

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ БИОЭТАНОЛА В УГЛЕВОДОРОДЫ

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

**Р.М. Талышинский, ведущий научный сотрудник, Н.А. Французова, доцент,*

В.Н. Торховский, старший научный сотрудник, С.Н. Антонюк, доцент,

**К.В. Третьяков, научный сотрудник*

кафедры Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива

им. А.Н. Баширова МИТХТ им. М.В. Ломоносова

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

e-mail: tretjakov@ips.ac.ru

Изучены основные закономерности каталитической конверсии биоэтанола в продукты бензинового ряда, этилен и ароматические углеводороды. Синтезированы новые катализаторы на основе HZSM-5 для этих целей. Предложена схема механизма ключевых этапов процесса. Показана принципиальная возможность каталитического гидрирования смеси ароматических углеводородов, содержащихся в продуктах конверсии биоэтанола, в моторное топливо.

The fundamentals of catalytic bioethanol conversion into gasoline products, ethylene and aromatic hydrocarbons are studied. New catalysts on the basis of HZSM-5 are synthesized for these purposes. The scheme of the mechanism of process key stages is offered. The possibility of catalytic hydrogenation of mixture of aromatic hydrocarbons contained in products of bioethanol conversion into motor fuel is demonstrated.

Ключевые слова: биоэтанол, каталитическая конверсия, углеводороды, моторные топлива, наноструктурированные цеолитные катализаторы, механизм реакции конверсии этанола.

Key words: bioethanol, catalytic conversion, hydrocarbons, transport fuels, nanostructured zeolite catalysts, mechanism of ethanol conversion reaction.

В последние годы, особенно в связи с кризисными проявлениями, во всем мире отмечается рост цен на энергоресурсы, поэтому стратегически важным направлением становится поиск альтернативных возобновляемых источников сырья для производства моторных топлив, главным из которых рассматривается биомасса различного происхождения. Реализация этого направления сводится к созданию биотопливной индустрии на основе развития агроэнергетического комплекса, что позволит преодолеть сырьевой кризис в производстве моторных топлив и нефтехимических продуктов, спрос на которые постоянно растет. Основными энергоносителями, получаемыми из биомассы, являются биоэтанол, биобутанол и биодизель. Интенсивное развитие промышленности по производству указанных энергоносителей из биосырья позволит решить глобальную задачу по превращению углекислого газа из проблемы в фактор прибыли.

Использование биоэтанола, биобутанола и биодизеля в качестве моторных топлив требует решения ряда технологических проблем, связанных с их применением [1–6]. В случае биоэтанола, прежде всего, следует отметить необходимость предварительной очистки этанола от воды. Кроме того, возникает необходимость модификации двигателя для работы на чистом этаноле или обязательное смешение с бензином для использования в двигателях без их модификации. К недостаткам можно отнести также высокое давление паров,

и как следствие, высокую испаряемость этанола, высокую коррозионную активность из-за неминуемого присутствия воды, а также возможность ее вымерзания в условиях низких температур и расслоения топливной смеси. Помимо этого, необходимо отметить низкую энергоемкость самого этанола 21.2 МДж/л (у бензина 32.5 МДж/л), требующую увеличения объема бензобака для сохранения среднего пробега автомобиля. Тем не менее, в настоящее время в мировой практике технический биоэтанол применяется, в основном, как добавка к моторным топливам, являясь при этом региональным топливом. Однако для климатических условий России и других «холодных» регионов такое его использование сильно ограничено. Поэтому решение этой проблемы можно обеспечить путем превращения биоэтанола в моторные топлива глобального характера – бензин и дизтопливо. Кроме того, биоэтанол может быть использован как сырье для получения важнейших продуктов для нефтехимии.

В основе промышленного получения биоэтанола лежит переработка биомассы. Основное преимущество растительного сырья состоит в том, что для его переработки используются экологически чистые технологии, основанные на процессах конверсии веществ ферментами – катализаторами биологического происхождения. Технический биоэтанол получают прямой термофильной анаэробной биоконверсией ассоциациями целлюлолитических и этанолюбных бактерий. Отходы и побочные продукты

переработки биосырья также могут быть подвергнуты биологической конверсии, что позволяет создавать практически безотходные технологии.

Биэтанол нами рассматривается как один из главных заменителей нефти для получения компонентов моторных топлив, олефинов (в основном, этилена) и ароматических углеводородов. Для процесса конверсии биоэтанола в качестве основного катализатора предлагается использовать цеолиты HZSM, содержащие наночастицы металлов, однако работ по детальному изучению конверсии этанола на цеолитах HZSM практически нет.

В настоящее время считают, что конверсия этанола на цеолитах протекает в несколько стадий, первой из которых является дегидратация спирта, с последующей изомеризацией углеводородного остатка и крекингом образующихся продуктов реакции.

Оптимальными параметрами проведения реакции конверсии этанола являются температура 350-420°C, давление от 0.1 до 10 МПа и объемная скорость потока 1-2 ч⁻¹. Отклонение от данных значений температуры в большую сторону приводит к увеличению выхода газообразных парафинов, в первую очередь, метана и этана, за счет реакций крекинга. Снижение температуры ведет к понижению выхода целевых продуктов и повышению выхода диэтилового эфира и этилена. При повышении давления селективность по жидким продуктам увеличивается, но одновременно увеличивается и скорость потери селективности. При повышении объемной скорости потока наблюдается снижение выхода углеводородов, а использование меньших скоростей не приводит к значительному повышению селективности. В исследованиях конверсии водноэтанольных смесей существует двойственность, поскольку некоторые авторы указывают на неизменность основных показателей конверсии [7, 8], а по мнению других, даже незначительное разбавление приводит к смещению селективности катализатора в сторону образования пропанобутановой фракции [9]. По-видимому, данный эффект связан со временем проведения и самой схемой эксперимента. В коротких или импульсных экспериментах с разбавлением потока реагентов инертными газами эффект дезактивации сильных кислотных центров из-за присутствия воды менее заметен, нежели в продолжительных многочасовых экспериментах с подачей жидких реагентов. С другой стороны, вода, несомненно, оказывает негативное действие на селективность катализатора, так как понижение ее концентрации в системе за счет рециркуляции газообразных продуктов конверсии приводит к значительному повы-

шению селективности и выхода жидкой фракции. Скорее всего, путем рециркуляции газообразных продуктов реакции можно понизить количество воды в реакторе и в случае использования разбавленных водно-этанольных смесей, однако таких исследований пока не проводилось.

Введение добавок других элементов в состав цеолита обычно отрицательно сказывается на его селективности по жидким углеводородам. Среди нейтральных добавок, увеличивающих срок работы катализаторов, необходимо отметить железо, вводимое в ходе или после синтеза цеолита, а также цинк, галлий или медь [9-14]. Для понижения концентрации ароматических углеводородов в продуктах реакции необходимо использовать процессы гидрирования, поскольку выход ароматических соединений определяется самой структурой цеолита, а регулированием параметров процесса можно достичь лишь уменьшения их содержания до 50-60%.

Дезактивация катализатора происходит, как правило, через 8-20 ч реакции и выражается в потере селективности по жидкой фракции. Лучшим методом регенерации является отдувка катализатора воздухом при 500-550°C, при такой регенерации практически не происходит заметного снижения начальной активности, а углеродные отложения выжигаются уже через 4-7 ч пропускания воздуха. Регенерация водяным паром приводит к dealюминированию цеолита, а при регенерации в токе инертного газа часть отложений остается в цеолите.

Экономическая эффективность процесса зависит от многих факторов и, в первую очередь, определяется ценой и степенью очистки этанола. Энергозатраты на производство топливного этанола сопоставимы с энергозатратами на переработку его в смесь жидких углеводородов, при условии высоких степеней конверсии. Жидкий продукт синтеза обладает высокими значениями октановых чисел и может быть использован в качестве присадки к топливам более низких марок. Для его использования в качестве бензинового топлива необходимо проводить гидрирование ароматических соединений, поскольку современные требования предполагают снижение концентрации ароматических соединений в бензине до 30%.

Экспериментальная часть

Высококремнеземные цеолиты типа HZSM-5 (ЦКЕ) синтезированы исходя из щелочных алюмокремнегелей с использованием органических структурообразующих добавок. В качестве таких добавок были использованы побочные продукты производства капролактама гексаметилендиамин (ЦКЕ-Г), спиртовая

фракция (ЦКЕ-СФ) и «Х-масло» (ЦКЕ-ХМ) (с целью утилизации последних).

Для получения модифицированных высококремнеземных цеолитов проводили их обработку растворами азотнокислых солей цинка, железа, галлия и циркония.

Физико-химические свойства катализаторов были исследованы с помощью ИК-спектроскопии (спектрофотометр Perkin-Elmer, в области $4000-400\text{ см}^{-1}$), рентгенографического анализа (прибор «Дрон-3» с Cu-анодом и Ni-фильтром), электронной сканирующей микроскопии, адсорбционных методов (термопрограммированной десорбции аммиака, адсорбционная вакуумная установка для изучения адсорбции газов и паров) и определения кислотности поверхности образцов. Удельные поверхности полученных катализаторов определяли на приборе «Sorbtometer M» производства «Катакон» Института катализа СО РАН по тепловой десорбции азота.

Исследования процесса превращения этилового спирта осуществлялись на установке с использованием проточного реактора (рис. 1). Газовая фаза на выходе из реактора направлялась на хроматографический анализ. Жидкие и газообразные продукты конверсии этанола анализировались на хроматографе «Кристалюкс 4000М» и хроматомасс-спектрометрией.

Гидрирование продуктов конверсии биоэтанола осуществлялось в реакторе автоклавного типа объемом 250 см^3 при температурах $250-300^\circ\text{C}$ и давлении 10 МПа.

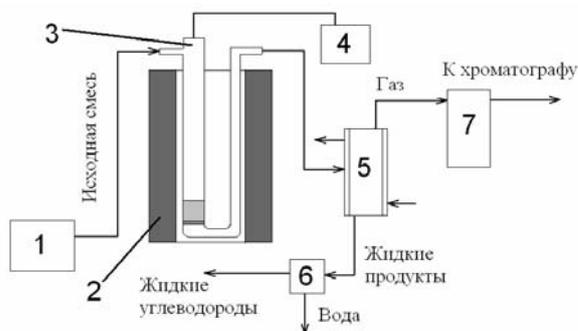


Рис. 1. Схема лабораторной установки для изучения процесса конверсии биоэтанола: 1 – насос-дозатор; 2 – печь; 3 – кварцевый реактор; 4 – термометр; 5 – обратный холодильник; 6 – сепаратор; 7 – расходомер.

Результаты и их обсуждение

В ИК-спектрах всех образцов синтезированных катализаторов наблюдаются полосы поглощения, соответствующие литературным данным [10] для цеолитов семейства MFI (HZSM-5).

Механохимическая активация цеолитных катализаторов, проводимая в шаровой мельнице, и введение модифицирующей

добавки на стадии синтеза приводила к существенным изменениям их пористой структуры, что сказывалось на каталитических свойствах цеолитов. В связи с этим нами определялись структурные характеристики катализаторов до и после модификации.

Оценка микропористой структуры цеолитсодержащих катализаторов показала, что образец ЦКЕ-Г характеризуется минимальной адсорбционной емкостью по бензолу среди исследованных образцов – $0.11\text{ см}^3/\text{г}$ (табл. 1). Причем наибольший вклад в эту величину вносит объем микропор – $0.08\text{ см}^3/\text{г}$.

Таблица 1. Структурные характеристики модифицированных цеолитных катализаторов.

Катализатор	W_s , $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{п.п.}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{м.п.}}$, $\text{см}^3/\text{г}$
ЦКЕ-Г	0.11	0.03	0.08
ЦКЕ-Г*	0.19	0.05	0.14
$\text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{ЦКЕ-Г}^*$	0.15	0.06	0.09

W_s – предельная адсорбционная емкость; $V_{\text{п.п.}}$ – объем переходных пор; $V_{\text{м.п.}}$ – объем микропор.

Механохимическая активация образцов в течение 24 ч приводила к значительному увеличению адсорбционной емкости. Для ЦКЕ-Г* (приготовленного механохимической активацией исходного цеолита) эта величина составляла $0.19\text{ см}^3/\text{г}$. Почти вдвое увеличивался объем микропор цеолита (с 0.08 до $0.14\text{ см}^3/\text{г}$), в то время как объем переходных пор увеличивался незначительно (с 0.03 до $0.05\text{ см}^3/\text{г}$).

Кислотные свойства поверхности катализатора определялись методом термопрограммированной десорбции (ТПД) аммиака. Результаты исследования кислотных свойств цеолитов представлены на рис. 2. Наличие двух пиков свидетельствует о присутствии двух разных кислотных центров – Льюиса и Бренстеда.

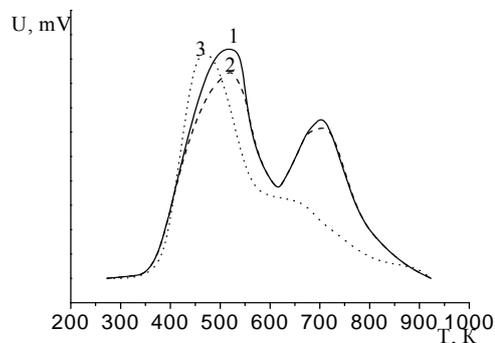


Рис. 2. Термодесорбционные спектры аммиака, адсорбированного при $T = 373\text{ К}$ на модифицированных цеолитных катализаторах ЦКЕ-Г (1), ЦКЕ-Г* (2), $\text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{ЦКЕ-Г}^*$ (3). Образцы (2) и (3) активированы механохимическим методом 24 ч.

Как видно из данных, приведенных на рис. 2, механохимическая обработка в течение 24 ч незначительно сказывается на кислотности образца. Модифицирование каталитической системы оксидом галлия, не снижая количества льюисовских центров, существенно уменьшает число бренstedовских центров катализатора, что можно легко объяснить блокированием атомами галлия решетки цеолита, в результате чего возрастала селективность по жидким углеводородам. По-видимому, бренstedовские центры участвуют в большинстве элементарных актов, за исключением актов олигомеризации, для осуществления которых достаточно льюисовских центров.

Таблица 2. Соотношение продуктов реакции конверсии этанола на цеолитах группы HZSM-5 (Si/Al = 50), приготовленных с различными структурообразующими добавками (T = 400°C, объемная скорость подачи биоэтанола 10 ч⁻¹).

Катализатор	Суммарный состав продуктов за 2 ч реакции, % масс.						Содержание этилена в газовой фракции через 2 ч, % об.
	УВ _ж	Метан	Этилен	Этан	C ₃	C ₄	
ЦКЕ-Г	21	0.7	1.3	3	41	33	2
ЦКЕ-ХМ	3	2	90	1	2	2	99.8
ЦКЕ-СФ	12	5	10	13	40	20	40

Катализатор ЦКЕ-ХМ обладает высокой активностью в реакции дегидратации этанола в этилен, обеспечивая выход этилена до 99% масс., что позволяет использовать его для направленного получения этилена из этанола. При использовании добавки спиртовой фракции (ЦКЕ-СФ) увеличивается выход жидких углеводородов по сравнению с ЦКЕ-ХМ, однако катализатор при этом быстро теряет активность в олигомеризации. Это видно по резкому увеличению количества этилена (табл. 2) в течение 2 ч. Добавка гексаметилендиамина в ходе синтеза цеолита ZSM обеспечивает высокую олигомеризующую активность его декатионированной формы в процессе конверсии этанола. Это дает возможность осуществить

На всех синтезированных катализаторах достигалась практически полная конверсия этанола, однако по селективности они существенно различались. Как видно из табл. 2, наибольшей селективностью по жидким углеводородам (УВ_ж) обладает катализатор ЦКЕ-Г. Содержание этилена в газообразных продуктах реакции со временем увеличивалось с 0.1% через 20 мин реакции до 10% после 2 ч работы, и далее оставалось на том же уровне. Катализатор ЦКЕ-ХМ практически с первых минут работы обеспечивал 95% селективность в реакции дегидратации этанола в этилен при низкой олигомеризующей активности.

последовательные реакции, идущие вслед за олигомеризацией этилена. Цеолиты, синтезированные с добавкой гексаметилендиамина, не уступают по активности традиционным цеолитам HZSM-5, синтезированным с добавкой солей тетрапропиламмония.

На основании полученных результатов исследования можно построить следующий ряд активности катализаторов ЦКЕ (Si/Al = 50) в реакции олигомеризации:



Результаты конверсии этанола на катализаторе ЦКЕ-Г с разным силикатным модулем (структурообразующая добавка – гексаметилендиамин) представлены в табл. 3.

Таблица 3. Состав продуктов реакции в жидкой углеводородной фракции, полученной в результате конверсии этанола на катализаторах ЦКЕ-Г при разных силикатных модулях.

Продукты реакции, % масс.	Si/Al = 30	Si/Al = 50	Si/Al = 90
C ₅ -C ₇ -углеводороды	18.24	18.55	18.21
Бензол	0.95	0.91	1.03
C ₈ +-фракция	1.86	1.58	1.84
Толуол	5.47	5.07	6.02
Этилбензол	1.36	1.03	1.35
<i>m, n</i> -Ксилолы	5.31	4.84	5.72
<i>o</i> -Ксилол	1.53	1.14	1.64
Метилэтилбензол	2.90	2.61	3.07
Бензолы другие	2.12	0.67	1.33
Нафталин	1.23	0.27	1.17

Как видно из табл. 3, изменение силикатного модуля в исходном образце ЦКЕ-Г не оказывает существенного влияния на состав ключевых продуктов в жидкой углеводородной фазе. Добавки галлия, а также введение других структурирующих добавок, как показано специальными опытами, независимо от введения железа в систему, также не оказывают значительного влияния на выход ароматических углеводородов. Однако введение оксида цинка в образец, структурированный гексаметилен-

диамином, повышает чувствительность катализатора к силикатному модулю. При этом нами установлена наивысшая эффективность Zn-Al-Fe-ЦКЕ-Г при модуле 50. Как видно из табл. 4, предпочтительность цинксодержащего катализатора подтверждается также опытами, в которых сопоставлены при модуле 50 различные образцы, структурированные гексаметилендиамином. На образце, промотированном цинком, при этом достигается наибольший выход ароматических углеводородов.

Таблица 4. Состав продуктов реакции в жидкой углеводородной фракции, полученной в результате конверсии этанола на катализаторах ЦКЕ-Г 50 с разными добавками металлов.

Продукты реакции, % масс.	Катализатор		
	ЦКЕ-Г 50, SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Zn-Al-Fe, Г 50	Ga-Al-ВКЦ-Г 50 (ВКЦ – высоко- кремниевый цеолит)
C ₅ -C ₇ -углеводороды	18.55	4.17	17.52
C ₈₊ -фракция	1.18	2.21	15.38
Бензол	0.91	3.9	1.7
Толуол	5.07	25.43	5.31
Этилбензол	1.03	5.19	2.26
<i>m</i> -, <i>n</i> -Ксилол	4.84	24.67	8.18
<i>o</i> -Ксилол	1.14	6.41	1.76
Метилэтилбензол	2.61	12.52	16.95
Бензолы другие	0.67	6.28	13.9
Нафталин	0.27	0.75	8.02

Суммарное содержание в жидких продуктах толуола, этилбензола и ксилолов при силикатном модуле 50 на образце Zn-Al-Fe, Г 50 достигает 61.7%, в то время как этот показатель для ЦКЕ-Г 50, SiO₂/Al₂O₃ составляет 12.1%, а для образца, промотированного галлием – 17.5%.

Сопоставляя выход жидких углеводородов на различных катализаторах со связующим ингредиентом, необходимо отметить, что каталитические системы, содержащие оксид железа и оксид цинка, обеспечивают более высокий выход жидких углеводородов в процессе конверсии этанола, чем дополненная оксидом галлия каталитическая система (рис. 3). Наибольший выход жидких углеводородов достигнут на катализаторе 3% Zn/27% Al₂O₃/Fe-ЦКЕ-Г 50 (Si/Fe = 550) при температуре 350°C. Это позволяет рекомендовать указанный катализатор к промышленной реализации. Динамика изменения состава газообразных продуктов рассматривалась нами для всех образцов катализаторов, однако особых изменений в составе газообразных продуктов во времени в течение 2 ч отмечено не было.

Добавка 2% ZrO₂ в каталитическую систему ЦКЕ-Г 50 привела к значительному снижению доли жидкого продукта. Катализатор также практически полностью терял активность в реакциях олигомеризации этилена после 4 ч конверсии. Содержание этилена в газообразных

продуктах реакции составило 75% уже после 2 ч реакции (рис. 4).

Выход этилена в данном случае является критерием оценки стабильности работы синтезированных катализаторов. Для сравнения на рис. 4 показан также выход этилена на наиболее стабильном образце 3% Zn/27% Al₂O₃/Fe-ЦКЕ-Г 50. Из динамических характеристик образцов следует, что введение циркония в катализатор, структурированный гексаметилендиамином, позволяет получать в процессе конверсии этанола этилен с большим выходом – 75% в газовой углеводородной фазе.

Поскольку на катализаторе 3% Zn/27% Al₂O₃/Fe-ЦКЕ-Г 50 (Si/Fe = 550) наблюдался наибольший выход жидких углеводородов при 350°C, то для этого катализатора было проведено исследование влияния объемной скорости подачи этанола на выход и состав продуктов его конверсии в указанных температурных условиях.

На рис. 5 представлена зависимость выхода жидких углеводородов от объемной скорости подачи сырья. Конверсия этанола во всех случаях протекает практически полностью, при этом содержание этанола в водной фракции не превышает 0.2% даже при высоких скоростях подачи. Видно, что объемная скорость 2 ч⁻¹ является оптимальной для получения жидких углеводородов.

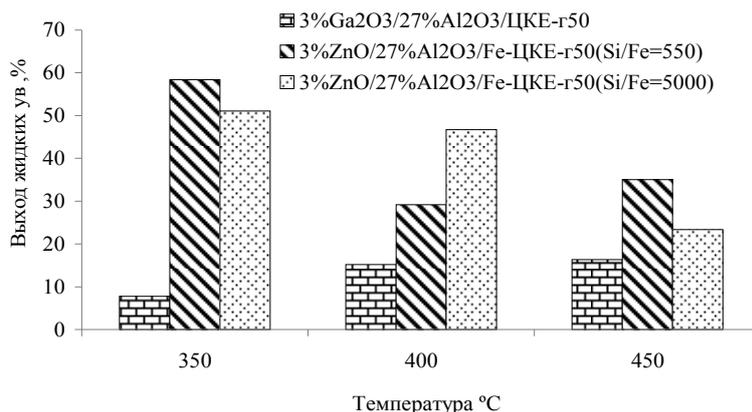


Рис. 3. Влияние температуры на выход жидких углеводородов на катализаторах ЦКЕ-Г 50 со связующим ингредиентом в процессе конверсии этанола (P = 0.1 МПа, объемная скорость подачи этанола 1 ч⁻¹).

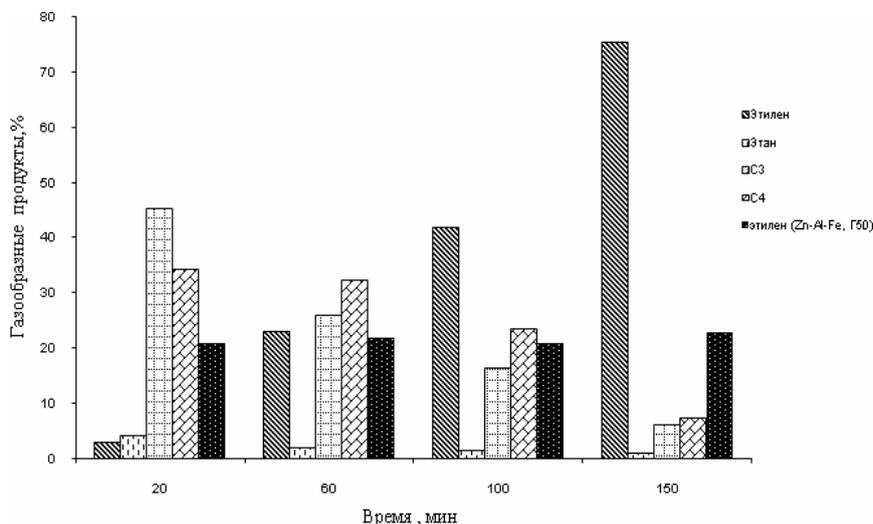


Рис. 4. Текущая концентрация газообразных продуктов в газовой фракции конверсии этанола на катализаторе ЦКЕ-Г 50 + 2% ZrO₂, а также этилена на катализаторе 3% Zn/27% Al₂O₃/Fe-ЦКЕ-Г 50 (Si/Fe = 550) (T = 400°C, объемная скорость подачи этанола 10 ч⁻¹).

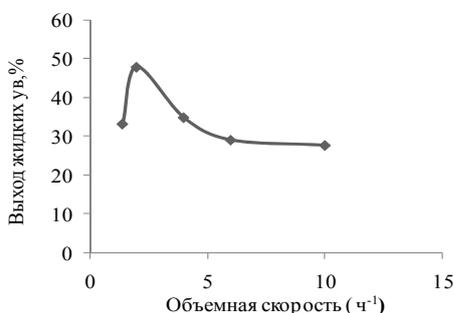


Рис. 5. Влияние объемной скорости подачи этанола на выход жидких углеводородов в процессе конверсии на катализаторе 3% Zn/27% Al₂O₃/Fe-ЦКЕ-Г 50 (Si/Fe = 550) при 350°C.

При малой объемной скорости подачи этанола и при ее повышении выход жидких продуктов уменьшается. Такая тенденция

указывает на то, что при очень низких объемных скоростях с увеличением времени контакта с каталитической поверхностью образование углеводородов тормозится протеканием других реакций. При очень высоких объемных скоростях потока не хватает времени контакта смеси с катализатором для полной олигомеризации этилена.

Результаты конверсии водноэтанольных смесей на катализаторе ZnO/FeO_x/ЦКЕ-Г (объемная скорость 2 ч⁻¹) представлены в табл. 5. Видно, что с повышением концентрации воды меняется соотношение между жидкими и газообразными продуктами реакции. Так, при концентрации этанола 50-75% основными продуктами конверсии являются C₃-C₄-углеводороды, а при понижении концентрации этанола образуется до 70% этилена от превращенного этанола.

Таблица 5. Влияние воды на состав продуктов конверсии этанола (% масс.) на катализаторе ZnO/FeO_x/ЦКЕ-Г (T = 350°C, P = 0.1 МПа).

Соотношение этанол (96%) – вода	УВ _ж	C ₂ ⁽¹⁾	C ₂ ⁽²⁾	C ₃ ⁽¹⁾	C ₃ ⁽²⁾	C ₄ ⁽¹⁾	C ₄ ⁽²⁾
1 : 0	49.5	6	5	15	12	28	32
2 : 1	10	25	27	19	17	51	49
1 : 1	2	27	44	21	16	50	35
1 : 2	~	44	47	15	15	35	33
1 : 3	~	45	60	10	8	18	12
1 : 5	0	50	70	22	10	22	10

1) после 1 ч реакции 2) после 4 ч реакции

Таким образом, показано, что, варьируя соотношение этанол – вода на входе в реактор, можно, не меняя конструкции реактора и состава катализатора, получать различные углеводороды, что обеспечивает высокие технико-экономические показатели процесса.

Для изучения механизма образования толуола было изучено влияние добавок бензола к исходному сырью на состав жидких продуктов конверсии этанола. Следует отметить, что чистый бензол не взаимодействует с цеолитным катализатором в условиях конверсии этанола при T = 350°C. При добавлении 2-3% этилового спирта к бензолу основным продуктом в

данных условиях является этилбензол. При дальнейшем увеличении содержания этанола в бензоле до 10% в продуктах реакции присутствует этилбензол и следовые количества диэтилбензолов. По результатам данных экспериментов можно сделать вывод о том, что этилбензол, так же как бензол, является стабильным в данных условиях и не подвергается дальнейшему крекингу с образованием толуола. Только при повышении соотношения бензол – этанол до 1 : 1 в продуктах реакции обнаруживаются толуол и ксилолы, однако их содержание значительно ниже, чем этилбензола и диэтилбензолов (рис. 6).

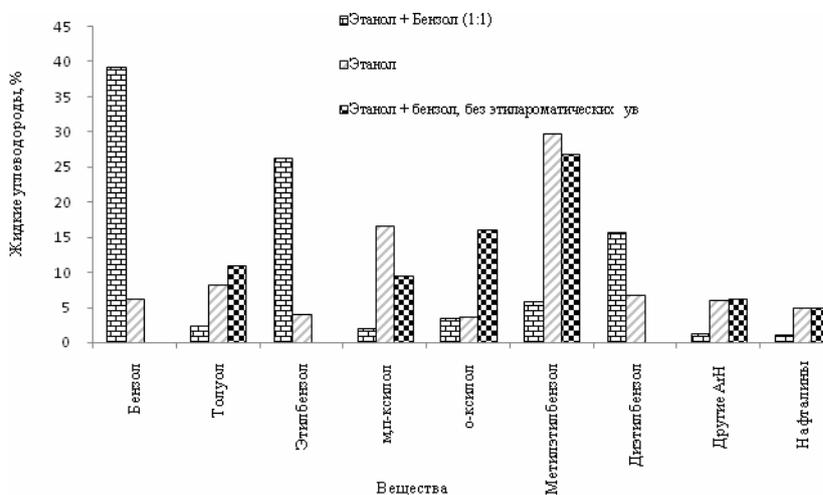


Рис. 6. Влияние присутствия бензола на состав жидкой фракции продуктов конверсии этанола на катализаторе ЦКЕ-Г 30.

При добавлении в реакционную смесь бензола соотношение толуола к ксилолам остается неизменным. Однако при этом отношение количества образующегося толуола к этилароматическим углеводородам уменьшается на порядок. Это дает возможность сделать вывод о том, что конверсия этанола и этилирование бензола являются независимыми реакциями. Кроме того, данный состав

продуктов позволяет исключить реакцию метилирования бензола продуктами, образующимися с разрывом С–С-связи в этаноле, так как в случае прохождения данной реакции при увеличении концентрации бензола выход толуола должен увеличиваться, что в эксперименте не проявляется.

Конверсия этилена, подаваемого после дегидратации этанола, на этих же катализа-

торах достигает 98%. Это указывает на то, что вода при адсорбции этилена блокирует активные центры катализатора, ответственные за его олигомеризацию. Необходимо отметить, что при использовании оптимального катализатора наблюдается довольно низкое содержание бензола и этилбензола – 4 и 6%, соответственно, в жидкой углеводородной фракции, и высокое содержание толуола (24%), а также ксилолов (30%). В газовой фазе на начальных этапах заметно преобладание углеводородов C_3 . Появление большого количества продуктов с нечетным количеством атомов углерода в остове молекул говорит о разрывах C–C-связей в ходе конверсии этанола. Однако, данный

разрыв может происходить и в случае расщепления этильных фрагментов на катализаторе и в случае крекинга углеводородных остатков, содержащих большее количество атомов углерода, например C_{10} или C_{12} .

Очевидно, что при конверсии этанола толуол может образовываться по ряду механизмов (рис. 7):

1. Алкилирование бензола метильными фрагментами распада биоэтанола.

2. Расщепление производных бензола, образующихся в результате циклизации алкильных фрагментов.

3. Дегидроциклизация C_{7+} -углеводородов – продуктов крекинга более длинных цепей.

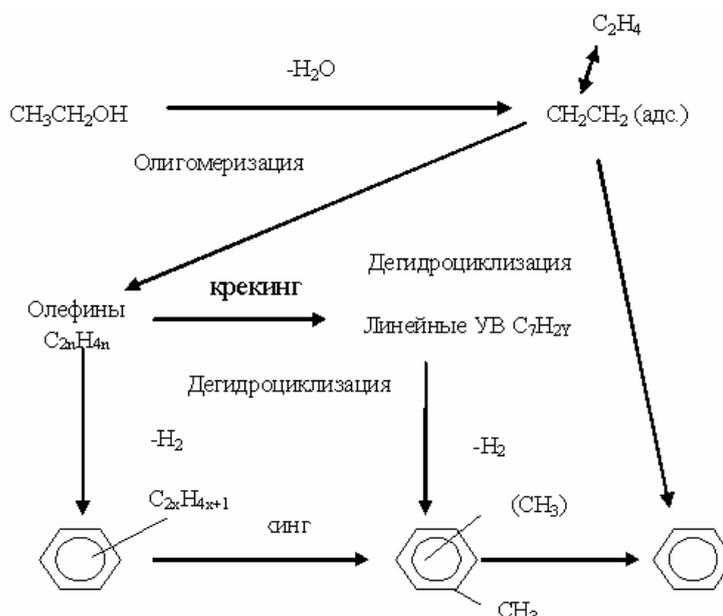


Рис. 7. Схема превращения биоэтанола на цеолитных катализаторах.

С целью снижения содержания ароматических углеводородов жидкие продукты конверсии этанола были подвергнуты гидрированию на нанокатализаторах, что позволило уменьшить относительное содержание ароматических углеводородов в жидкой фракции на 50%, доведя при этом содержание бензола до 0%. Это дало возможность в двухстадийном технологическом процессе получать реальное моторное топливо из биоэтанола с содержанием ароматических углеводородов 12-35% масс. Те же эксперименты, осуществленные на укрупненной лабораторной (загрузка катализатора 200 мл) и пилотной установке, показали идентичные результаты.

Суммируя полученные результаты по конверсии биоэтанола и гидрированию полученной углеводородной жидкой фракции, можно полагать, что для получения моторного топлива из биоэтанола на цеолитных катализаторах необходимо использовать двухстадийный процесс (рис. 8).

Исследования конверсии биоэтанола на цеолитных катализаторах в широкой области условий реакции позволило идентифицировать следующие основные группы продуктов:

1) Продукты диспропорционирования, к которым относится бензол и ксилолы, представленные *орто*-, *мета*- и *пара*-изомерами;

2) Продукты скелетной изомеризации;

3) Продукты фрагментации, включающие этилбензол, толуол и метилэтилбензол;

4) Продукты деалкилирования, последующей олигомеризации этилена, изомеризации и крекинга олигомеров, основной вклад в которые дают предельные и непредельные алифатические углеводороды с числом атомов углерода от двух до шести;

5) Продукты алкилирования бензола непредельными алифатическими углеводородами, состоящие из алкилароматических углеводородов с количеством углеродных атомов в боковой цепи более трех.

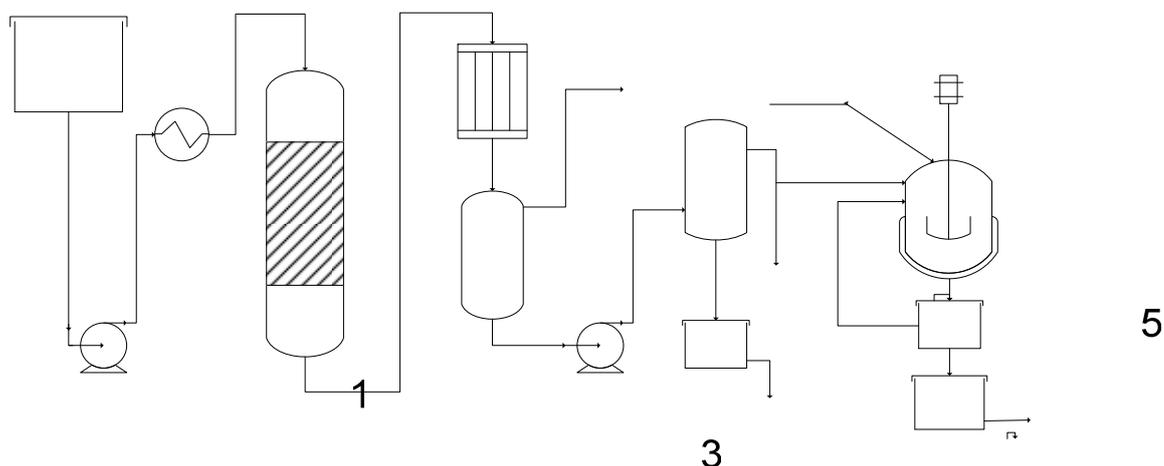


Рис. 8. Принципиальная технологическая схема конверсии биоэтанола в углеводороды.

1 – емкость с биоэтано­лом; 2 – насос; 3 – теплообменник; 4 – реактор;
5 – конденсатор; 6 – сепаратор; 7 – насос; 8 – сепаратор; 9 – емкость для воды;
10 – реактор гидрирования; 11 – фильтр; 12 – сборник продуктов.

Анализ экспериментальных результатов показал, что олигомеры этилена являются первичными продуктами его превращения, в то время как алифатические углеводороды и тяжелые алкилароматические продукты образуются в результате последующих превращений. Их появление, по-видимому, обусловлено последовательными реакциями деалкилирования алкилзамещенных ароматических соединений, а также олигомеризацией этилена, крекингом олигомеров и алкилированием бензола продуктами крекинга.

При гидрировании углеводородной фракции, полученной на стадии конверсии биоэтанола, на катализаторе, содержащем наночастицы платины и родия, в первую очередь гидрируются легкие непредельные алифатические соединения и ароматические углеводороды с меньшей молекулярной массой. На это указывает резкое падение давления в начале реакции. Уже при 100°C давление падает в первые минуты от 10 до 7 МПа. Непредельные соединения и ароматические углеводороды с большей молекулярной массой гидрируются при более высоких температурах, вплоть до 280-300°C, что подтверждается хроматографическим и хроматомасс-спектрометрическим анализом.

Таким образом, в результате проведенного комплексного исследования предложены методы получения новых цеолитсодержащих катализаторов, на основе которых разработана гибкая технология конверсии биоэтанола в моторные топлива, олефины и ароматические углеводороды – важные продукты для нефтехимии. Предложенная схема механизма, логически объясняющая каталитическое действие синтезированных каталитических систем, позволяет целенаправленно управлять процессом конверсии биоэтанола.

Выводы

1. Разработаны цеолитные катализаторы для конверсии биоэтанола в олефины, углеводороды бензинового ряда и ароматические углеводороды с применением структурообразующих добавок гексаметилендиамин, X-масла и спиртовой фракции (отходы производства капролактама).

2. Изучено влияние вышеупомянутых структурообразующих компонентов цеолитного катализатора на его физико-химические свойства (кислотность, пористость, стабильность работы) и на состав продуктов конверсии биоэтанола. Добавка гексаметилендиамина обеспечивает выход жидких углеводородов до 25%, а при модификации оксидом цинка – до 49%. Экспериментально установлено, что введение гексаметилендиамина в качестве структурообразующей добавки при силикатном модуле 50 улучшает стабильность образца в ходе синтеза. Срок службы предложенного катализатора составляет 200 ч без заметного снижения активности.

3. Основным фактором, оказывающим влияние на технологические показатели процесса, является кислотность поверхности, обеспечиваемая выбором оптимального промотора.

4. Опытами по изучению влияния бензола и в ходе конверсии биоэтанола на катализаторах серии ЦКЕ показано, что механизм превращения биоэтанола в толуол протекает через стадии циклизации и дегидроциклизации образующихся C₇₊-углеводородов. Установлено, что бензол не оказывает влияния на выход толуола.

5. Изучено влияние объемной скорости подачи биоэтанола на степень его превращения в каталитическом процессе. Установлено, что оптимальная объемная скорость составляет

2 ч⁻¹, при которой выход жидких углеводородов достигает максимума.

6. Предложены возможные маршруты образования толуола при конверсии этанола.

7. Рекомендован метод повышения качества жидких продуктов конверсии

биоэтанола, используемых для получения моторного топлива, заключающийся в снижении содержания ароматических углеводородов путем гидрирования продуктов конверсии биоэтанола на Rh, Pt-содержащих катализаторах.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Dürre, P. Biobutanol: an attractive biofuel / P. Dürre // *Biotechnol. J.* – 2007. – Vol. 2, № 12. – P. 1525–1534.
2. Recent progress in synthesis of fine and specialty chemicals from wood and other biomass by heterogeneous catalytic processes / P. Maki-Arvela, B. Holmbom, T. Salmi, D. Yu. Murzin // *Catal. Rev.* – 2007. – Vol. 49. – P. 197–340.
3. Catalytic transformations for production of fine chemicals and pharmaceuticals from wood-derived raw materials / D. Yu. Murzin, P. Mäki-Arvela, T. Salmi, B. Holmbom // *Chem. Eng. Technol.* – 2007. – Vol. 30, № 5. – P. 569–576.
4. 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.
5. Kruse, A. Supercritical water gasification / A. Kruse // *Biofuels, Bioprod. Bioref.* – 2008. – Vol. 2. – P. 415–437.
6. Festel, G. W. Biofuels – economic aspects / G. W. Festel // *Chem. Eng. Technol.* – 2008. – Vol. 31, № 5. – P. 715–720.
7. 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.
8. Синтез моторных топлив / 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.
9. Конверсия этанола и водноэтанольных смесей на промышленном катализаторе HZSM-5 / Юсуф Иса (Макарфи), В. Ф. Третьяков, Н. А. Французова, Л. М. Коваль, В. И. Ерофеев, А. А. Трушин // *Вестник МИТХТ.* – 2009. – Т. 4, № 5. – С. 52–55.
10. Пат. 2220941 РФ, МКП C07 C1/20, C07 C9/16. Способ получения смеси изоалканов C₄-C₁₆ (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. – № 2002118593/04 ; заявлено 07.12.02 ; опубл. 01.10.04.
11. Пат. 2330719 РФ, МПК B01 J23/88. Катализатор для конверсии низкомолекулярных 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. – № 2007100629/04 ; заявлено 09.01.07 ; опубл. 10.08.08.
12. Formation of alkyl benzenes during ethanol conversion over HZSM-5 zeolites / V. Ph. Tretiyakov, Y. I. Makarfi, A. S. Lermontov, V. I. Koval, V. I. Eroofeev // *Proceed. of the VIII Int. Conf. "Mechanisms of catalytic reactions"*, Novosibirsk, Russia, June 29 – July 2, 2009. – Novosibirsk, 2009. – Vol. 2. – P. 74–75.
13. Effects of temperature and speed velocity on product distribution of ethanol conversion over HZSM-5 zeolites // Y. I. Makarfi, A. A. Trushin, A.S. Lermontov, V. Ph. Tretiyakov // *Proceed. of the 42nd IUPAC World Chemistry Congress, Glasgow, 2–7 August 2009.* – P. 432.
14. Макарфи, Ю. И. Распределение газовых продуктов при конверсии этанола на цеолитных катализаторах / Ю. И. Макарфи, А. А. Трушин, В. Ф. Третьяков // *Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности : докл. I Междунар. конф. Рос. химического об-ва им. Д.И. Менделеева, Москва, 29 – 30 сент. 2009.* – М., 2009. – С. 48–49.