105. Пат. 1527154 СССР, МКИ C01 B33/28. Способ получения высококремнеземного цеолита ZSM-5 / В. И. Ерофеев, Н. В. Антонова, Ю. В. Рябов, Л. Л. Коробицына. – № 03792208.5; заявлено 1988; опубл. 1989; Бюл. № 45.
106. Брек, Д. Цеолитные молекулярные сита / Д. Брек. – М. : Мир, 1976. – 561 с.
107. Лебедев, С. В. Жизнь и труды / С. В. Лебедев. – Л. : ОНТИ ХИМТЕОРЕТ, 1938. – 792 с.
108. Горин, Ю.А. О механизме контактного превращения спиртов в двухэтиленовые углеводороды / Ю. А. Горин, И. А. Волжинский, О. М. Неймарк // Журн. орг. химии. – 1946. – Т. 16. – С. 283–289.
109. Bhattacharyya, S. K. One-step catalytic conversion of ethanol to butadiene in a fluidized bed / S. K. Bhattacharya, N. Avasthi // J. Appl. Chemistry. – 1963. – Vol. 2, № 1. – P. 45–52.
110. Hiroo, N. Butadiene formation from ethanol over silica-magnesia catalyst / N. Hiroo, S. Morii, E. Echigoya // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1972. – Vol. 45. – P. 655–659.
111. Arata, K. The dehydration and dehydrogenation of ethanol catalyzed by TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> / K. Arata, H. Sawamura // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1975. – Vol. 48, №11. – P. 3377–3378.
112. Gruver, V. Catalytic properties aluminated sepiolite in ethanol conversion / V. Gruver, A. Sun, J. J. Fripiat // Catalysis Lett. – 1995. – Vol. 34. – P. 359–364.
113. Ohnishi, R. Pronounced catalytic activity and selectivity of MgO-SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O for synthesis of buta-1,3-diene from ethanol / R. Ohnishi, T. Akimoto, K. Tanaba // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1985. – P. 1613–1614.
114. А.с. 551856 СССР 1976, МКИ C07 C11/16, C07 C5/38. Способ получения дивинила / Р. Г. Ризаев, Р. М. Тальшинский, В. С. Гаджи-Касумов. – №2313127/04; заявлено 20.01.76 ; опубл. 29.11.76; запатентован в США и во Франции: Пат. 4198586 США, Пат. 244019 Франция, заявлено 28.12.78, Бюл. № 47.