

Министерство
образования и науки
Российской Федерации

Вестник МИТХТ

4/2010

август

Научно-технический
журнал

Издается с февраля 2006 г.
Выходит один раз
в два месяца

Учредитель
МИТХТ им. М.В.Ломоносова

Главный редактор:
проф. Тимофеев В.С.
Зам. главного редактора:
проф. Фролкова А.К.
проф. Фомичев В.В.

Редакционная коллегия:
доц. Биглов Р.Р.
проф. Дробот Д.В.
проф. Корнюшко В.Ф.
акад. РАН Кузнецов Н.Т.
акад. РАН Мирошников А.И.
проф. Мирошников Ю.П.
чл.- корр. РАН Озерин А.Н.
проф. Серафимов Л.А.
проф. Сухорукова С.М.
проф. Тверской В.А.
акад. РАН Цивадзе А.Ю.
акад. РАМН Швец В.И.
доц. Юловская В.Д.

СОДЕРЖАНИЕ

К 100-летию со дня рождения НАТАНА САУЛОВИЧА ПЕЧУРО

кафедра Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива им. А.Н. Башкирова МИТХТ им. М.В. Ломоносова. К 100-летию со дня рождения

Натана Сауловича Печуро

В.Ф. Третьяков, Ю.И. Макаrfи, Р.М. Талышинский,

Н.А.Французова К.В. Третьяков. Каталитические превращения биоэтанола. Обзор

Али Сами Исмаил Хуссейн, О. Даниэль Абу, А.С. Филимонов,

А.И. Николаев, Б. В. Пешнев. Возможные пути использования продуктов электрокрекинга

Е.В. Егорова, Д.А. Бокарев. Закономерности превращения метанола в присутствии катализаторов на основе углеродных носителей

С.В. Иванов, П.С. Антонюк, В.А. Луцковская, В.В. Кравченко,

С.И.Воробьев, В.Н. Торховский. Влияние механоактивации на состав нефти и характеристики ее фракции, выкипающей выше 500°C

Т.Н. Каштанова, Ю.Г. Игошин, Н.М. Лихтерова, Е.В. Кременецкая. Проблемы качества нефтяных кровельных битумов

М.А. Круглова, М.П. Ярошенко, С.Н. Антонюк, Е.З. Голосман.

Исследование каталитических свойств цирконийалюмооксидных и цирконийалюмокальциевых материалов в процессе дегидратации метанола

В.А. Матышак, Н.В. Конохов, В.Ф. Третьяков, М.Д. Шибанова,

Ю.П. Тюленин, О.Н. Сильченкова, В.Н. Корчак. Свойства нанесенных на θ -Al₂O₃ гетерополисоединений в процессе улавливания NO_x по данным ИК- спектроскопии *in situ*

А.В. Мурашкина, Е.А. Мецрякова, Н.М. Лихтерова. Влияние технологических параметров процесса окисления гудронов на показатели качества битумов

В.Н. Торховский. Пути замены пищевых растительных масел на синтетическое пленкообразующее вещество при получении лакокрасочных материалов

В.Ф. Третьяков, Ю.И. Макаrfи, Р.М. Талышинский,

Н.А.Французова, В.Н. Торховский, С.Н. Антонюк,

К.В.Третьяков. Каталитическая конверсия биоэтанола в углеводороды

В.Ф. Третьяков, Р.М. Талышинский, Е.А. Мамедов, Р.Г. Ризаев,

Н.А. Французова. Смешанные М-V-Sb-оксиды как

катализаторы оксидегидрогенизации

М.С. Якимова, В.Ф. Третьяков, Н.А. Французова, Л.О.Ярыгина.

Получение водородсодержащего газа паровой конверсией этанола

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

И.Ю. Скворцов, Л.Б. Кандырин, П.В. Суриков, В.Н. Кулезнев.

Получение композитов на основе жидких терморепактивных связующих, модифицированных малыми концентрациями эфиров ортокремниевой кислоты и исследование их физико-механических свойств

3

5

23

28

40

44

48

54

63

70

77

87

93

98

Review MITHT

4/2010

Редакция:

Агаянц И.М.
Наумова Ю.А.
Семерня Л.Г.
Середина Г.Д.

Адрес редакции:

119571, г. Москва,
пр. Вернадского, 86,
к. Л-119
телефон: (495) 936-82-88
е-mail: vestnik@mitht.ru

Подписано в печать
16.08.2010 г. Формат 60х90/8.
Бумага офсетная.
Гарнитура Times.
Печать офсетная.
Уч. изд. листов 4,4.
Заказ № 24.
Тираж 500 экз.
Отпечатано с оригинал-макета в
«ГЕЛИОПРИНТ»

119602, Москва, Ак. Анохина, 38, к. 1

CONTENTS

To 100-th ANNIVERSARY of N.S. PECHURO

To 100-th anniversary of N.S. Pechuro	3
<i>V.F. Tretyakov, Y.I. Makarfi, R.M. Talyshinsky, N.A. Frantsuzova, K.V. Tretyakov.</i> Catalytic conversion of bio-ethanol. Review.	5
<i>Ali Sami Ismail Hussein, O. Daniel. Abu, A.S. Filimonov, A.I. Nikolaev, B.V. Peshnev.</i> Possible ways of using electrocracking products	23
<i>E.V. Egorova, D.A. Bokarev.</i> Methanol transformation in the presence of catalysts on the basis of carbon materials	28
<i>S.V. Ivanov, P.S. Antonyuk, V.A. Lutskovskaya, V.V. Kravchenko, S.I. Vorob'ev, V.N. Torkhovskij.</i> Influence of mechanical activation on the oil composition and on characteristics of its fraction boiling away above 500°C	40
<i>T.N. Kashtanova, U.G. Igoshin, N.M. Likhterova, E.V. Kremetskaya.</i> Problems of quality of oil roofing bitumens	44
<i>M.A. Kruglova, M.P. Yaroshenko, S.N. Antonyuk, E.Z. Golosman.</i> Study of catalytic properties of zirconium-aluminium oxide and zirconium-containing calcium aluminate materials in the process of methanol dehydration	48
<i>V.A. Matyshak, N.V. Konokhov, V.F. Tretyakov, M.D. Shibanova, J.P. Tyulenin, O.N. Sil'chenkova, V.N. Korchak.</i> Properties of heteropoly compounds carried on θ -Al ₂ O ₃ in the capturing of NO _x using infra red spectroscopy (in situ)	54
<i>A.V. Murashkina, E.A. Meshcheryakova, N.M. Likhterova.</i> Influence of the technological parameters of the tar oxidation process on the bitumen quality characteristics	63
<i>V.N. Torkhovskij.</i> Methods of partial replacement of nutritive vegetable oils with a synthetic film-forming substance for obtaining paint materials	70
<i>V.F. Tretyakov, Y.I. Makarfi, R.M. Talyshinsky, N.A. Frantsuzova, V.N. Torhovskiy, S.N. Antonuk, K.V. Tretyakov.</i> Catalytic conversion of ethanol to hydrocarbons	77
<i>V.F. Tretyakov, R.M. Talyshinsky, E.A. Mamedov, R.G. Rizayev, N.A. Frantsuzova.</i> Mixed M-V-Sb oxides as oxodehydrogenization catalysts	87
<i>M.S. Yakimova, V.F. Tretyakov, N.A. Frantsuzova, L.O. Yarygina.</i> Production of hydrogen-containing gas by vapor conversion of ethanol	93
SHORT COMMUNICATION	
<i>I.Y. Skvortsov, L.B. Kandyrin, P.V. Surikov, V.N. Kuleznev.</i> The composites based on liquid thermosetting binder modified low concentrations silicic acid esters and study of their physical and mechanical properties	98

К 100-летию со дня рождения НАТАНА САУЛОВИЧА ПЕЧУРО

кафедра Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива
им. А.Н. Башикова МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: tretjakov@ips.ru

Статья посвящена памяти выдающегося ученого и педагога – Н.С. ПЕЧУРО
The article is dedicated to the memory of eminent scientist and pedagogue N.S. Pechuro

Ключевые слова: Н.С. Печуро, педагог, МИТХТ, высшая школа.

Key words: N.S. Pechuro, pedagogue, MITHT, higher school.



31 июля 2010 года исполнилось 100 лет со дня рождения выдающегося педагога и ученого, одного из создателей (1943 г.) кафедры искусственного жидкого топлива и газа МИТХТ, заведующего с 1976 по 1987 годы кафедрой Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива МИТХТ, Заслуженного деятеля науки и техники РСФСР, Почетного химика, доктора технических наук, профессора Натана Сауловича Печуро.

Профессор Н.С. Печуро являлся одним из ведущих специалистов в области нефтехимического синтеза и синтеза мономеров. Им написано и опубликовано в соавторстве более 300 научных работ. Он является одним из авторов монографии «Общая химическая технология топлива», выпущенной двумя изданиями в 1941 и 1947 гг., которая была утверждена Всесоюзным комитетом по делам Высшей школы в качестве учебника для химико-технологических вузов.

Под редакцией Н.С. Печуро выпущен сборник статей «Химические реакции органических продуктов в электрических разрядах» (1966 г.), переведенный на английский язык и переизданный в США (1968 г.). В 1986 году на кафедре ТНХС и ИЖТ под редакцией Н.С. Печуро подготовлен учебник для вузов: Н.С. Печуро, В.Д. Капкин, О.Ю. Песин «Химия и технология синтетического жидкого топлива и газа».

Профессором Н.С. Печуро впервые в Советском Союзе в 1940-50-е годы был выполнен большой цикл работ по применению подвижных циркулирующих насадок в процессах переработки измельченных твердых топлив, жидких нефтепродуктов и смол, а также углеводородных газов.

Профессор Н.С. Печуро является автором ряда изобретений, по которым получено более 70 авторских свидетельств и пять иностранных патентов (США, ФРГ, Англия, Франция, Италия). В Комитете по делам изобретений и открытий зарегистрировано 15 работ, выполненных под его руководством.

Основное направление научной деятельности профессора Н.С. Печуро связано с разработкой и внедрением новых методов получения ацетилена и низших олефинов. Особенно большой вклад внес Н.С. Печуро в развитие теоретических основ и практического осуществления процессов разложения органических продуктов в электрических разрядах и расплавленных средах. В этой области Н.С. Печуро являлся крупнейшим специалистом, авторитет которого признан как в Советском Союзе, так и за рубежом. Один из вариантов разработанного им метода получения ацетилена электрокрекингом жидких нефтепродуктов известен в научно-технической литературе как «процесс Печуро».

Под руководством профессора Н.С. Печуро разработаны процессы получения низших олефинов пиролизом углеводородного сырья в расплавленных средах и комплексной переработки различных органических продуктов (в том числе и многотоннажных отходов химических производств) в электрических разрядах с получением таких ценных продуктов, как ацетилен, этилен, водород и высококачественная сажа. В 1969 году работы, выполняемые под руководством Н.С. Печуро в области электрокрекинга, были премированы и отмечены приказом Министра высшего и среднего специального образования РСФСР.

Специализированными проектными институтами осуществлено проектирование опытно-

промышленных установок пиролиза углеводородного сырья в расплавленных средах, переработки хлорорганических отходов в электрических разрядах, термического разложения жидких и полимерных отходов промышленности синтетического каучука, синтеза волокнистого углерода. Внедрение этих процессов реализовано на Казанском ПО «Органический синтез», Ереванском НПО «Наирит», Ефремовском заводе СК, на Воскресенском ВПО «Минеральные удобрения».

Исследования профессора Н.С. Печуро в области химических реакций, протекающих в жидких органических средах под воздействием электрических разрядов, послужили научной базой в создании методов подбора межэлектродных сред в процессах электроэрозионной обработки токопроводящих материалов и позволили разработать новый метод получения черных красок и эмалей.

Наряду с научными исследованиями Н.С. Печуро уделял огромное внимание педагогической деятельности: он создал специальные курсы лекций «Химия и технология сырья и полупродуктов промышленности органического и нефтехимического синтеза», «Химия и технология искусственного жидкого топлива и газа», проводил учебно-методическую работу, руководил аспирантами. Под его руководством подготовлено 3 докторских и более 30 кандидатских диссертаций.

Профессор Н.С. Печуро вел большую научно-организационную деятельность. В 1943 году совместно с А.Н. Башкировым создал в МИТХТ им. М.В. Ломоносова первую в СССР кафедру Искусственного жидкого топлива и газа. В годы войны (период 1943-1945 гг.) возглавлял Технологический факультет МИТХТ. В 1979 году при кафедре ТНХС и ИЖТ под его руководством была организована Отраслевая научно-исследовательская лаборатория термokatалитических процессов Минхимпрома СССР.

Н.С. Печуро с 1940-х годов был постоянным членом Ученых советов института и факультета органического синтеза и синтеза полимеров МИТХТ им. М.В. Ломоносова, членом специализированных советов по присуждению ученых степеней, а также Совета по углехимии АН СССР.

Он награжден медалями «За доблестный труд в Великой Отечественной Войне 1941-45 гг.», «В память 800-летия Москвы», «Тридцать лет победы в Великой Отечественной войне 1941-45 гг.» и др.

В 1980 году Н.С. Печуро было присвоено звание «Почетный химик», а в 1981 году за заслуги в научной и педагогической деятельности – почетное звание «Заслуженный деятель науки и техники РСФСР».

Роль и значимость неординарной личности Н.С. Печуро в жизни всех, кто учился у него и работал под его началом, невозможно переоценить. Он оказал большое влияние на судьбы людей, так или иначе соприкасавшихся с ним, раскрывая в полной мере возможности каждого.

Его ученики и коллеги высоко ценят роль Натана Сауловича Печуро в личной судьбе каждого, академии в целом и кафедры Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива им. А.Н. Башкирова.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ БИОЭТАНОЛА. ОБЗОР

В.Ф. Третьяков, заведующий кафедрой, *Ю.И. Макаrfи, 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. Баширова 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 ожижения 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.

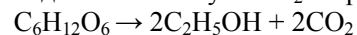
Все вышеупомянутые способы имеют свои плюсы, определяемые выбором исходного сырья или технологической схемы процесса. Зачастую при этом необходимо учитывать выделение ряда продуктов тонкого органического синтеза, резко снижающее себестоимость основного процесса. Однако при этом имеют место специфические 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 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 углеводов с

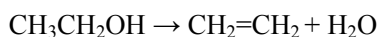
возможным последующим гидрированием их в реактивное топливо;

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 неопределенного продукта дегидратации, поскольку «нефтяной» этилен часто содержит примеси других неопределенных углеводородов, мешающих получению высокочистого полиэтилена и полиэтилена повышенной плотности.

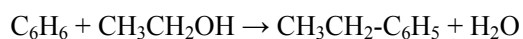
Современные процессы позволяют проводить реакцию дегидратации этанола практически с количественными выходами (99%) при использовании 95%-го этанола в качестве сырья и температуре 200–400°C в проточных реакторах непрерывного действия. Основные исследования по поиску новых схем организации процесса ведутся 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, *пара*-диэтилбензол также является важным полупродуктом в синтезе стирол-дивинилбензольных 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 *пара*-метилэтилбензол, использующийся в производстве *пара*-метилстирола. Структура цеолита HZSM-5 обеспечивает высокую селективность образования *пара*-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 *пара*- и *мета*-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 *пара*-диэтилбензола из этанола и этилбензола на цеолитных катализаторах. При относительно невысоких значениях конверсии реагентов – 15-20%, селективность по *пара*-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⁻¹ 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⁻¹, при ее увеличении до 2 ч⁻¹ конверсия этанола начинает падать через сутки после начала эксперимента, количество ароматических углеводородов также снижается.

При исследовании влияния температуры и условий перевода NH₄-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⁻¹ 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⁻¹ 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⁻¹ 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⁻¹, 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⁻¹. 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⁻¹ 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)₂(SiO)₂, 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 бренстедовских 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 C–C 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 деалюминирование 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⁻¹ потеря селективности по жидким продуктам на 80% наступает через 5 ч после начала реакции, а при 30 ч⁻¹ – 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 NH₄-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 C₃-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⁻¹. 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_2 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⁻¹ при десятикратном разбавлении аргонem. 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 ($\text{Si}/\text{Al} = 11$), остающихся в его порах после проведения процесса при 450°C и скорости потока 9 ч⁻¹, 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, получаютcя 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⁻¹. 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 $\text{Si}/\text{Al} = 50$. 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 $\text{C}_2\text{-C}_4$ 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_5+ -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 $\text{Si}/\text{Al} > 30$ 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 ($\text{Si}/\text{Al} = 70$). 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⁻¹, 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⁻¹ 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-несенных 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⁻¹ под давлением CO₂ 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.

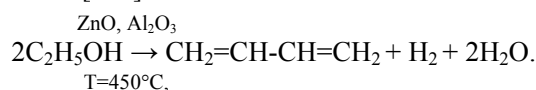
В патенте РФ [104] описывается способ получения многокомпонентного катализатора, активного в конверсии метанола или этанола в углеводороды бензинового ряда. Основным компонентом катализатора является цеолит типа HZSM-5, промотированный в ходе синтеза оксидом железа. Получившийся железо-содержащий цеолит смешивают механически с солями цинка, меди, олова и борной кислотой, а затем формируют со связующим оксидом алюминия [105]. Степень превращения спирта в жидкие углеводороды при температуре 375–400°C и скорости потока этанола 2 ч⁻¹ 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.

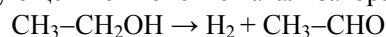
Синтез дивинила методом Лебедева-Ипатьева

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

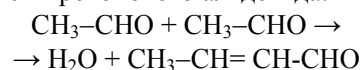


Именно этим методом впервые дивинил был получен по методу С.В. Лебедева (1874–1934) из этилового спирта. Затем в 1932 году метод был положен в основу промышленного синтеза. Приоритет этой реакции несколько спорный, поскольку на самом деле идея была заявлена чуть ранее В.Н. Ипатьевым. Детальное изучение 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:

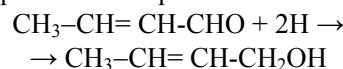
1. С образованием уксусного альдегида на дегидрирующем компоненте катализатора:



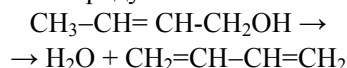
2. Конденсацией уксусного альдегида и образованием кротонового альдегида:



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.

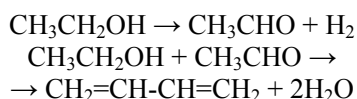
Судя по эффективности влияния добавляемого в систему уксусного альдегида на скорость реакции, первая стадия механизма является лимитирующей.

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% 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%

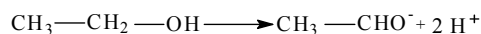
ZrO_2 . Дивинил образуется по дегидратационно-дегидрогенизационному механизму на кислых и основных центрах, включающих оксиды металлов, что обеспечивает кислотно-основные бифункциональные свойства катализатора. Отмечено, что прокаливание этого катализатора выше 400°C приводит к резкому снижению активности 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-магнелиевых композиций показали их высокую активность, исследователями была поставлена задача использовать природные источники в катализаторном 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.

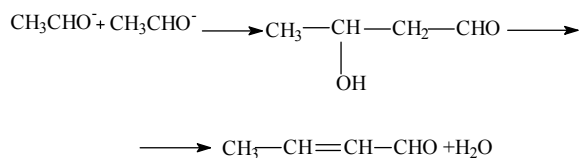
Катализатор MgO-SiO_2 (молярное соотношение 1:1), приготовленный исходя из этилорто-силиката $o\text{-Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ и нитрата магния и промотированный 0.1% Na_2O , при 350°C продемонстрировал высокую конверсию (100%) и селективность (87%) в образовании дивинила [113]. Наиболее общепринятым механизмом превращения этанола в дивинил принят следующий:

Механизм реакции получения дивинила из этанола по Кагану (Горину)

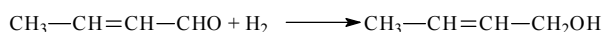
1 стадия. Получение уксусного альдегида из спирта под действием дегидрирующей части катализатора:



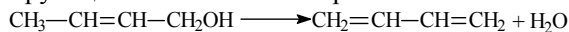
2 стадия. Конденсация уксусного альдегида с образованием кротонового альдегида под действием дегидратирующей части катализатора:



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.

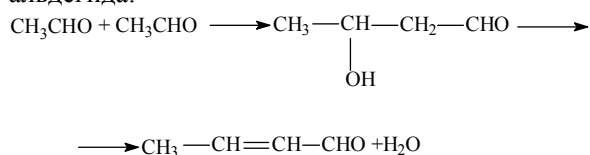
Несколько модифицированным вариантом представления этого механизма является схема Ниияме.

Механизм реакции по Ниияме

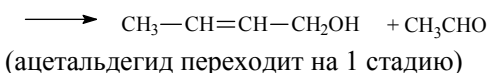
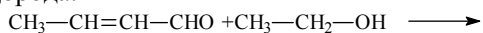
1 стадия. Получение уксусного альдегида из спирта дегидрированием (щелочные центры катализатора):



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



3 стадия. Межмолекулярный перенос водорода:



4 стадия. Дегидратация кротилового спирта.

Второй вариант механизма предложен для катализатора $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}$ (1:1 мол, 0.1% масс.).

В ходе развития эффективности промышленного процесса по С.В. Лебедеву предлагались системы на основе $\text{Al}-\text{Co}-\text{Mo}$ 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 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. В 1979-89 гг., в частности, были запатентованы катализаторы на основе $\text{Ni}-\text{V}-\text{Sb}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [114]. На этих катализаторах при более значительных температурах были осуществлены с приемлемыми технологическими показателями процессы окислительного дегидрирования n -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 возродилась.

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. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обладает рекордной дегидрирующей активностью, судя по известной реакции получения n -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 конкурентноспособности 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. Bezadi, 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/.
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. Mehlman, 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. Kalscheur, 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. Weissmehl, K. Industrial organic chemistry: Important raw materials and intermediates / K. Weissmehl, 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_x/ZrO_2 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 Eenoo, E. G. Derouane // *J. Catal.* – 1979. – Vol. 58, № 2. – P. 230–237.
54. Fischer-Tropsch synthesis over Co/TiO_2 : 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. Mustamäki // *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. ¹²⁹Xe 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. Széchenyi, A. Aromatization of ethanol on Mo₂C/ZSM catalysts / A. Széchenyi, 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. Макаффи, 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. Rajadhyaksha, 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 C 07, B 01 J 23/76. 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. – № 2008134963; заявлено 17.07.02; опубл. 10.01.04; Бюл. № 1. – 35 с.
104. Пат. 2330719 РФ, МПК B01 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. 20.06.08; 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. Bhattacharyya, 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 TiO₂-ZrO₂ / 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-SiO₂-Na₂O 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. Талышинский, 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.

ВОЗМОЖНЫЕ ПУТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ЭЛЕКТРОКРЕКИНГА

Али Сами Исмаил Хуссейн, аспирант, О. Даниэль Абу, аспирант,
А.С. Филимонов, аспирант, А.И. Николаев, доцент, Б.В. Пешнев, профессор
кафедра Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого
топлива им. А. Н. Баширова, МИТХТ им. М.В. Ломоносова
e-mail: oilgas@mitht.rssi.ru

В статье приведен краткий обзор исследований по разложению углеводородов в электрических разрядах и высказаны предположения авторов по возможному использованию этого процесса для утилизации жидких органических отходов химических и нефтехимических производств с получением широкого спектра ценных продуктов.

The article gives a brief overview of studies on the decomposition of hydrocarbons in electrical discharges. The authors suggest using this process for the possible utilization of liquid organic waste of chemical and petrochemical industries, which gives a wide range of valuable products.

Ключевые слова: нефтехимия, электрокрекинг, электрический разряд, органические отходы, углеродные нановолокна, пироуглерод, углерод, сажа, олефины.

Key words: petrochemistry, electric discharge, organic wastes, carbon nanofibers, pyrocarbon, carbon, olefins.

Процесс разложения углеводородов в электрической дуге известен давно и изучен достаточно подробно. В 30-70-х гг. XX столетия исследования крекинга углеводородов в электрических разрядах проводились практически во всех научных центрах. Подобный интерес объяснялся тем, что целевым продуктом нефтехимического синтеза был ацетилен, а непосредственный подвод тепла в реакционную зону, осуществлявшийся при использовании электрической дуги, позволял избежать многих технологических сложностей, связанных с теплопередачей через стенку или использованием промежуточного теплоносителя. Кроме того, концентрация ацетилена в газах электрокрекинга была в 3÷5 раз выше, чем в газах окислительного пиролиза метана, а сам метод менее энергоемок и более экологически безопасен, чем «карбидный» способ получения ацетилена.

Направления исследований были преимущественно ориентированы на:

- 1) изучение влияния типа разряда на закономерности разложения углеводородов и выход образующихся продуктов;
- 2) разработку конструкций реакционных устройств;
- 3) разработку схемы подвода электропитания;
- 4) изучение влияния материала и формы электродов на выход образующихся продуктов;
- 5) определение влияния природы сырья на состав и выход продуктов.

После переориентации химической промышленности с ацетилена на этилен, интерес к процессу электрокрекинга угас. По мнению авторов, такое забвение процесса не оправдано, и он может эффективно использоваться как способ утилизации отходов химических и нефтехимических производств. Подобные ра-

боты проводились еще в 1970-80-е гг. на кафедре ТНХС и ИЖТ, под руководством Н. С. Печуро. Применение электрической дуги для разложения жидких органических отходов особенно перспективно, если принять во внимание то, что продуктами являются газ, состав которого не очень сильно зависит от исходного сырья, и сажесодержащая паста. При этом на основе газообразных продуктов и сажесодержащей пасты может быть получен широкий спектр ценных материалов.

Прежде чем перейти к возможным перспективам использования процесса электрокрекинга для переработки жидких органических отходов, представляется целесообразным дать краткий обзор результатов исследований по изучению влияния типа разряда и природы сырья на закономерности протекания процесса.

Среди типов разрядов, используемых для разложения углеводородов, наиболее часто рассматривались: высоковольтный дуговой разряд (ВД), низковольтный дуговой (НД), низковольтный нестационарный разряд (НН), импульсные разряды (ИР) и низковольтные дуговые разряды с высоковольтным поджигом (НДВП).

Обобщая результаты этих исследований, можно отметить следующее:

- 1) При использовании высоковольтных дуговых разрядов образовывался газ, содержащий до 35÷40% об. ацетилена, но процесс характеризовался большими энергозатратами. Они составляли 15.5÷16.0 кВт·ч на 1 м³ C₂H₂, из которых только 1.5÷2.0 кВт·ч приходилось на его выделение из газовой смеси [1, 2]. В связи с тем, что для поддержания электрической дуги необходимо значительно меньшее напряжение, чем для пробоя диэлектрической фазы, этот вариант характеризовался большими непроиз-

водительными затратами электроэнергии. Отмечалась нестабильность процесса во времени – происходило замыкание электродов выделяющейся сажей.

2) Низковольтная стационарная дуга позволяла значительно снизить напряжение, но при этом сокращалось межэлектродное расстояние. Это приводило к тому, что образующийся ацетилен не успевал выйти из реакционной зоны и разлагался с образованием сажи и водорода. В результате сажеобразование увеличивалось, концентрация ацетилена в газе снижалась до 15÷16% об., а расход электроэнергии возрастал до 58 кВт·ч на 1 м³ C₂H₂ [3–5].

3) Использование импульсных разрядов (высоковольтных и низковольтных) в определенной мере решало проблему удаления сажи из межэлектродного пространства, позволяло снизить удельные энергозатраты до 10÷12 кВт·ч. Концентрация ацетилена в газе, при подобной организации процесса, составляла 25÷30% об. [6–10].

4) В низковольтных нестационарных разрядах образовывался газ, содержащий 28÷31 % об. C₂H₂ с удельными энергозатратами ~ 9.2 кВт·ч. Однако, при таком типе разрядов резко возрастал износ электродов и промежуточных контактов. Поэтому подобный метод применим только в исследовательских целях [11].

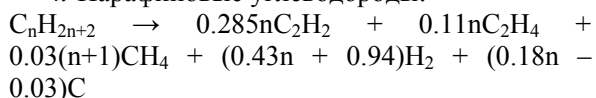
5) Минимальные энергозатраты (7.8÷8.3 кВт·ч на 1 м³ C₂H₂) достигались при комбинировании высоковольтной дуги (~15000 В), необходимой для пробоя межэлектродного расстояния, и низковольтной дуги (400÷450 В), обеспечивающей процесс крекинга [12].

Большое внимание уделялось форме и материалу электродов. Для интенсификации процесса удаления сажи из зоны разрядов их предлагалось делать: полыми (по каналу подавалось сырье), цилиндрическими и дисковыми, неподвижными и вращающимися, расположенными соосно и нет [13]. При этом было установлено, что материал, из которого изготовлены электроды, а также их диаметр влияют на выход газа и удельные затраты электроэнергии [14]. Во многих работах отмечалось, что независимо от типа дуги, электроды подвергаются эрозии, и возникает необходимость их замены. На электродах образовывались углеродные отложения, которые приводили к их срастанию. В [12] показано, что при использовании графитовых электродов можно подобрать условия процесса, при которых эрозия электродов будет компенсироваться образующимися на них углеродными отложениями.

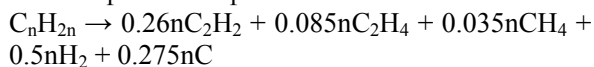
В качестве сырья для процесса электрокрекинга рассматривались алканы, алкены, нафтен, арены. На основе анализа данных о влиянии природы сырья на состав образующегося газа и выход сажи были предложены

следующие формулы, позволяющие рассчитать состав и выход продуктов:

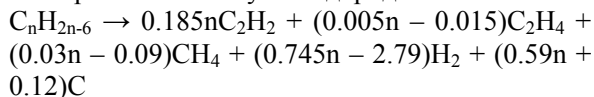
n-Парафиновые углеводороды:



Олефины и нафтаны:



Ароматические углеводороды:



Исследования проводились не только на индивидуальных углеводородах. Например, в [3, 4, 12, 15–20] показано, что электрокрекингу можно подвергать нефть (в т.ч. обводненную), ее фракции, жидкие продукты переработки твердых горючих ископаемых, тяжелые остатки нефтепереработки и гетероатомные соединения. Последнее особенно важно, т.к. позволяет существенно расширить сырьевую базу нефтехимического синтеза, решая при этом и экологические проблемы.

Таким образом, к середине 80-х годов двадцатого столетия были созданы теоретические основы процесса разложения углеводородов в электрической дуге, подтвержденные успешной работой нескольких опытно-промышленных установок [21–23]. Активное участие в создании Ереванской установки принимал Н.С. Печуро.

Одной из причин, препятствовавших промышленной реализации процесса, являлись высокие энергозатраты на его проведение. Развитие современных мембранных технологий газоразделения позволит существенно их снизить. Простые расчеты показывают, что при окислении 1 м³ водорода можно получить ~6 кВт·ч энергии. Если учесть, что объемное соотношение в газе электрокрекинга C₂H₂/H₂ 1.5÷2.0, то это может перекрыть затраты на разложение углеводородов в электрической дуге. При этом, если рассматривать процесс электрокрекинга как метод утилизации отходов, представляется возможным не только решать экологические задачи, но и получать ценные продукты. Например, показано, что при утилизации жидких органических отходов электрокрекингом могут быть получены газ для сварки или консистентные смазки [24, 25]. Сажу или сажесодержащую пасту предлагалось использовать в качестве наполнителей РТИ или для приготовления красок [12, 26].

На этом перечень возможного применения продуктов электрокрекинга не исчерпан.

В последние годы отмечается увеличение спроса на олефины C₃-C₄. Одним из способов получения олефинов C₃-C₄ является димеризация этилена. Несомненно, что газ электрокрекинга, основными компонентами которого яв-

ляются ацетилен и водород, вполне может использоваться для синтеза бутенов, тем более, что научные основы этого процесса имеются [27].

Другое направление использования газа электрокрекинга может быть связано с получением на его основе углеродных нановолокон (УНВ). Для их синтеза в качестве сырья наиболее часто рассматриваются метан, алканы C_2-C_6 , этилен, пропилен, ацетилен, метилацетилен [28–33]. Для предотвращения сажеобразования при термокаталитическом разложении этих углеводородов их подают в смеси с инертным газом (чаще всего водородом). Содержание углеводородов в газе электрокрекинга близко их содержанию в таких специально подготовленных газах. Возможность получения на его основе УНВ показана в [34].

Высокое содержание в газе электрокрекинга ацетилена позволяет использовать его для пироуплотнения углеродных материалов, с целью получения на их основе углерод-

углеродных композитов, аналогичных сибуниту. Если же подвергать пироуплотнению УНВ, то можно получить материалы со значительно большей сорбирующей способностью, чем у сибунита [35].

Кроме газа, при разложении углеводородов в электрической дуге образуются сажа и жидкие высокомолекулярные соединения. Смесь высокомолекулярных соединений и сажи позволяет использовать ее для получения высокоэффективных сорбентов. Последовательной термообработкой и окислительной активацией такой смеси получен углерод-углеродный материал с адсорбционной поверхностью $\sim 680 \text{ м}^2/\text{г}$ [36].

Обобщая изложенное, можно сделать вывод, что имеются реальные предпосылки для утилизации жидких органических отходов методом электрокрекинга с получением ценных продуктов. Принципиальная схема возможных направлений использования продуктов электрокрекинга показана на рис. 1.

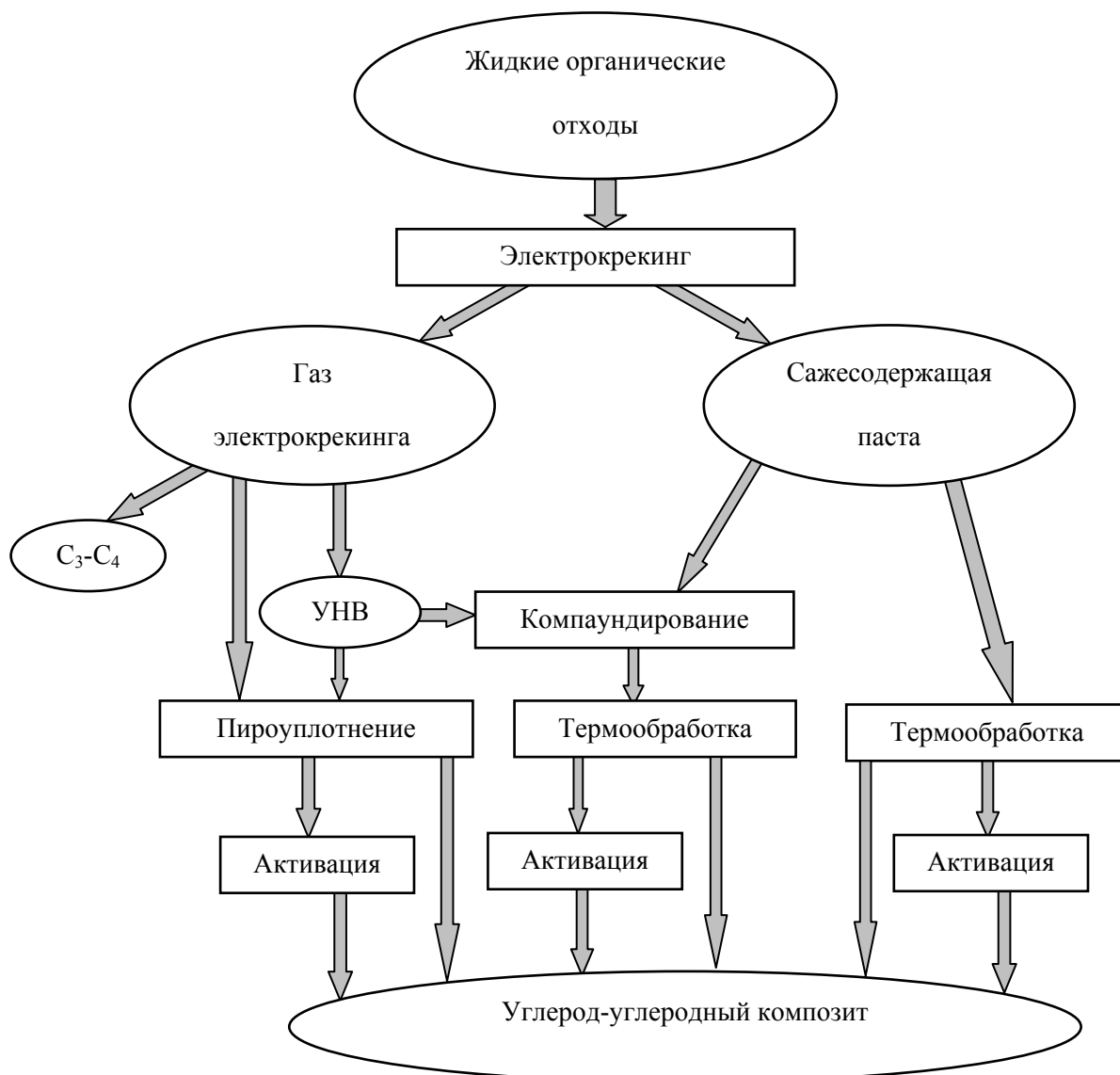


Рис. 1. Блок-схема процесса утилизации жидких органических отходов методом электрокрекинга и последующего использования продуктов.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Попов, С. Н. Получение ацетилена из нефти / С. Н. Попов // Нефть. – 1937. – № 12. – С. 18–19.
2. Милославский, С. Е. Получение ацетилена из нефти по методу фирмы “Эр-Лирид” / С. Е. Милославский, Д. Л. Глизманенко // Автогенное дело. – 1935. – № 8. – С. 29–31.
3. Schmellenmeier, H. U. Umsetzungen von Erdöl beziehungsweise seinen Fraktionen in elektrischen Entladungen / H. U. Schmellenmeier // Chem. Techn. – 1963. – В. 15, № 11. – С. 659–662.
4. Fester, D. A. Versuche über die Spaltung flüssiger Kohlenwasserstoffe in Lichtbogen / D. A. Fester // Erdöl und Kohle. – 1957. – № 12. – С. 840–842.
5. Петров, Г. Л. Исследование электропиролизера и электропиролизного газа / Г. Л. Петров // Автогенное дело. – 1948. – № 5. – С. 9–12.
6. Рогинский, С. З. Исследование крекинга масел в конденсированном разряде / С. З. Рогинский, А. Б. Шехтер // ЖПХ. – 1937. – Т. 10, № 3. – С. 473–485.
7. Исследование физико-химических изменений, происходящих в органических средах при воздействии электрических разрядов / Н. С. Печуро, А. Н. Меркурьев, Э. Я. Гродзинский, Н. И. Соколова // Сб. “Проблемы электрической обработки материалов”. – М.: Изд. АН СССР, 1960. – С. 14–24.
8. Разложение жидких углеводородов в высоковольтных электрических разрядах / С. И. Смольяников [и др.] // Сб. “Химия и химическая технология”. – Томск: Томский политехн. ин-т, 1973. – № 1. – С. 138–142.
9. Пиролиз жидких нефтяных углеводородов в высоковольтных импульсных электрических разрядах / И. И. Вишневецкий [и др.] // Сб. “Техника высоких напряжений”. – Томск: Томский политехн. ин-т, 1973. – С. 68–70.
10. Крекинг углеводородов при воздействии высоковольтного электрического разряда / С. Н. Смольяников [и др.] // Известия Томского политехн. ин-та. – 1976. – С. 70–72.
11. Schmidt, A. Über die Spaltung flüssiger Kohlenwasserstoffe durch elektrische Lichtbogen / A. Schmidt, H. Schmidt, B. Hubald // Erdöl und Kohle. – 1963. – В. 16, № 6. – С. 693–697.
12. Песин, О. Ю. Исследование разложения органических продуктов в расплавленных средах и электрических разрядах и разработка на их основе процессов получения низших олефинов и ацетилена: дис... докт. техн. наук: 02.00.13: защищена 18.05.80: утв. 19.01.81. / Песин Олег Юрьевич. – М., 1980. – 535 с.
13. А. с. 649694 СССР (1979), МКИ С 07F, С 10D. Реактор для получения ацетилена / Н. С. Печуро, О. Ю. Песин. – № 829714/27-3; заявлено 03.08.78; опубл. 04.10.79, Бюл. № 8. – 8 с.
14. Fester, G. A. Versuche über die Spaltung flüssiger Kohlenwasserstoffe in Lichtbogen / G. A. Fester // Erdöl und Kohle. – 1957. – № 12. – С. 840–842.
15. Добрянский, А. Ф. Разложение углеводородных смесей в дуговом разряде / А. Ф. Добрянский, А. Д. Кокурин // Журн. прикл. хим. – 1974. – Т. 20, № 10. – С. 997–1004.
16. Шишаков, Н. В. Применение электрической энергии для получения ацетилена из обводненных жидких углеводородов и сырой нефти / Н. В. Шишаков, Ф. М. Топольская // Сб. “Химические реакции органических продуктов в электрических разрядах”. – М.: Наука, 1966. – С. 111–121.
17. Алемаскин, С. Г. Исследование и разработка процесса переработки жидких хлорорганических отходов в электрических разрядах: дис... канд. техн. наук: 02.00.13: защищена 19.12.78: утв. 13.05.79 / Алемаскин Сергей Геннадьевич. – М., 1978. – 195 с.
18. Петрусенко, А. П. Разложение жидких азотсодержащих органических соединений и отходов химических производств в электрических разрядах: дис... канд. техн. наук: 02.00.13: защищена 18.04.84: утв. 09.12.84 / Петрусенко Александр Павлович. – М., 1984. – 193 с.
19. Альтер, С. Ю. Разложение кремнийорганических соединений и отходов химических производств в электрических разрядах: дис... канд. техн. наук: 02.00.13: защищена 20.11.89: утв. 24.04.90 / Альтер Сергей Юрьевич. – М., 1989. – 247 с.
20. Лапицкая, О. И. Разложение сернистых нефтепродуктов в нестационарных электрических разрядах / О. И. Лапицкая, Р. Х. Садыков, И. Е. Измайлова // Труды БашНИИ НП. – 1964. – № 7. – С. 101–108.
21. Gladish, H. The decomposition of hydrocarbons in electrical discharges / H. Gladish // Hydrocarbon Proc. & Petrol. Ref. – 1962. – Vol. 41, № 6. – P. 159–163.
22. Babcock, J. A. Design engineering of an arc acetylene plant / J. A. Babcock // Chem. Eng. Progr. – 1975. – Vol. 71, № 3. – P. 90–94.
23. Получение ацетилена электрокрекингом жидких нефтепродуктов / Н. С. Печуро, О. Ю. Песин, Ц. А. Хачатрян, Г. П. Гзряян, Р. И. Эстрин // Пром-сть Армении. – 1972. – № 4. – С. 15–18.
24. А. с. 233346 СССР (1986), МКИ С 07F, С 10D. Способ переработки отходов / Р. И. Эстрин. – № 6240327/26; заявлено 06.12.85; опубл. 05.11.86, Бюл. № 28 – 19 с.
25. Пат. 2160767 РФ (2000), МКИ С 07F, С 10D. Способ получения пластической смазки / Р. И. Эстрин. – № 2000214327/07; заявлено 23.01.2000; опубл. 20.12.2000, Бюл. № 40 – 29 с.
26. Зуев, В. П. Производство сажи / В. П. Зуев, В. В. Михайлов. – М.: Химия, 1965. – 328 с.

27. Темкин, О. Н. Ацетилен: Химия. Механизм реакций. Технология / О. Н. Темкин, Г. К. Шестаков, Ю. А. Трегер. – М. : Химия, 1991. – 416 с.
28. Effect of hydrocarbon precursor on the formation of carbon nanotubes in chemical vapor deposition / Q. Li [et al.] // Carbon. – 2004. – Vol. 42. – P. 829–834.
29. Growth of carbon nanotubes by catalytic decomposition of CH₄ or CO on a Ni-MgO catalyst / P. Chen [et al.] // Carbon. – 1997. – Vol. 35. – P. 1495–1501.
30. Synthesis of single- and multi-wall carbon nanotubes over supported catalysts / A. Fonseca [et al.] // Appl. Phys. A, Mater. Sci. Process. – 1998. – Vol. 67. – P. 11–22.
31. Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes from metal particles / J. H. Hafner [et al.] // Chem. Phys. Lett. – 1998. – Vol. 296. – P. 195–201.
32. Selective synthesis of double-wall carbon nanotubes by CCVD of acetylene using zeolite supports / T. Hiraoka [et al.] // Chem. Phys. Lett. – 2003. – Vol. 383. – P. 679–684.
33. Single-walled carbon nanotubes produced by catalytic chemical vapor deposition of acetylene over Fe-Mo/MgO catalyst / B. S. Liu [et al.] // Chem. Phys. Lett. – 2004. – Vol. 383. – P. 104–109.
34. Исмаил Али, С. Синтез углеродных нановолокон из ацетиленсодержащего газа / С. Исмаил Али, Б. В. Пешнев, А. И. Николаев // Тезисы докладов XII Междунар. научно-техн. конф. «Наукоемкие химические технологии – 2008». – Волгоград, 2008. – С. 81–82.
35. Пат. 2348456 РФ (2001), МПК В01J21/18, В01J32/00, В01J37/08, В01J37/12. Способ получения носителя для катализаторов / Б. В. Пешнев, А. И. Николаев, В. В. Федорова. – № 2001427002/06 ; заявлено 23.03.01 ; опубл. 03.12.01, Бюл. № 28 – 16 с.
36. Пат. 2339443 РФ (2004), МПК В01J21/18, В01J32/00, В01J37/08, В01J37/12. Способ получения адсорбента / Б. В. Пешнев, А. И. Николаев, В. В. Федорова. – № 2001427002/06 ; заявлено 16.05.03 ; опубл. 30.01.04, Бюл. № 10 – 33 с.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАНОЛА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ

Е.В. Егорова, доцент, Д.А. Бокарев, ассистент

кафедра Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого

топлива им. А.Н. Башкирова МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: egorova1412@mail.ru, bokarev_d@mail.ru

Изучены закономерности превращения метанола в присутствии катализаторов на основе различных углеродных материалов – нановолокон, синтезированных в присутствии кобальт-, никель- и железосодержащих катализаторов, и углерод-углеродного композиционного материала сибунит.

Показано, что условия синтеза углеродных нановолокон оказывают влияние на их структуру и каталитические свойства. Проведено исследование каталитических свойств медьсодержащих систем на основе углеродных нановолокон. Установлено, что частица металла катализатора, примененного для синтеза углеродного нановолокна, активно участвует во взаимодействии с метанолом. Показано, что медь и кобальт способствуют протеканию реакции разложения метанола на синтез-газ. Медь и железо проявляют синергизм в реакции дегидрирования метилового спирта.

Methanol transformation in the presence of catalysts based on various carbon materials – nanofibres synthesized in the presence of Co-, Ni- and Fe-catalysts and of the carbon-carbon composite material Sibunit were studied.

It was shown that the conditions of the synthesis of carbon nanofibres influence their structure and catalytical properties. A research of Cu-containing systems based on carbon nanofibers was carried out. It was found that a particle of the catalyst metal applied to the synthesis of carbon nanofibres actively participates in the interaction with methanol. Copper and cobalt promote the decomposition of methanol giving synthesis gas. Copper and ferrum show synergism in the reaction of dehydration of methyl alcohol.

Ключевые слова: метанол, катализ, углеродные нанотрубки, сибунит.

Key words: methanol, catalyst, carbon nanofibres, sibunit.

Известно, что катализаторы на основе углерода широко применяются в процессах основного органического синтеза. В настоящее время большое количество публикаций в научной периодике, связанных с изучением каталитических процессов, посвящено применению в гетерогенном катализе углеродных материалов.

Наряду с традиционными углеродными носителями – активными углями широко исследуются и другие углеродные материалы, такие как углеродные нанотрубки, графитизированные нановолокна, фуллерены, различные композиционные материалы на основе углеродных структур, в частности, сибунит [1, 2]. Сибунит – синтетический пористый углерод-углеродный композиционный материал, разработанный в Институте катализа СО РАН совместно с отделом ИКСО РАН и КТИТУ СО РАН, применяемый в качестве адсорбента и носителя катализаторов. Он обладает высокой удельной поверхностью и большим объемом пор. Широкое распространение в гетерогенном катализе в качестве носителей также получили углеродные волокнистые материалы. Первые работы по получению углеродных нанотрубок на кафедре ТНХС и ИЖТ им. А.Н. Башкирова МИТХТ были начаты в 1984 г. по инициативе Натана Сауловича Печуро и продолжаются по сей день.

Постоянное совершенствование технологий производства этих материалов позволяет полу-

чать носители с заданными физическо-химическими и структурными характеристиками, что особенно важно при разработке и приготовлении высокоселективных и активных каталитических систем для промышленных процессов.

В связи с постоянным ростом цен на нефть и в свете последних мировых тенденций по снижению и постепенному сокращению использования нефтяного сырья, одной из наиболее актуальных задач в химической технологии становится разработка синтезов ценных органических соединений, базирующихся на альтернативных источниках сырья. Одним из таких источников является метанол, получаемый из синтез-газа. Метанол, в частности, может использоваться для производства метилформиата (МФ) – важного полупродукта органического синтеза. На основе МФ проводят синтез муравьиной кислоты, формамидов, уксусной кислоты, диметилкарбоната, дифосгена, метилгликолята, метилпропионата; МФ также является источником получения особо чистого монооксида углерода.

Наиболее перспективным процессом получения МФ является дегидрирование метанола, обладающее рядом преимуществ перед промышленным способом его получения, таких как проведение процесса при атмосферном давлении и низкая чувствительность катализатора к примесям [3]. Процесс дегидрирования

метанола является гетерогенно-каталитическим, поэтому существенное влияние на его эффективность оказывают активный компонент катализатора и тип носителя.

В задачу данного исследования входило изучение влияния состава активного компонента катализатора, синтезированного на основе различных углеродных носителей, на процесс превращения метанола.

Экспериментальная часть

В качестве углеродных носителей использовали углерод-углеродный композиционный материал сибунит марки П-232 (КТИТУ СО РАН, Россия), углеродные нановолокна двух типов: синтезированные в присутствии различных катализаторов с последующей деметаллизацией по методике, описанной в [4, 5] (ДВУ), и без стадии деметаллизации (ВУ, т.е. волокнистый углерод).

Катализаторы готовили методом пропитки по влагоемкости соответствующего углеродного материала раствором исходной соли. В качестве исходной соли меди была выбрана: медь (II) азотнокислая трехводная – $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ («Chemapol», ч.д.а.). В качестве исходной соли хрома использовали аммоний двуххромовокислый – $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ («Реахим», ч.д.а. ГОСТ 3763-64).

После пропитки образцы катализаторов сушили при температуре 100°C в течение 6 ч и восстанавливали в токе H_2 1 ч при температуре 120°C , затем температуру повышали до 400°C и продолжали восстановление в течение 3 ч. Выбор режима восстановления обусловлен результатами исследований режимов восстановления, проведенных на кафедре НХС и ИЖТ ранее.

Эксперименты по изучению процесса дегидрирования метанола в присутствии образцов катализаторов проводили при атмосферном давлении в интервале температур $200\text{--}400^\circ\text{C}$, объемная скорость подачи сырья составляла 3 ч^{-1} на лабораторной установке проточного типа (рис. 1).

Образец катализатора (6) объемом 2 мл загружали в кварцевый реактор (3), помещенный в печь с электрообогревом (5). Контроль температуры осуществляли с помощью термопары хромель-копель (7) и измерителя ТРМ 1 (8).

Температуру в печи поддерживали с помощью регулятора ТРМ 1 (11) и электронного реле РЭР-10М (12) с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$.

Разогрев катализатора до необходимой температуры осуществляли в токе аргона, подаваемого из баллона через редуктор и вентиль тонкой регулировки.

При достижении необходимой температуры, метанол с незначительным содержанием воды (не более 0.1% масс.) из бюретки (1) подавали микродозатором (2) в верхнюю часть реактора,

где на кварцевой насадке происходило испарение метанола. Жидкие продукты реакции охлаждали и конденсировали в водяном холодильнике-конденсаторе (9) и собирали в приемник (10). Пары жидких продуктов также конденсировали в низкотемпературной ловушке (13), охлаждаемой смесью льда и хлорида натрия (-21.3°C). Объем полученного газа регистрировали с помощью газометра (14), соединенного с напорной склянкой (16). Сброс газа осуществляли под тягу. По окончании каждого эксперимента жидкие и газообразные продукты анализировали методами ГЖХ и ГАХ (15). Продолжительность опыта составляла 30 мин.

Для хроматографического определения состава и количества жидких продуктов в реакционной смеси использовали хроматограф «Цвет 800» с детектором по теплопроводности. Газ-носитель гелий ($P = 0.5\text{ МПа}$). Колонка хроматографа изготовлена из нержавеющей стали, длиной 2 м и диаметром 3 мм, заполнена Porapak T.

Условия анализа: нагрев колонок в программе от 60 до 160°C по $10^\circ\text{C}/\text{мин}$, начиная с 15-ой минуты анализа, температура испарителя 150°C , расход газа-носителя 30 мл/мин, ток моста катарометра 100 мА, температура катарометра 180°C .

Исследуемые пробы вводили поочередно при помощи микрошприца МШ-10 через головку испарителя. Объем пробы 1 мкл. Время удерживания компонентов: формальдегид – 22.73 мин; вода – 23.52 мин; метанол – 24.44 мин; метилформиат – 25.99 мин. Продолжительность анализа 40 мин.

Для количественного определения состава жидких продуктов реакции использовали метод внутреннего стандарта с учетом поправочных коэффициентов. За стандарт принят изопропанол (время удерживания 34.95 мин). Поправочные коэффициенты:

-метилформиат	1.24
-вода	1.07
-метанол	0.82
-формальдегид	1.42

Процентное содержание каждого компонента вычисляли по формуле:

$$C = \frac{S_i \cdot k_i}{\sum S_i \cdot k_i} \cdot 100\%$$

где S_i – площадь пика искомого компонента, мм^2 ; k_i – поправочный коэффициент для данного компонента.

Анализ газообразных продуктов реакции, содержащих H_2 , CO , CO_2 и CH_4 , проводили на хроматографе ЛХМ-8МД с использованием детектора катарометра и трех насадочных колонок из нержавеющей стали диаметром 3 мм: колонка А длиной 3 м, сорбент уголь СКТ, газ-носитель аргон; колонка Б длиной 1.7 м, заполнена молекулярными ситами $5\text{ \AA}$, газ-

носитель гелий; колонка В длиной 2 м, сорбент Полисорб, газ-носитель аргон. Давление гелия и аргона 0.5 МПа.

Анализируемым газом последовательно

продували петли кранов дозаторов и далее пробу вводили в колонки А и Б. По завершении анализа на колонке Б газ подавали на колонку В.

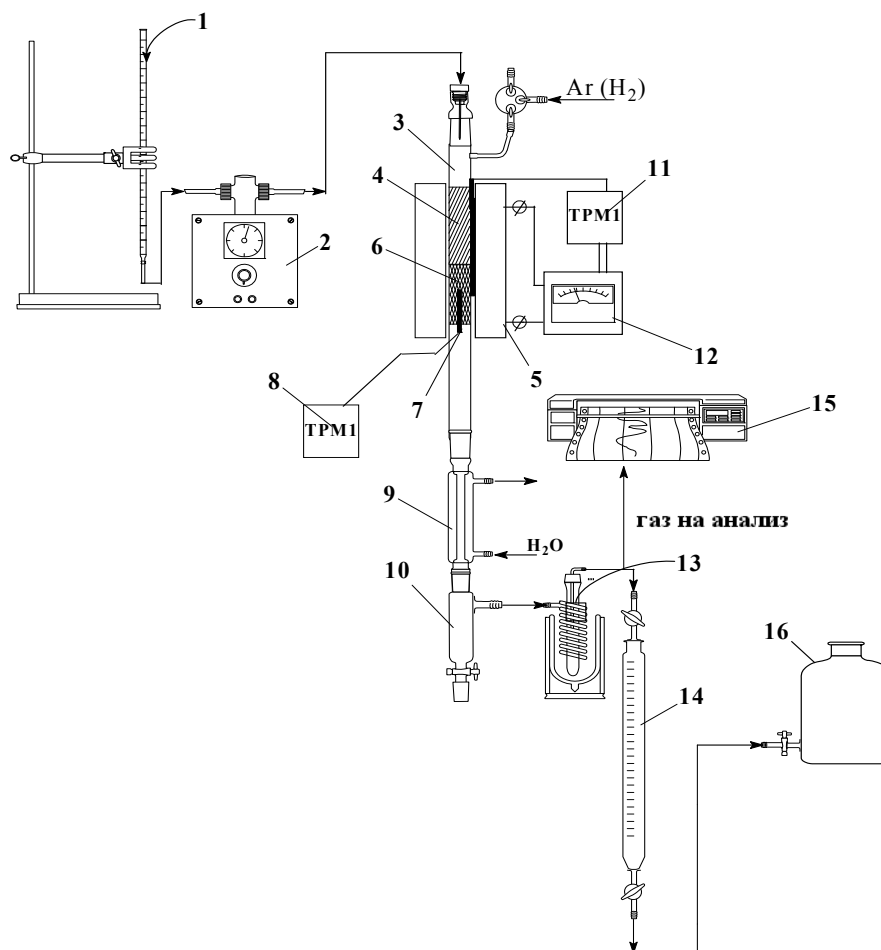


Рис. 1. Схема лабораторной установки:

- 1 – бюретка; 2 – микродозатор; 3 – реактор; 4 – кварцевая насадка; 5 – электрообогреватель; 6 – катализатор; 7 – контрольная термopapa; 8 – измеритель ТРМ-1; 9 – холодильник-конденсатор; 10 – приемник; 11 – терморегулятор ТРМ-1; 12 – реле; 13 – низкотемпературная ловушка; 14 – газометр; 15 – хроматограф; 16 – напорная склянка.

Условия анализа H_2 :

Температура термостатирования колонки $130^\circ C$, газ-носитель аргон, расход газа-носителя 30 мл/мин, ток моста катарометра 70 мА, температура катарометра $180^\circ C$

Условия анализа CH_4 , CO , CO_2 :

Температура термостатирования колонки $75^\circ C$, газ-носитель гелий, расход газа-носителя 30 мл/мин, ток моста катарометра 100 мА, температура катарометра $160^\circ C$

Была проведена калибровка колонок и определены калибровочные коэффициенты:

-водород	1.542 (колонка А)
-монооксид углерода	1.166 (колонка Б)
-метан	0.763 (колонка Б)
-диоксид углерода	1.050 (колонка В)

Значение калибровочных коэффициентов проверяли каждые два месяца. Ежедневно

хроматограф калибровали по He и Ar .

Для расчета состава газа (% об.) были использованы формулы:

$$C_{H_2} = \frac{S_{H_2} \cdot M_{H_2}}{K_{H_2} \cdot S_{H_2} \cdot M_{H_2}} \cdot 100\%$$

$$C_{CO} = \frac{S_{CO} \cdot K_{CO} \cdot M_{CO}}{S_{ArI} \cdot M_{ArI}} \cdot 100\%$$

$$C_{CH_4} = \frac{S_{CH_4} \cdot K_{CH_4} \cdot M_{CH_4}}{S_{ArI} \cdot M_{ArI}} \cdot 100\%$$

$$C_{CO_2} = \frac{S_{CO_2} \cdot K_{CO_2} \cdot M_{CO_2}}{S_{ArII} \cdot M_{ArII}} \cdot 100\%$$

Расчет состава продуктов, материального баланса опытов и выходных показателей процесса осуществлялся с помощью программного комплекса в среде Excel. Погрешность полученных результатов $\pm 5\%$ отн.

Превращение метанола в присутствии углеродных материалов

На первом этапе был исследован процесс превращения метанола в присутствии углеродных носителей различной природы в отсутствие активного компонента. Физико-химические свойства образцов представлены в табл. 1.

Процесс деме­тал­ли­за­ции ока­зы­ва­ет зна­чи­тель­ное влия­ние на свой­ства на­но­во­ло­кон (табл. 1): по­сле де­ме­тал­ли­за­ции у об­раз­цов уг­ле­род­ных на­но­во­ло­кон воз­рас­та­ют зна­че­ния удель­ной ад­сорб­ци­он­ной по­верх­но­сти и об­ъем пор, что свя­за­но с у­ме­нь­ше­ни­ем со­дер­жа­ния ме­тал­ла в струк­ту­ре во­лок­на.

Таблица 1. Физико-химические показатели образцов углеродных носителей.

Показатели	Образец						
	Сибунит	Исходные образцы			Деметаллизованные образцы		
		Co-ВУ	Ni-ВУ	Fe-ВУ	Co-ДВУ	Ni-ДВУ	Fe-ДВУ
Удельная поверхность по адсорбции фенола, м ² /г	262	89	40	86	103	65	173
Удельный объем пор по воде, см ³ /г	0.57	1.8	1.75	1.2	1.9	2.4	3.3

Наибольшее изменение показателей наблюдается у образца Fe-ДВУ по сравнению с Fe-ВУ. Это объясняется самым высоким содержанием металла, после удаления которого, соответственно, возрастает доля углеродной составляющей, обладающей пористостью и большой адсорбционной поверхностью.

В табл. 2 приведены значения конверсии метанола при разных температурах в присутствии углеродных материалов различной природы. В присутствии Co-ДВУ и Fe-ДВУ конверсия метанола наблюдается только при температуре 400°C.

Таблица 2. Конверсия метанола (%) при разных температурах в присутствии углеродных носителей различной природы.

T, °C	Тип носителя					
	Исходные образцы			Деметаллизованные образцы		
	Co-ВУ	Ni-ВУ	Fe-ВУ	Co-ДВУ	Ni-ДВУ	Fe-ДВУ
200	-	0.31	-	-	0.1	-
250	0.69	3.03	0.1	-	2.6	-
300	1.36	12.07	5.53	-	13.1	-
350	3.75	65.55	32.92	-	53.3	-
400	19.29	79.08	74.33	0.61	78.2	1.9

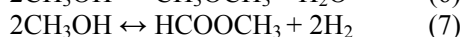
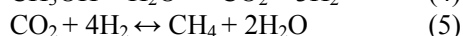
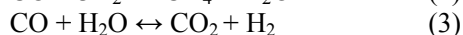
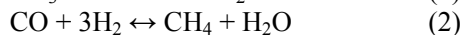
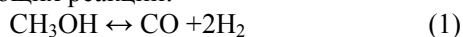
В присутствии образца Co-ВУ образуется небольшое количество диметилового эфира (ДМЭ) (табл. 3) по реакции дегидратации, что, возможно, является следствием окисления поверхности углеродного материала во время деме­тал­ли­за­ции. Образец Ni-ДВУ проявляет значительно большую активность в процессе превращения метанола, обеспечивая при 400°C конверсию более 75%, несмотря на то, что удельная адсорбционная поверхность образца

Ni-ДВУ является наименьшей (табл. 1), в сравнении с Co-ДВУ и Fe-ДВУ. Большая активность образца Ni-ДВУ и образование в его присутствии ДМЭ и воды, по-видимому, обусловлены кислотными свойствами; γ -Al₂O₃, заключенного в структуру волокна в процессе его синтеза. γ -Al₂O₃ - носитель катализатора синтеза ВУ, остатки которого заключены в структуру в процессе получения Ni-ВУ и, соответственно, Ni-ДВУ.

Таблица 3. Состав продуктов превращения метанола (% мольн.) в присутствии деме­тал­ли­зо­ван­ных об­раз­цов уг­ле­род­ных во­лок­на (ДВУ).

Образец	T, °C	CH ₃ OH	Вода	ДМЭ	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄
Ni-ДВУ	200	99.47	0.47	0.06	-	-	-	-
	225	98.93	0.74	0.33	-	-	-	-
	250	96.80	2.03	1.17	-	-	-	-
	300	84.10	8.72	5.18	1.40	0.59	0.01	-
	350	44.42	31.12	22.95	1.04	0.40	0.05	0.02
	400	20.81	41.48	35.36	1.48	0.50	0.21	0.16
Co-ДВУ	400	99.72	0.26	0.02	-	-	-	-
Fe-ДВУ	400	94.21	0.23	-	3.04	0.65	0.20	1.67

Наличие продуктов, представленных в табл. 3, может быть обусловлено протеканием следующих реакций:



Состав продуктов, полученных в присутствии различных образцов ВУ, представлен в табл. 4.

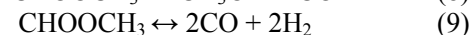
Образцы ВУ, содержащие частицу металла, проявляют значительно большую активность, т.к. в этом случае активным компонентом волокон может также выступать металл, инкапсулированный в структуру ВУ. Значительная

Таблица 4. Состав продуктов превращения метанола (% мольн.) в присутствии углеродных волокон, содержащих частицу металла (ВУ).

T, °C	CH ₃ OH	ДМЭ	МФ	Вода	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄
<i>Co-BY</i>								
250	97.63	-	-	0.55	1.25	0.57	следы	-
300	95.51	-	-	0.56	2.73	1.20	следы	-
350	89.18	-	-	0.72	6.86	3.24	следы	-
400	58.38	-	-	0.58	27.25	13.61	0.09	0.09
<i>Ni-BY</i>								
200	99.48	0.09	-	0.43	-	-	-	-
250	96.58	1.30	-	2.12	-	-	-	-
300	87.98	5.16	-	6.50	0.25	0.11	следы	-
350	31.16	24.18	-	42.48	1.49	0.61	0.08	следы
400	19.19	30.61	-	47.16	2.00	0.61	0.28	0.15
<i>Fe-BY</i>								
200	99.59	-	0.01	0.40	следы	-	-	-
250	99.43	-	0.07	0.37	0.13	-	-	-
300	86.81	-	0.04	0.45	8.00	3.15	1.09	0.46
350	46.80	-	-	0.83	30.78	10.69	6.79	4.11
400	13.64	-	-	2.30	48.63	13.10	14.47	7.86

Из данных, представленных в табл. 3 и 4, можно сделать вывод, что в присутствии деметаллизированных образцов Co-ДВУ, Ni-ДВУ превращение метанола протекает по тем же направлениям, что и в присутствии образцов ВУ. При этом следует отметить, что в присутствии в качестве катализатора Co-BY во всем интервале температур и Ni-BY при температурах более 300°C образуются водород и монооксид углерода, что может свидетельствовать о преимущественном протекании реакции разложения метанола на синтез-газ.

В присутствии катализатора Fe-BY в диапазоне температур 200-300°C в составе продуктов обнаружен метилформиат. Зависимость концентрации метилформиата от температуры носит экстремальный характер. Уменьшение количества образовавшегося метилформиата может быть связано с его дальнейшим разложением по реакциям:



Необходимо отметить, что содержание углекислого газа и метана по отношению к монооксиду углерода в продуктах, полученных в присутствии Fe-BY, значительно больше, чем при использовании образца Co-BY. Согласно [5], в присутствии железа CO восстанавливается водородом до CH₄ и окисляется водой до CO₂, что наблюдается и в данном случае: с увеличением температуры происходит увеличение отношения H₂/CO при одновременном уменьшении отношений CO/CO₂ и CO/CH₄.

Высокое содержание монооксида углерода в продуктах превращения метанола свидетельствует о возможности использования образцов ВУ для получения CO. На рис. 2 и 3 представлены графики зависимостей селективности и выхода по CO от температуры в присутствии различных образцов ВУ.

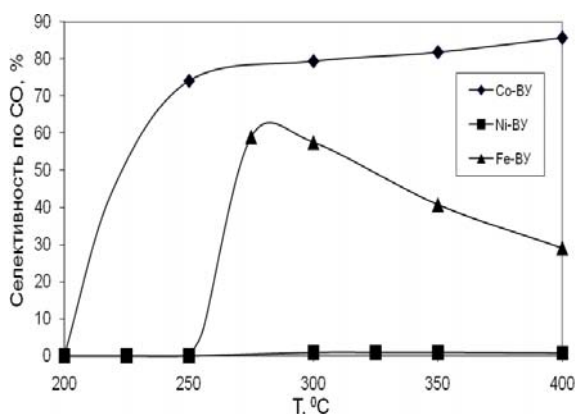


Рис. 2. Зависимость селективности по СО в процессе превращения метанола от температуры в присутствии образцов волокнистого углерода (ВУ).

Наибольшую селективность по СО проявляет образец Co-BY. С увеличением температуры селективность растет, достигая 85% при температуре 400°C, что близко к теоретически возможному значению. В присутствии Fe-BY селективность по СО, достигая максимального значения 60% при 275-300°C, снижается при дальнейшем увеличении температуры из-за протекания последовательных реакций с участием монооксида углерода, что сопровождается увеличением содержания в продуктах CO₂ и CH₄ (см. табл. 4).

В присутствии углерод-углеродного композита сибунит в диапазоне температур 200-400°C превращения метанола не происходит.

Изучение процесса превращения метанола в присутствии монометаллических каталитических систем

Медьсодержащие каталитические системы

Из литературных данных известно, что медьсодержащие катализаторы являются наиболее активными и селективными в процессе дегидрирования спиртов [6, 7]. Представляло интерес исследовать образцы углеродных нановолокон в качестве носителя меди при дегидрировании метанола. С этой целью были приготовлены катализаторы на основе деметаллизированных образцов углеродных нановолокон с добавлением 5% масс. меди в качестве активного компонента. В присутствии катализатора 5% Cu/сибунит конверсия

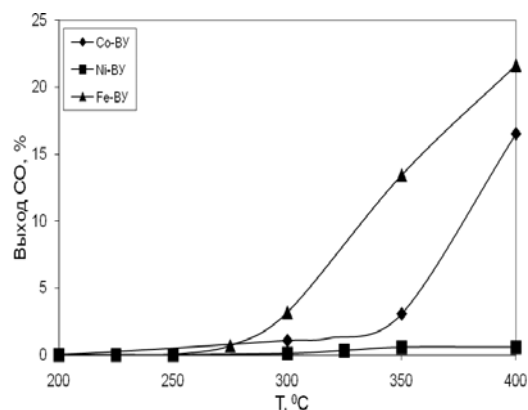


Рис. 3. Зависимость выхода СО в процессе превращения метанола от температуры в присутствии образцов волокнистого углерода (ВУ).

метанола монотонно возрастает с увеличением температуры (рис. 4), достигая значения 37%, при одновременном снижении селективности по метилформиату от 75 до 45%. В табл. 5 представлен состав продуктов превращения метанола в присутствии катализатора 5% Cu/сибунит.

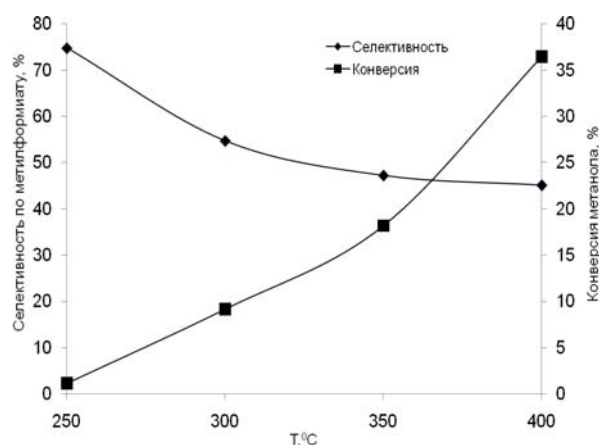


Рис. 4. Зависимость конверсии метанола и селективности по метилформиату от температуры в присутствии катализатора 5% Cu/сибунит.

Анализ данных табл. 5 позволил сделать вывод, что в системе, помимо реакций 2, 4 и 7, протекают следующие:

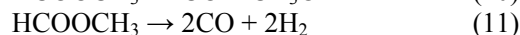


Таблица 5. Состав продуктов превращения метанола (% мольн.) в присутствии катализатора 5% Cu/сибунит при разных температурах.

T, °C	CH ₃ OH	МФ	Вода	H ₂	СО	СО ₂	CH ₄
200	98.81	-	0.99	0.16	-	0.03	-
250	98.23	-	1.59	0.16	следы	следы	-
300	97.68	-	1.82	0.49	следы	следы	0.03
350	83.64	2.06	1.40	12.58	0.13	0.12	0.06
400	50.04	2.94	0.29	41.81	3.31	0.42	1.16

В присутствии медьсодержащих систем на основе углеродных волокон заметная конверсия метанола наблюдается при температуре 350 °С для образца Cu/Co-ДВУ и достигает 50% при 400 °С (рис. 5). В присутствии образца Cu/Ni-ДВУ конверсия достигает значений, близких к 100%, при температуре выше 350 °С. Образец Cu/Fe-ДВУ показал значительно меньшую активность в исследуемом процессе. Селективность по метилформиату (рис. 6) для образцов Cu/Fe-ДВУ практически во всем исследуемом интервале температур ниже, чем в присутствии

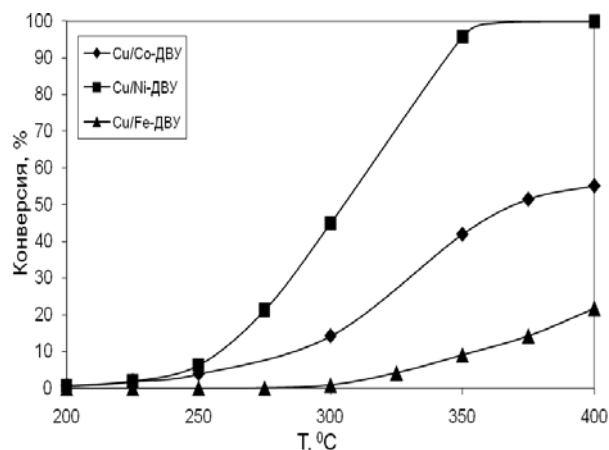
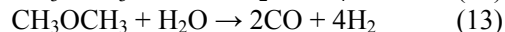
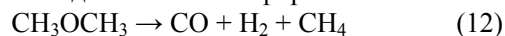


Рис. 5. Зависимость конверсии метанола в процессе превращения в присутствии катализаторов 5% Cu/ДВУ от температуры.

катализатора Cu/сибунит, и не достигает значения 60%.

Анализ состава продуктов превращения метанола (табл. 6) в присутствии образцов Cu/Ni-ДВУ свидетельствует о возможности протекания реакций образования (6) и разложения диметилового эфира:



При этом в присутствии образцов 5% Cu/Ni-ДВУ и 5% Cu/Fe-ДВУ содержание диметилового эфира не превышает 7.7 и 0.89% мольн., соответственно.

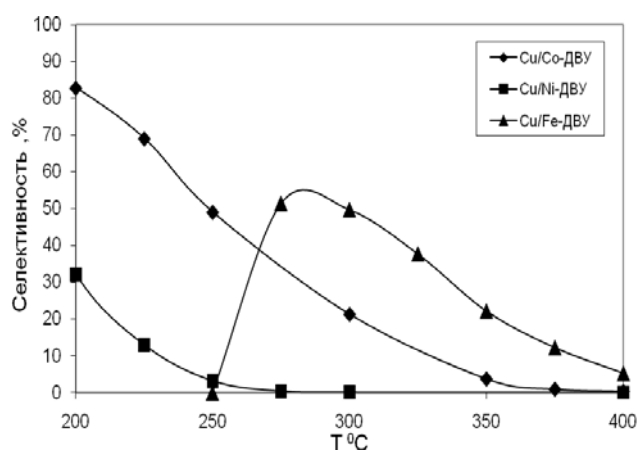


Рис. 6. Зависимость селективности по метилформиату в процессе превращения метанола от температуры в присутствии катализаторов 5% Cu/ДВУ.

Таблица 6. Состав продуктов превращения метанола (% мольн.) в присутствии катализаторов 5% Cu/ДВУ при разных температурах.

T, °C	CH ₃ OH	ДМЭ	МФ	Вода	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄
5% Cu/Co-ДВУ								
200	98.81	-	0.31	0.26	0.62	-	-	-
250	88.30	-	1.29	0.26	8.08	2.04	0.03	-
300	62.91	-	1.50	0.27	25.36	9.82	0.12	0.02
350	34.54	-	0.43	0.27	43.85	20.70	0.14	0.07
400	23.13	-	0.04	0.28	50.60	25.77	0.06	0.12
5% Cu/Ni-ДВУ								
200	99.23	0.06	0.11	0.37	0.23	-	-	-
250	85.84	0.90	0.10	0.32	9.01	3.62	0.21	-
300	37.48	6.71	0.01	6.66	32.69	14.94	1.51	-
350	1.94	7.70	-	4.55	56.77	27.18	1.71	0.15
400	-	2.17	-	1.69	63.43	30.45	1.91	0.35
5% Cu/Fe-ДВУ								
275	99.53	0.02	0.02	0.38	0.05	-	-	-
300	95.82	0.21	0.04	0.43	3.30	0.12	0.04	0.04
350	75.72	0.89	0.03	0.54	17.61	4.65	0.34	0.22
400	52.69	0.42	0.01	1.34	33.00	11.58	0.68	0.28

Хромсодержащие каталитические системы

В качестве другого активного компонента катализатора был выбран хром. Для того, чтобы определить, какие свойства проявляет хром,

были проведены эксперименты по превращению метанола в присутствии катализатора 5% Cr/сибунит. Состав полученных продуктов представлен в табл. 7.

Таблица 7. Состав продуктов превращения метанола (% мольн.) в присутствии катализатора 5% Сг/сibunит при разных температурах.

T, °C	CH ₃ OH	ДМЭ	Вода	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄
250	98.66	0.20	0.96	0.16	-	следы	-
300	96.87	0.41	1.83	0.52	0.30	0.02	0.04
350	89.69	0.67	1.99	4.49	1.55	0.87	0.70
400	57.70	0.39	3.63	21.79	5.43	6.58	4.00

Конверсия метанола (рис. 7) в присутствии хромсодержащего катализатора не превышает 28% в исследуемом интервале температур. Селективность по диметиловому эфиру носит сложный характер, изменяясь от 78 до 3% и образуя локальный максимум при температуре 325 °С. Объяснение точки экстремума требует дополнительных исследований и, вероятно, связано с изменением свойств и характеристик катализатора в зависимости от температуры.

В случае углеродных волокон промотирующей добавкой можно считать металл, инкапсулированный в структуру волокна и определяющийся катализатором синтеза этих волокон. Зависимость конверсии метанола в присутствии образцов ВУ от температуры представлена на рис. 8.

Значительная разница активностей катали-

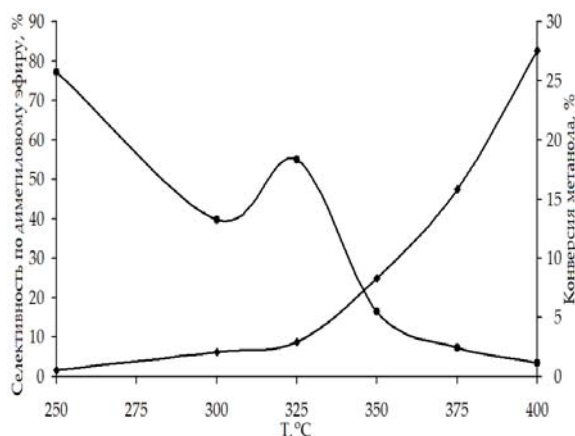


Рис. 7. Зависимость конверсии метанола и селективности по диметиловому эфиру от температуры в присутствии катализатора 5% Сг/сibunит.

Изучение процесса превращения метанола в присутствии биметаллических каталитических систем

Биметаллические системы на основе сибунита

Поскольку в продуктах превращения метанола в присутствии хромсодержащего катализатора не было обнаружено метилформиата, то следующим этапом работы стало изучение процесса превращения метанола в присутствии медьсодержащего катализатора с добавлением

затворов Fe-BY и Co-BY (рис. 8) объясняется, по-видимому, различным содержанием металла в структуре волокна. Основными продуктами превращения метанола в присутствии катализатора Co-BY (см. табл. 4) являются монооксид углерода и водород в мольном соотношении 2:1, образования жидких продуктов не происходит. В присутствии катализатора Ni-BY образуется большое количество диметилового эфира, концентрация которого с ростом температуры монотонно возрастает, достигая значения 30% мольн. при 400 °С, при этом содержание суммы газов не превышает 3.5% мольн.

В присутствии Fe-BY, наоборот, происходит значительное газообразование. Диметиловый эфир не образуется, а содержание метилформиата, образующегося по реакции дегидрирования метанола, не превышает 0.07% мольн.

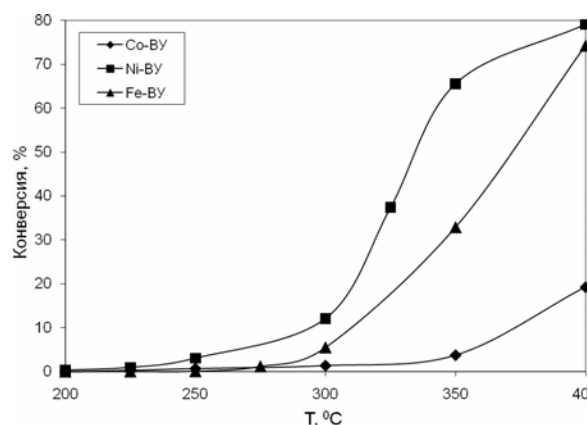


Рис. 8. Зависимость конверсии метанола от температуры в присутствии образцов волокнистого углерода (ВУ).

хрома в качестве промотирующей добавки в количестве 0.1 и 0.5% масс. Состав продуктов превращения метанола в присутствии медь-хромовых катализаторов показан в табл. 8.

В присутствии медь-хромовых каталитических систем в составе жидких продуктов, помимо непрореагировавшего метанола и воды, был обнаружен метилформиат, а наличия диметилового эфира, как можно было ожидать, исходя из результатов, полученных в присутствии хромсодержащих систем, хроматографический анализ не показал.

Таблица 8. Состав продуктов превращения метанола (% мольн.) в присутствии медь-хромовых катализаторов на основе сибунита при разных температурах.

T, °C	CH ₃ OH	МФ	Вода	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄
<i>0.1% Cr/5% Cu/сибунит</i>							
200	90.90	1.77	0.82	6.20	0.20	0.10	-
250	96.10	0.92	1.28	1.52	0.16	0.02	-
300	95.70	0.49	0.88	2.62	0.23	0.03	-
350	76.10	1.51	0.62	18.10	3.16	0.47	0.04
400	68.80	1.08	0.97	22.40	5.99	0.72	0.05
<i>0.5% Cr/5% Cu/сибунит</i>							
200	72.66	3.74	0.74	20.41	1.97	0.47	-
250	71.56	1.18	0.58	19.80	6.41	0.46	-
300	75.29	1.01	0.34	17.33	5.04	0.93	следы
350	50.33	0.48	0.26	34.41	12.36	1.97	0.2
400	39.86	0.29	0.88	41.27	13.93	3.45	0.3

Анализ состава продуктов (табл. 8) позволил сделать вывод об изменении направления превращения метанола в зависимости от количества промотирующей добавки: введение 0.1% масс. Cr приводит к увеличению селективности по МФ до 90% (см. рис. 10); введение 0.5% масс. Cr позволяет получить газ с высоким содержанием водорода.

Сравнение конверсии метанола и селективности по метилформиату для различных каталитических систем показано на рис. 9 и 10, соответственно.

Для медьсодержащих каталитических систем на основе сибунита при введении промотирующей добавки хрома в количестве 0.5% масс. селективность по метилформиату снижается по сравнению с медьсодержащей каталитической системой. При введении промотирующей добавки в количестве 0.1% масс. селективность

по метилформиату в интервале температур 250-300°C больше, чем для медьсодержащего катализатора, а с учетом того, что в присутствии хромсодержащего катализатора хроматографический анализ не показал присутствия метилформиата в продуктах, следовало бы ожидать обратную закономерность. Аналогично для конверсии метанола: в присутствии медьсодержащего катализатора конверсия метанола выше, чем в присутствии хромсодержащего, а для биметаллических систем введение 0.5% масс. хрома существенно увеличивает значения конверсии; конверсия метанола в присутствии катализатора 0.5% Cr/5% Cu/сибунит сопоставима со значениями для монометаллических систем. По-видимому, такое изменение свойств для биметаллической каталитической системы связано с изменением механизма протекания процесса превращения метанола.

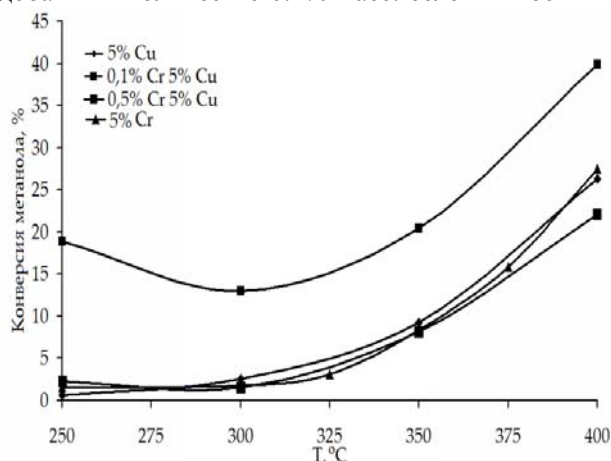


Рис. 9. Зависимость конверсии метанола от температуры для различных каталитических систем на основе сибунита.

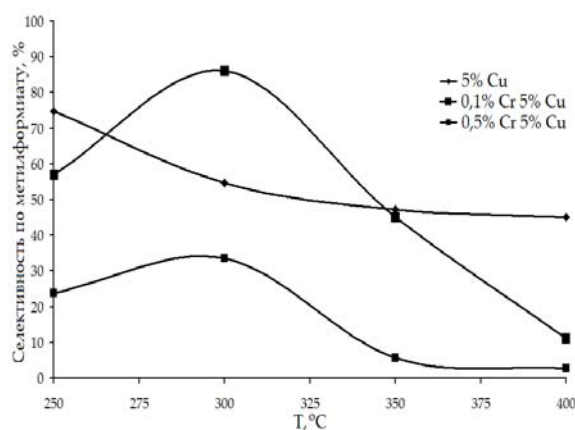


Рис. 10. Зависимость селективности по метилформиату от температуры для различных каталитических систем на основе сибунита.

*Биметаллические системы на основе
углеродных волокон*

С целью определения совместного действия меди и частиц металла, заключенных в структуру углеродного нановолокна, были исследованы образцы исходных нановолокон с нанесенной медью (5% масс.).

На рис. 11 и 12 представлены зависимости

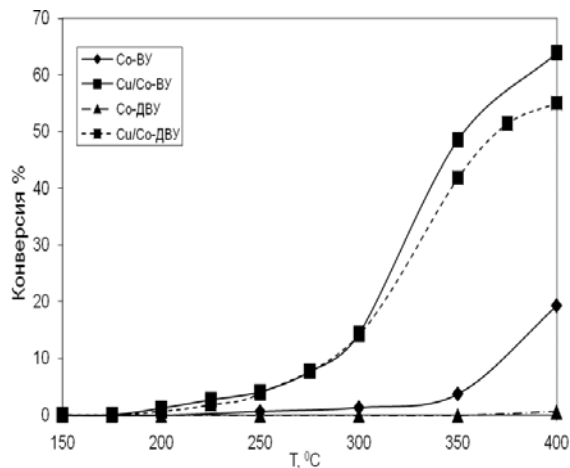


Рис. 11. Зависимость конверсии метанола от температуры в процессе превращения в присутствии катализаторов на основе Co-BY/ДВУ.

конверсии метанола в присутствии катализаторов, приготовленных на основе различных образцов соответственно Co- и Ni-содержащих углеродных волокон, от температуры. Заметную конверсию катализаторы проявляют при температурах выше 175°C. Наибольшая конверсия достигается в присутствии Cu/Ni-BY. Так, уже при 350°C достигается конверсия 100%.

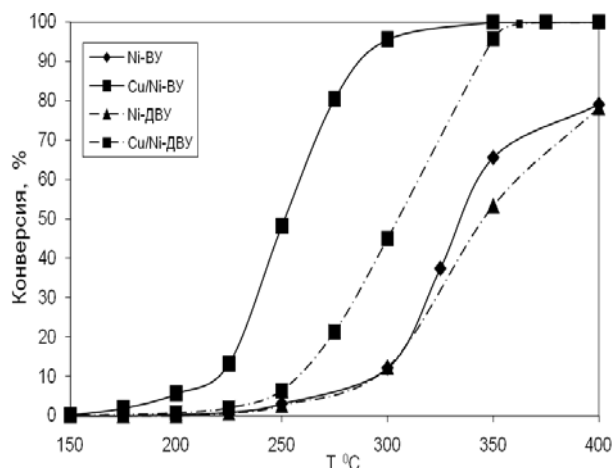


Рис. 12. Зависимость конверсии метанола от температуры в процессе превращения в присутствии катализаторов на основе Ni-BY/ДВУ.

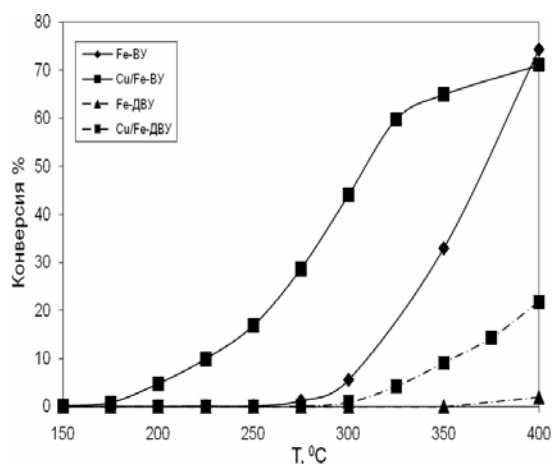


Рис. 13. Зависимость конверсии метанола в процессе превращения в присутствии катализаторов на основе Fe-BY/ДВУ от температуры.

Для образцов катализаторов на основе Co и Ni (рис. 11, 12 соответственно) конверсия метанола снижается в ряду: Cu/BY > Cu/ДВУ > BY. Для Fe-содержащих образцов (рис. 13) наблюдается другая закономерность.

Наименьшую активность в процессе превращения метанола показывает медьсодержащий образец на основе деме­талли­зированного волокна Cu/Fe-ДВУ, а наибольшую – биметаллическая система Cu/Fe-BY. Активность образца Fe-BY значительно выше активности образца Cu/Fe-ДВУ, следовательно, большое содержание железа в образце Cu/Fe-BY оказывает большее воздействие на процесс пре-

вращения метанола, чем нанесенная медь. Таким образом, медь и железо проявляют синергизм в реакции дегидрирования метилового спирта.

В присутствии образцов Cu/Co-BY, Cu/Fe-BY при температурах менее 350°C происходит образование незначительного количества метилформиата, зависимость концентрации от температуры которого проходит через максимум при температурах 200°C (0.08% мольн.) и 225°C (1.86% мольн.) соответственно. Во всем интервале температур для образцов Cu/Co-BY, Cu/Fe-BY происходит образование водорода и монооксида углерода в соотношении, близком к 2:1.

В присутствии образца Cu/Ni-BY происходит одновременно образование МФ и ДМЭ (табл. 9).

В присутствии изучаемых образцов происходит образование метилформиата, содержание которого в продуктах при повышении температуры сначала растет, а затем падает из-за его дальнейшего разложения. Вследствие этого и за счет ускорения реакций газообразования, в случае Cu/Ni-BY селективность по метилформиату снижается с увеличением температуры (рис. 14-16).

В присутствии медьсодержащих образцов по мере увеличения температуры от 150°C рост селективности по ДМЭ сменяется кратковременным падением в диапазоне 200-225°C из-за начала протекания реакции разложения метанола на синтез-газ. При дальнейшем

увеличении температуры возобновляется рост значений селективности по ДМЭ. Максимум значений селективности в присутствии медьсодержащих образцов составляет: для Cu/Ni-BY – 37% при 250-275°C, для Cu/Ni-ДВУ – 33% при 275-300°C. Падение селективности по ДМЭ при дальнейшем повышении

температуры является следствием нарастания доли реакций образования синтез-газа, с дальнейшим превращением СО при замедлении реакции дегидратации.

Наибольший выход ДМЭ наблюдается в присутствии Ni-ДВУ при 400°C и достигает 53% при селективности 67%.

Таблица 9. Состав продуктов превращения метанола (% мольн.) в присутствии катализаторов 5% Cu/Ni-BY при разных температурах.

T, °C	CH ₃ OH	МФ	ДМЭ	Вода	H ₂	СО	СО ₂	CH ₄
<i>5% Cu/Co-BY</i>								
200	96,15	0,08	-	0,25	2,42	1,10	следы	-
225	91,94	0,06	-	0,24	5,25	2,51	следы	-
250	88,23	0,04	-	0,22	7,78	3,73	следы	следы
275	79,17	0,03	-	0,24	13,67	6,86	следы	0,03
300	66,10	0,02	-	0,40	22,44	10,99	следы	0,05
350	26,19	-	-	0,58	48,60	24,31	0,04	0,28
400	16,08	-	-	0,80	54,80	27,91	0,06	0,35
<i>5% Cu/Ni-BY</i>								
200	87,36	0,22	0,24	0,96	7,87	3,05	0,30	-
225	71,81	0,07	0,47	3,06	16,74	7,06	0,79	-
250	35,97	0,01	8,66	8,37	31,18	14,60	1,16	0,05
275	11,12	-	11,55	12,32	43,16	20,66	0,97	0,22
300	2,06	-	7,82	12,28	51,42	24,80	0,96	0,66
350	-	-	2,11	1,92	62,75	30,41	2,39	0,42
400	-	-	-	-	59,05	25,75	6,83	8,37
<i>5% Cu/Fe-BY</i>								
200	90,78	1,63	-	0,25	6,46	0,22	0,66	-
225	78,25	1,86	-	0,21	15,39	3,33	0,92	0,04
250	63,84	0,95	-	0,18	24,60	9,09	1,20	0,14
275	46,93	0,13	-	0,12	34,99	15,45	2,06	0,32
300	31,31	0,01	-	0,25	44,63	20,88	2,42	0,50
350	17,50	-	-	0,65	53,49	23,91	3,55	0,90
400	13,44	-	-	1,93	54,93	21,20	6,73	1,77

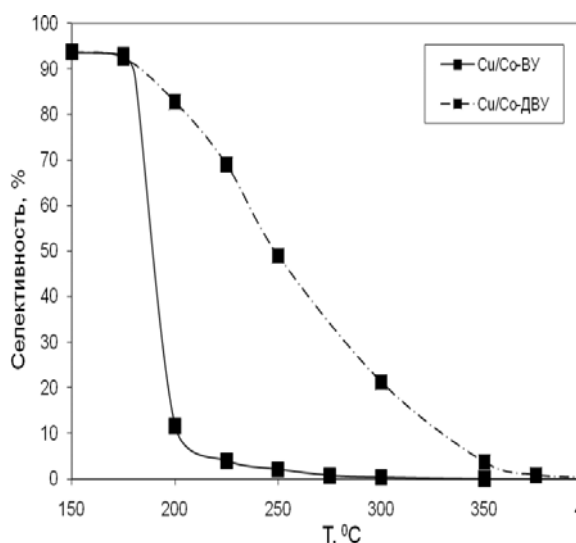


Рис. 14. Зависимость селективности по метилформиату в процессе превращения метанола от температуры в присутствии медьсодержащих катализаторов на основе Co-BY/ДВУ.

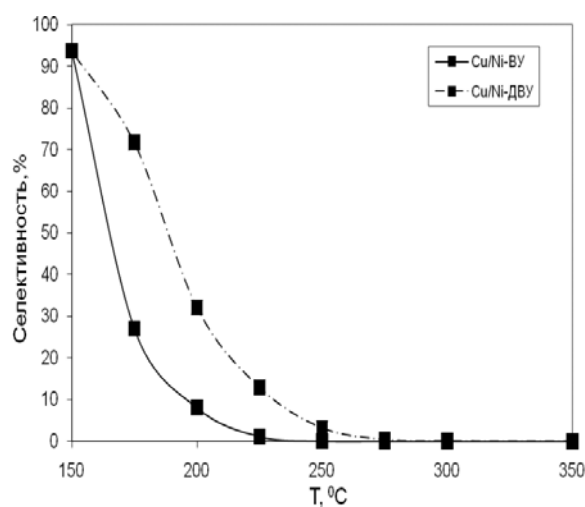


Рис. 15. Зависимость селективности по метилформиату в процессе превращения метанола от температуры в присутствии медьсодержащих катализаторов на основе Ni-BY/ДВУ.

Проведенное сравнительное исследование каталитических свойств углеродных нановолокон, синтезированных в присутствии различных металлов, в процессе превращения метилового спирта показало, что частица металла-катализатора, применявшегося для синтеза углеродного нановолокна, активно участвует во взаимодействии с метанолом.

Проведено исследование медьсодержащих систем на основе углеродных нановолокон. Показано, что медь и кобальт способствуют протеканию реакции разложения метанола на синтез-газ. Медь и железо проявляют синергизм в реакции дегидрирования метилового спирта.

Выявлено, что в интервале температур 150-350°C углеродная составляющая нановолокна (деметаллизированные образцы) каталитически инертна по отношению к процессу.

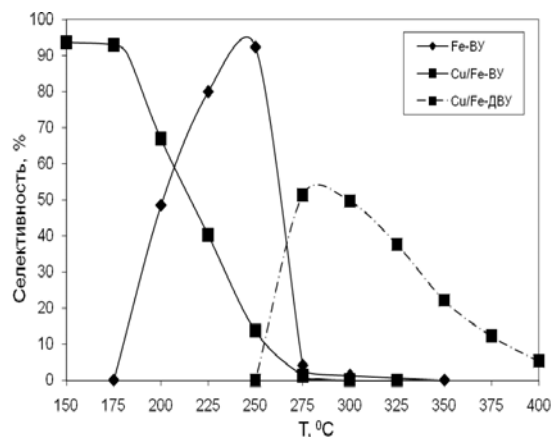


Рис. 16. Зависимость селективности по метилформиату в процессе превращения метанола от температуры в присутствии катализаторов на основе Fe-BY/ДВУ.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Буянов, Р. А. Катализ и катализаторы / Р. А. Буянов // Фундаментальные исследования института катализа им. Г. К. Борескова. – Новосибирск, 1998. – 168 с.
2. Семиколонов, В. А. Современные подходы к приготовлению катализаторов «Палладий на угле» / В. А. Семиколонов // Успехи химии. – 1992. – Т. 61, № 2. – С. 320–332.
3. Старчевский, М. К. Метилформиат: Методы получения // М. К. Старчевский, О. Ю. Паздерский, И. И. Моисеев // Химическая промышленность. – 1991. – № 7. – С. 387–392.
4. Ройтер, В. А. Каталитические свойства веществ. Справочник под ред. АН УССР / В. А. Ройтер. – Киев : Наукова думка, 1968. – 1464 с.
5. Пешнев, Б. В. Технология получения высокоадсорбционных материалов на основе углеродных нановолокон: диссертация ... доктора технических наук : 02.00.13 / Москва, 2007. – 288 с.: ил. РГБ ОД, 71 07-5/541
6. Chládek, P. Catalytic separation of pure hydrogen from synthesis gas by an ethanol dehydrogenation / In: Acetaldehyde Hydrogenation Loop / P. Chládek. – Waterloo, Ontario, Canada, 2007. – 118 p.
7. Sodesawa, T. Effect of support on dehydrogenation of methanol to methyl formate over Cu – containing catalysts prepared by ion exchange / T. Sodesawa // React. Kinet.Catal.Lett. – 1986. – Vol. 32, № 1. – P. 63–69.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА СОСТАВ НЕФТИ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ЕЕ ФРАКЦИИ, ВЫКИПАЮЩЕЙ ВЫШЕ 500°C

С.В. Иванов, аспирант, П.С. Антонюк, студентка,

*В.А. Луцковская, студентка, *В.В. Кравченко, старший научный сотрудник,*

***С.И. Воробьев, профессор, В.Н. Торховский, старший научный сотрудник
кафедры Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого
топлива им. А.Н. Баширова МИТХТ им. М.В. Ломоносова*

**Центр инструментальных методов исследований МИТХТ им. М.В. Ломоносова*

***кафедра. Коллоидной химии им. С.С. Воюцкого МИТХТ им. М.В. Ломоносова*

e-mail: ivanovmitht@gmail.com

Исследовано влияние давления в дезинтеграционном агрегате ДА-1 на фракционный состав отбензиненной нефти одного из месторождений республики Коми. Определены показатели, характеризующие некоторые свойства остаточных фракций прямой перегонки – гудронов.

The pressure effect in the disintegration unit DA-1 on the oil has been investigated. A change in oil composition and indicators characterizing some properties of the residual fraction of direct distillation has been identified.

Ключевые слова: нефть, механоактивация, высокое давление, фракционный состав, гудрон, пенетрация, температура размягчения.

Key words: oil, mechanical activation, high pressure, fractional composition, tars, penetration, temperature of softening.

Влиянию активации нефтяного сырья на его структуру, состав и характеристики выделяемых продуктовых потоков в последнее время уделяется большое внимание. Это обусловлено необходимостью повышения глубины переработки нефти.

Механоактивация нефти в дезинтеграторе ДА-1 рассматривается нами в качестве пред-

варительной стадии традиционной технологии переработки сырья перед его нагревом для последующей первичной перегонки. Принцип действия дезинтегратора ДА-1 основан на скоростном течении жидких сред в узком канале регулируемого сечения под влиянием высокого давления и описан в [1].

Таблица 1. Влияние давления на характеристики нефти.

Показатели	Исходный образец нефти	После однократного воздействия давлением, МПа			
		20	30	40	50
Начало кипения (НК), °С	119	115	122	123	122
Выход фракций, мас. %:					
Σ (НК-360°C)	32.5	27.9	28.5	28.8	28.1
Σ (360-500°C)	20.2	24.3	23.2	22.2	21.6
Гудрон (>500°C)	46.4	47.0	47.6	48.0	49.1
Потери	0.9	0.8	0.7	1.0	1.2
Всего	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Содержание в нефти, отн. %					
- алканы	61.6	59.9	58.8	58.6	56.0
- нафтены	14.2	15.1	15.7	15.5	17.2
- арены	24.2	25.0	25.5	25.9	26.8
Всего	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

В качестве сырья использовали отбензиненную нефть одного из месторождений республики Коми. Паспортные данные нефти: плотность (при 20°C) – 937 кг/м³, вязкость (при 20°C) – 208 мм²/с, содержание (мас. %): парафина – 0.5; смол силикагелевых – 14.2; асфальтенов – 7.2; серы – 3.5.

После однократного воздействия высоким

давлением, изменявшемся в диапазоне 20-50 МПа, в течение двух часов после снятия механических нагрузок была проведена разгонка нефти. При атмосферном давлении отобраны дистиллатные фракции, выкипающие в пределах НК-200 и 200-300°C, а под вакуумом (остаточное давление 1 мм рт. ст.) – 300-360; 360-430; 430-500°C. Полученные результаты

приведены в табл.1, где образцы нефти представлены в виде двух укрупненных дистиллатных фракций и гудрона – кубового остатка, выкипающего выше 500°C.

Известно [2], что после механоактивации химические реакции продолжают еще некоторое время, когда механическое воздействие уже не производится. Этот эффект последствия (пост-эффект) вызван диссипацией

энергии и характерен для необратимых процессов. Для выяснения влияния эффекта последствия образец нефти после механоактивации давлением 30 МПа был разделен на три части. Одна из них, как уже отмечалось, была перегнана не позднее 2 часов после механоактивации, вторая – через неделю, а третья – через месяц. Полученные результаты отображены в табл. 2.

Таблица 2. Влияние эффекта последствия на изменение характеристик нефти после механоактивации давлением 30 МПа.

Показатели	Продолжительность последствия		
	2 часа	неделя	месяц
Начало кипения (НК), °C	122	122	113
Выход фракций, мас. %:			
Σ (НК-360°C)	28.5	28.3	28.1
Σ (360-500°C)	23.2	22.9	22.4
Гудрон (>500°C)	47.6	47.7	48.9
Потери	0.7	1.1	0.6
Всего	100.0	100.0	100.0
Содержание в нефти, отн. %			
- алканы	58.8	57.7	57.7
- нафтены	15.7	16.0	15.8
- арены	25.5	26.3	26.5
Всего	100.0	100.0	100.0

Анализируя приведенные данные, отметим, что с увеличением давления и за счет пост-эффекта выход легкокипящих углеводородов (НК – 360°C) снижается, возрастают выходы средней (360-500°C – табл. 1) и, что особенно важно, тяжелой (выкипает выше 500°C – табл. 1 и 2) фракций. Мы объясняем этот факт изначально повышенным содержанием в нефти смол и асфальтенов и низкой концентрацией парафина (алканов C₁₈ и выше). Роль реакций разрыва С-С и С-Н связей этих углеводородов парафинового ряда мала и заключается, в основном, в генерации свободных радикалов. Основными реакциями этих радикалов, определяющими суммарный эффект от воздействия высокого давления на нефть, являются реакции циклизации и дегидроциклизации первичных радикалов и непредельных соединений, образующихся при распаде парафиновых углеводородов. Это заключение основано на данных ИК-спектроскопии, полученных по методике, предложенной в [3]. Установлено (табл. 1 и 2), что увеличение давления и времени последствия приводит к устойчивому снижению относительного содержания в нефти углеводородов парафинового ряда (от 61.6 до 56.0 %) и одновременному увеличению концентрации циклических соединений – нафтенов (от 14.2 до

17.2 %) и аренов (от 24.2 до 26.8 %). За счет поликонденсации циклических структур образуется дополнительное количество более высокомолекулярных соединений, что и приводит к увеличению выхода гудрона.

Полученные образцы гудрона были охарактеризованы двумя экспериментально определяемыми показателями – глубиной проникания иглы (пенетрацией) по ГОСТ 11501-78 и температурой размягчения, определяемой по ГОСТ 11506-73 методом «кольца и шара» («КиШ»). На основе этих показателей расчетным путем были получены значения индекса пенетрации, температуры хрупкости и интервала пластичности по следующим эмпирическим формулам [4]:

$$ИП = \frac{30}{1 + 50A} - 10, \quad A = \frac{2,9031 - \lg P}{t_p - 25},$$

$$t_p - t_{xp} = 7 \cdot (10 - ИП),$$

где: P – глубина проникания иглы при 25°C, 0.1 мм; t_p и t_{xp} – температуры размягчения и хрупкости соответственно, °C; ИП – индекс пенетрации; (t_p – t_{xp}) – интервал пластичности.

Определение пенетрации и температуры размягчения проводили дважды – сразу после выделения гудронов и спустя 10 месяцев. Полученные данные представлены в табл. 3.

Таблица 3. Изменения физико-химических показателей гудронов в зависимости от условий механообработки нефти.

Образцы	Пенетрация при 25°С, 0.1 мм	Индекс пенетрации	Температура, °С		Интервал пластичности, °С
			размягчения	хрупкости	
а) непосредственно после фракционирования					
исходный	42.0	-3.5	42.7	-51.8	94.5
20(с)*	31.3	-3.5	44.5	-50.0	94.5
30(с)	27.1	-3.3	46.0	-47.1	93.1
30(н)*	30.3	-3.4	45.0	-48.8	96.6
*					
30(м)*	45.2	-3.7	41.8	-53.4	93.8
**					
40(с)	34.1	-3.8	43.0	-53.6	93.8
50(с)	53.0	-3.4	41.8	-52.0	95.2
б) через 10 месяцев после фракционирования					
исходный	30.7	-4.2	42.0	-57.3	99.3
20(с)	23.5	-3.9	44.5	-52.9	97.4
30(с)	15.2	-4.3	45.0	-55.4	100.4
30(н)	23.3	-3.7	45.5	-50.2	95.7
30(м)	33.0	-3.7	43.5	-52.2	95.7
40(с)	27.7	-3.8	44.0	-52.6	96.6
50(с)	26,3	-3.8	44.5	-51.8	96.3

Примечание: разгонка образцов нефти проведена: *(с) – в пределах двух часов; *(н) – через неделю; *(м) – через месяц.

Из данных табл. 3 видно, что все образцы гудрона имеют индекс пенетрации менее минус 2, т.е. они находятся в состоянии золя [4]. При увеличении давления вязкостно-прочностные характеристики образцов (пенетрация, температура размягчения и температура хрупкости), вычисленные непосредственно после фракционирования, изменяются, проходя через экстремальные значения. Последние достигаются при 30 МПа – образец 30 (с). Для температур размягчения и хрупкости они максимальные, а для пенетрации – минимальное. Давление сжатия, являясь показателем механоактивации, по своей сути не объясняет происходящих процессов.

Рассмотрим выявленные в ходе экспериментов тенденции изменения пенетрации и температуры размягчения в зависимости от относительного содержания в нефти ароматических углеводородов. Последние, являясь лиофильными растворителями по отношению к асфальтенам (ассоциаты которых формируют ядро дисперсной фазы), существенным образом влияют на строение и устойчивость нефтяных дисперсных систем. Диапазон изменения концентрации аренов в этом случае отражает влияние как давления сжатия, так и пост-эффекта (см. рис.1 и 2).

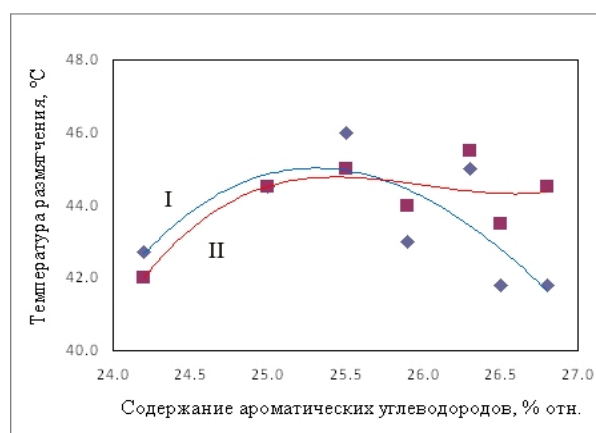


Рис. 1 Характер изменения температуры размягчения гудрона при увеличении содержания в нефти ароматических углеводородов:
I – непосредственно после фракционирования;
II – через 10 месяцев после фракционирования

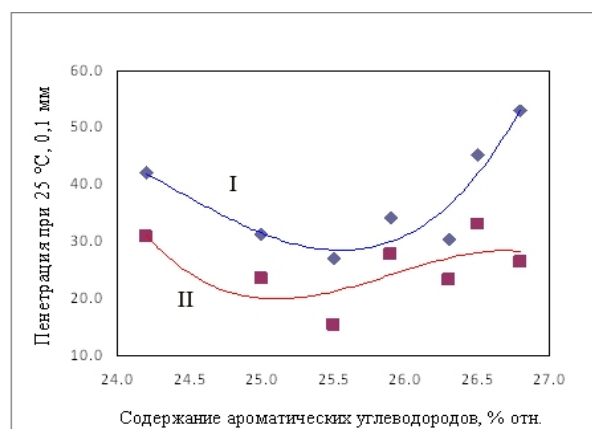


Рис. 2 Характер изменения пенетрации гудрона при увеличении содержания в нефти ароматических углеводородов:
I – непосредственно после фракционирования;
II – через 10 месяцев после фракционирования

Как уже упоминалось, в условиях экспериментов содержание ароматических углеводородов в нефти и выход гудронов возрастают. Это приводит, по нашему мнению, не только к увеличению доли мальтенов (суммарно углеводороды и смолы) в гудронах, но, вероятно, и к последовательному увеличению концентрации ароматических соединений в дисперсионной среде гудронов.

Экстремальный характер изменения пенетрации и температуры размягчения (кривые I на рис. 1 и 2) связан, как мы полагаем, с изменяющейся структурно-механической прочностью дисперсной системы гудронов [5]. Последняя определяется, главным образом, толщиной сольватной оболочки, окружающей ассоциаты асфальтенов. Первоначальное увеличение содержания ароматических углеводородов в дисперсионной среде приводит к уменьшению толщины сольватного слоя между ассоциатами асфальтенов. При этом возрастает структурно-механическая прочность гудронов и наблюдается снижение пенетрации. При дальнейшем увеличении содержания ароматических углеводородов происходит разрушение сольватного слоя, в результате чего дисперсионная среда начинает взаимодействовать непосредственно с ассоциатами асфальтенов, что приводит к их дроблению с образованием дисперсной системы с меньшей вязкостью. Структурно-механическая прочность системы снижается. Этому состоянию соответствует участок кривой I (рис. 1),

где пенетрация увеличивается. Ее значение для образца гудрона после воздействия давлением 50 МПа превышает аналогичный показатель гудрона, выделенного из исходной нефти.

При хранении (10 месяцев) происходит увеличение структурно-механической прочности системы за счет скрытой коагуляции, что приводит к увеличению вязкости и снижению пенетрации всех образцов (кривая II на рис. 1). При этом для образцов с наибольшим содержанием ароматических соединений (при давлении сжатия более 30 МПа и особенно - 50 МПа) упрочнение структуры проявляется в большей степени. Во всех случаях характер изменения температуры размягчения был антибатен изменению пенетрации.

Разрушение ассоциатов асфальтенов в гудронах после механоактивации 50 МПа, приводящее к образованию наименее устойчивой системы, по нашему мнению, может иметь большое практическое значение. Создаются определенные предпосылки (облегчается переход мальтенов из жидкой в паровую фазу при ректификации нефти) для более глубокого отбора вакуумных дистиллатных фракций, конец кипения (КК) которых может быть заметно выше 500°C. Эти фракции (360 – КК °C) являются сырьем для каталитического крекинга, вырабатывающего высококачественные компоненты моторных топлив. Насколько справедливо высказанное предположение - покажут дальнейшие исследования.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Механодеструкция углеводородов нефти с помощью дезинтегратора высокого давления / С. И. Воробьев, В. Н. Торховский, И. А. Титорский, И. К. Казмалы // Вестник МИТХТ. – 2008. – Т.3. – № 3. – С. 77–84.
2. Дубинская, А. М. Превращения органических веществ под действием механических напряжений / А. М. Дубинская // Успехи химии. – 1999. – Т. 68, № 8. – С. 708–724.
3. Томская, Л. А. Определение углеводородного состава нефтей / Л. А. Томская, Н. П. Макарова, В. Д. Рябов // Химия и технология топлив и масел. – 2008. – № 4. – С. 50–52.
4. Гун, Р. Б. Нефтяные битумы / Р. Б. Гун. – М. : Химия, 1989. – 152 с.
5. Сюняев, З. И. Нефтяные дисперсные системы / З. И. Сюняев, Р. З. Сафиева, Р. З. Сюняев. – М. : Химия, 1990. – 224 с.

ПРОБЛЕМЫ КАЧЕСТВА НЕФТЯНЫХ КРОВЕЛЬНЫХ БИТУМОВ

Т.Н. Каштанова, аспирант, *Ю.Г. Игошин, руководитель научного центра,

Н.М. Лихтерова, профессор,

*Е.В. Кременецкая, заместитель директора по развитию

кафедры Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива

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

**Компания «ТехноНИКОЛЬ»

e-mail: kashtanovatanya@yandex.ru

Проанализированы результаты мониторинга качества пропиточных и кровельных битумов марок БНК 45/190 и БНК 90/30. На основании большого массива данных исследована взаимосвязь между показателями пенетрации при 25°C и температурой размягчения.

In this paper results of monitoring of quality impregnating and integumentary roofing bitumens of marks BNK 45/190 and BNK 90/30 by company "TehnoNICOL" are analysed. On the basis of the big data the interrelation between penetration at 25°C and softening temperature is investigated.

Ключевые слова: мониторинг качества исходного сырья, кровельные битумы, транспортировка и хранение битума, пенетрация при 25°C, температура размягчения.

Key words: monitoring of quality of raw materials, roofing bitumens, transportation and storage of bitumens, penetration at 25 °C, softening temperature.

В рамках Федерального закона «О техническом регулировании» во многих крупных компаниях внедряется международная система менеджмента качества ISO 9001-2000. В связи с этим на первом этапе внедрения системы менеджмента качества проводят мониторинг качества исходного сырья, эффективности процессов и организации производства на выход целевых продуктов производства. В результате обобщения данных мониторинга разрабатываются мероприятия для снижения объема некондиционной продукции.

Целью данного исследования являлся анализ результатов мониторинга качества пропиточных и кровельных битумов марок БНК 45/190 и БНК 90/30 на предприятиях, специализирующихся в области производства современных высококачественных кровельных рулонных материалов. Кроме того, в ходе выполнения исследований на базе большого массива экспериментальных данных была предпринята попытка установить взаимосвязь между базовыми показателями качества – пенетрацией при 25°C и температурой размягчения.

Исследования выполнялись в четыре этапа:

- на первом этапе с помощью методов математической статистики обрабатывались

результаты определения показателей качества, представленные производителем кровельных битумов БНК 45/190 на соответствие требованиям стандарта (78 партий);

- на втором этапе аналогичным образом были обработаны результаты приемо-сдаточного анализа битума у потребителя этих же партий с целью выявления влияния условий отгрузки и транспортирования на вышеуказанные показатели (101 партия);

- на третьем этапе методами математической статистики обрабатывались результаты определения пенетрации при 25°C и температуры размягчения для кровельного битума марки БНК 90/30, полученного на предприятии, производящем рулонные материалы, с целью установления эффективности процесса получения (85 партий);

- на четвертом этапе методами регрессионного анализа исследовали взаимосвязь между температурой размягчения и пенетрацией битумов при 25°C.

Процедура мониторинга проводилась в течение пяти месяцев в осенне-зимний период. Результаты исследований по первому этапу представлены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты оценки соответствия требованиям ГОСТ 9548 кровельного битума марки БНК 45/190 по данным производителя.

Наименование показателя	Пенетрация при 25°C, 0.1мм	Температура размягчения, °C	Итого
Количество образцов, шт	78	78	-
Количество несоответствий, шт	0	0	0
Количество образцов, не имеющих запаса качества, шт	4	23	27
Процент несоответствий по видам, %отн.	-	-	-
Максимальное значение показателя	218	43	-
Минимальное значение показателя	163	40	-
Среднеквадратичное значение показателя	191	41	-
Требования ГОСТ 9548-74	160-220	40-50	

Таблица 2. Результаты оценки соответствия требованиям ГОСТ 9548 кровельного битума марки БНК 45/190 по данным потребителя.

Наименование показателя	Пенетрация при 25°C, 0.1мм	Температура размягчения, °C	Итого
Количество образцов, шт	101	101	-
Количество несоответствий, шт	23	2	25
Количество образцов, не имеющих запаса качества, шт	4	30	34
Процент несоответствий по видам, %отн.	22.8	1.9	24.7
Максимальное значение показателя	247	54	-
Минимальное значение показателя	102	37	-
Среднеквадратичное значение показателя	181	42	-
Требования ГОСТ 9548-74	160-220	40-50	

Как следует из данных, представленных производителем (табл. 1), пропиточный битум БНК 45/190 во всех 78 партиях соответствует требованиям стандарта. Однако, в ходе обработки результатов было установлено, что 29.7%отн. партий битума БНК 45/190 не имеют запаса качества по температуре размягчения. В соответствии с требованиями ГОСТ 9548-74 [1] пенетрация при 25°C изменяется в пределах 160-220 0.1мм, а температура размягчения в пределах 40-50°C. Вышеуказанные 29.7%отн. от общего числа испытанных образцов имели температуру размягчения 40°C с учетом точностных характеристик метода определения. При обобщении данных приемо-сдаточного анализа у потребителя наблюдалась иная картина (табл. 2).

После негерметичного налива горячего битума в битумовоз (180-200°C) на НПЗ и транспортирования его в течение 12 часов при этой же температуре в битумовозах на предприятии качество битума ухудшилось. Битум не соответствовал требованиям стандарта по пенетрации при 25°C (22.8%отн.). В результате транспортирования при высоких температурах, видимо, в битуме продолжали протекать реакции, приводящие к повышению жесткости битума, то есть к снижению величины пенетрации при 25°C ниже требований стандарта. Из 22.8% партий битума 3% партий имели значение пенетрации при 25°C, выше верхнего предела требований стандарта. Разжижение битума связано с появлением в его составе значительных количеств низкомолекулярных соединений, которые образуются в ходе деструкции высокомолекулярных соединений битума (реакции деалкилирования асфальтенов) при температурах выше 180°C. Транспортирование битума при повышенных температурах не отразилось на величине значений температуры размягчения.

Ухудшение качества битумов в ходе его доставки потребителю в горячем состоянии (150-180°C) обусловлено слишком высоким уровнем температуры в битумовозе. Нефтяные битумы – это лабильные дисперсные системы [2], в которых при изменении внешних условий

обычно протекают различные химические превращения [3]. Известно, что мазуты, гудроны, битумы при повышении температуры выше 110-120°C переходят из коллоидно-дисперсного состояния в состояние истинного раствора. При этом высокореакционные компоненты битумов: смолы и асфальтены, переходят из дисперсной фазы в дисперсионную среду и становятся доступны для взаимодействия с кислородом воздуха. Энергия активации реакций окислительного превращения смол и асфальтенов крайне низка (не более 126-168 Дж/моль), поэтому при температурах выше 120°C свойства битумов ухудшаются [3].

Таким образом, в ходе сопоставительного анализа уровня качества битумов у производителя и потребителя было установлено, что необходимо провести ряд предупреждающих и организационных мероприятий, снижающих отрицательное влияние условий транспортирования битума на его качество. Транспортирование битума в битумовозах следует осуществлять при температуре 110-120°C, а налив битума в битумовозы и слив битума из них в битумохранилища следует проводить без доступа воздуха в герметичных условиях. Герметизация сливных и наливных операций горячего битума будет препятствовать насыщению битума воздухом, что, в свою очередь, положительно отразится на стабильности битума при хранении в горячем состоянии.

Согласно существующей практике на предприятиях партии пропиточного битума, поступающие на завод, после приемо-сдаточного анализа сливают в битумохранилище объемом 2000 м³, оснащенное масляными регистрами, поддерживающими температуру битума 160-180°C. Битум хранится на предприятии по изготовлению рулонных материалов в течение длительного времени (30-60 суток в зависимости от времени года) и частично расходуется на производство тугоплавкого битума, частично на производство полимерных композиций или пропитку картона в процессе получения рубероида. Максимальный расход битума из битумохранилища в летний период составляет 250 т/сутки.

Тугоплавкие кровельные битумы БНК 90/30 получают путем окисления смесового сырья в батарее кубовых реакторов при температурах 230-240°C и давлении воздуха в системе 101.3-121.6 кПа. Окисление битума ведут в течение 8-10 часов. Смесовое сырье содержит в своем составе 70-76%масс. БНК 45/190 и 24-30%масс. масляных дистиллятов. Смесь вышеуказанных компонентов получают непосредственно в первом по ходу реакторе при температуре 195-200°C, перемешивая битум и масляные фракции воздухом. Подача битума БНК 45/190 и

масляных фракций осуществляется в два этапа равными порциями. Процесс окисления является периодическим. Полученный высокоплавкий битум марки БНК 90/30 из реакторов окисления сливается при температуре 200-210°C в емкость готового продукта. В течение 5 месяцев осенне-зимнего периода (с августа по декабрь) проводился отбор проб от каждой партии битума БНК 90/30, которые испытывали по показателям пенетрация при 25°C и температуре размягчения. Результаты обработки всего массива данных приведены в табл.3

Таблица 3. Результаты оценки соответствия требованиям ГОСТ 9548 кровельного битума марки БНК 90/30.

Наименование показателя	Пенетрация при 25°C, 0.1мм	Температура размягчения, °C	Итого
Количество образцов, шт	85	85	-
Количество несоответствий, шт	40	9	49
Процент несоответствий по видам, %отн.	47	10.6	57.6
Максимальное значение показателя	37	96	-
Минимальное значение показателя	10	77	-
Среднеквадратичное значение показателя	25	86	-
Требования ГОСТ 9548-74	25-35	80-95	-

Как следует из приведенных данных 57.6%отн. партий битума не соответствовали требованиям стандарта [1]. При этом в ходе проведения исследований выявлено, что 47%отн. не соответствовали требованиям стандартов по пенетрации при 25°C. Из этого количества 43.5% отн. партий имели пенетрацию ниже требований стандарта, то есть битум характеризовался повышенной твердостью. По температуре размягчения 9.4%отн. партий битума имели значение показателя ниже требований стандарта и 1.2%отн. партий имели твердость выше. Значения пенетрации при 25°C были выше верхнего предела стандарта на 3-4 единицы (точность метода определения ± 1 единица). Обобщение полученных данных (табл. 3) свидетельствуют о низкой эффективности процесса получения битума БНК 90/30. По нашему мнению, основной причиной выпуска значительного качества некондиционного битума БНК 90/30 является неоптимальный состав исходного сырья. Оптимизация состава сырья без изменения основных параметров процесса позволяет существенно повысить качество получаемого битума [4]. В данном случае масляные вакуумные фракции нефти необходимо заменить на тяжелые экстракты селективной очистки масел, характеризующиеся высокими концентрациями полициклических аромов и смол. Повышение содержания вышеуказанных компонентов в составе сырья позволит получить битумы с высокой температурой размягчения и оптимальными значениями пе-

нетрации.

Производимые на предприятии тугоплавкие битумы являются компонентом композиционного материала, который используют при производстве рулонных кровельных материалов. Несоответствие битума БНК 90/30 требованиям стандарта нивелируется за счет введения в состав покрывной композиции 35%масс. доломитовой муки, 2.5-4.5%масс. масла М10Г2к и 2.5-3%масс. стирол-бутадиен-стирольного блоксополимера ДСТ-30Р.

В соответствии с поставленными задачами с использованием метода корреляционного анализа были проведены исследования по выявлению взаимосвязи между основными показателями их качества – пенетрацией при 25°C и температурой размягчения. В работе [5] имеются сведения, указывающие на то, что между этими показателями существует взаимосвязь. Показано, что с увеличением температуры размягчения пенетрация при 25°C уменьшается [5].

С целью установления зависимости между показателями по данным потребителя, был проведен тест Пирсона (рис. 1а), который показал отсутствие зависимости между пенетрацией при 25°C и температурой размягчения (Р-значение теста 0.44). Образцы битумов, имеющие одинаковую температуру размягчения, характеризуются значениями пенетрации в широком диапазоне изменений показателя 100-150 единиц. Для битумов с одинаковой температурой размягчения (например, 40°C) значение пенетрации могут быть 110 или 220 0.1мм (рис. 1а).

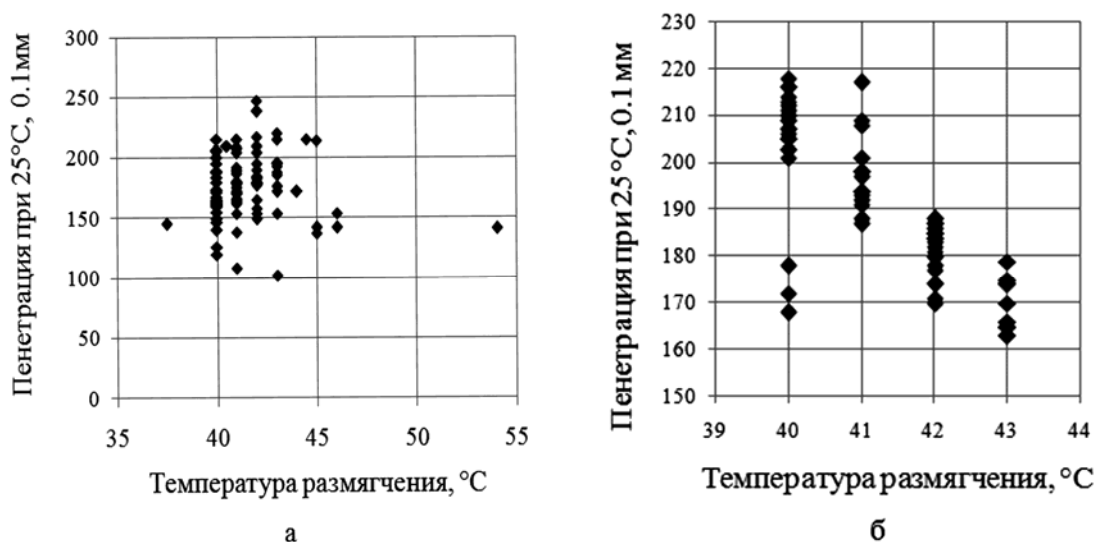


Рис. 1. Взаимосвязь пенетрации и температуры размягчения битума марки БНК 45/190 по данным потребителя (а) и по данным производителя (б) за 5 месяцев.

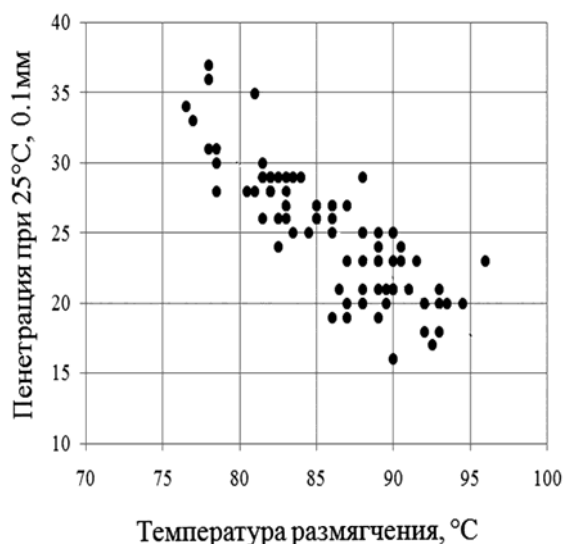


Рис. 2. Взаимосвязь пенетрации при 25°C и температуры размягчения для высокоплавкого битума марки БНК 90/30.

Данные рис. 1(б) подтверждают имеющиеся в литературе данные о снижении величины пенетрации при росте температуры размягчения. В результате регрессионного анализа с использованием критерия Фишера для уровня значимости 0.05 удалось установить линейную зависимость между данными показателями:

$$P_{25} = -11.48t_p + 665 \quad (1)$$

Аналогичные результаты получены для битума БНК 90/30. С ростом температуры размягчения отмечается тенденция к снижению пенетрации битума (рис. 2). Полученная зависимость описывается линейным уравнением:

$$P_{25} = -0.9t_p + 94.71 \quad (2)$$

В уравнениях (1) и (2) все коэффициенты являются значимыми.

Отсутствие прямой взаимосвязи между пенетрацией и температурой размягчения обусловлено коллоидной структурой битумов. В настоящее время, несмотря на значительный прогресс в области теоретических представлений о коллоидной структуре нефтяных битумов, отсутствуют экспериментальные данные, напрямую связывающие физико-механические свойства битумов с их коллоидной структурой. Таким образом, проведенные исследования показали необходимость продолжения исследований процессов получения и условий транспортирования и хранения нефтяных битумов. Кроме того, необходимо продолжить комплексные исследования в области совершенствования технологии получения частично окисленных кровельных битумов в тугоплавкие кровельные битумы и выявления влияния коллоидной структуры битумов на их качество.

ЛИТЕРАТУРА:

1. ГОСТ 9548-74. Битумы нефтяные кровельные. Технические условия. – Введ. 01.01.77. – М. : ИПК Изд-во стандартов, 2002. – 6 с.
2. Армалин, А. Ж. Влияние степени дисперсности битума на его физико-механические свойства : автореф. дис...канд. хим. наук / Армалин А.Ж. - Ташкент, 1984. – 24 с.
3. Сафиева, Р. З. Физикохимия нефти. Физико-химические основы технологии переработки / Р. З. Сафиева. – М. :Химия, 1998. – 448 с.
4. Повышение термостабильности дорожных битумов / Н. М. Лихтерова [и др.] // Химия и технология топлив и масел. –2008. – № 3. – С. 7–16.
5. Грудников, И. Б. Производство нефтяных битумов / И. Б. Грудников. – М. :Химия, 1983. – 192 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЦИРКОНИЙ-АЛЮМООКСИДНЫХ И ЦИРКОНИЙАЛЮМОКАЛЬЦИЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПРОЦЕССЕ ДЕГИДРАТАЦИИ МЕТАНОЛА

*М.А. Круглова, заместитель, заведующего, *М.П. Ярошенко, старший научный
сотрудник, С.Н. Антонюк, доцент, *Е.З. Голосман, заведующий отделом
кафедры Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива
им. А. Н. Баширова МИТХТ им. М.В. Ломоносова

*отдел физико-химических исследований ООО "НИАП-Катализатор"
e-mail: antonyuk2006@yandex.ru

Синтезированы цирконийалюмооксидные и цирконийалюмокальциевые материалы различного состава. Исследована активность синтезированных материалов в процессе дегидратации метанола. Установлено, что их активность зависит от кислотных свойств поверхности полученных образцов, что, в свою очередь, регулируется соотношением компонентов. Сделан вывод, что предложенные системы могут быть перспективными катализаторами получения диметилового эфира.

The zirconium-aluminium oxide and zirconium-containing calcium aluminate materials of different composition were prepared. Their activity in the process of methanol dehydration was investigated. It was found that their activity depends on the acidic properties of the surface of the synthesized materials, which in turn is determined by the ratio of components. It was concluded that the proposed systems can be promising catalysts for obtaining dimethyl ether.

Ключевые слова: цирконийсодержащие катализаторы, дегидратация метанола, получение диметилового эфира.

Key words: zirconium-containing catalysts, methanol dehydration, obtaining dimethyl ether.

Дегидратация метанола является одним из способов получения диметилового эфира (ДМЭ), интерес к которому обусловлен, в частности, перспективами его применения в качестве альтернативного дизельного топлива, обладающего выдающимися характеристиками. Наряду с высоким цетановым числом, возможностью холодного запуска двигателя и пониженным уровнем шума работающего двигателя, диметиловый эфир обеспечивает высокую чистоту выбросов. Содержание токсичных компонентов в выхлопных газах даже без очистки соответствует современным жестким экологическим требованиям [1, 2].

Дегидратация метанола осуществляется в большинстве случаев в присутствии цеолитных катализаторов типа HZSM-5 [3, 4] или γ - Al_2O_3 [4], которые применяются также в качестве дегидратирующего компонента бифункциональных катализаторов в процессе синтеза ДМЭ из синтез-газа [1]. Существуют примеры использования для дегидратации метанола катализаторов на основе алюмофосфатов [5] и молибдат-фосфатов [6], оксида магния с алюминатами кальция, диоксида титана [4]. Дегидратирующей способностью в отношении спиртов обладает, как известно, и диоксид циркония [7], однако возможность применения его в качестве катализатора для получения ДМЭ не изучена.

Применение индивидуального диоксида циркония как каталитического материала ос-

ложняется тем, что устойчивой в обычных условиях структурной модификацией является моноклинная фаза, которая обладает высокой степенью кристалличности и низкой величиной удельной поверхности [8]. Наибольший же интерес для катализа представляют низкотемпературные метастабильные фазы ZrO_2 (аморфная, а также кристаллические с кубической и тетрагональной модификациями), характеризующиеся высокой дисперсностью и развитой поверхностью. Стабилизации таких низкотемпературных фаз диоксида циркония способствует включение в его структуру различных анионов или катионов. Работами многих исследователей показано, что этого можно достичь путем модифицирования структуры ZrO_2 введением различных катионов: Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Y^{3+} , La^{3+} , Fe^{3+} [9, 10], Al^{3+} [8, 11] в процессе синтеза бинарных оксидных систем М-Zr-O. Наиболее известными в настоящее время способами синтеза материалов, содержащих наноразмерный диоксид циркония, являются соосаждение из растворов нитратов или хлоридов металлов [12], либо золь-гель-метод, с использованием алкоксидов металлов [8, 13].

Применяется и другой подход к получению материалов, содержащих диоксид циркония, стабилизированный в аморфной или кристаллической фазе тетрагональной симметрии – это формирование структуры диоксида циркония при осаждении на поверхности носителя,

например, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [14]. Предметом работы [15] было создание цирконийсодержащих систем с использованием алюминатов кальция методом гидротермального синтеза (ГТС). Алюминаты кальция способны в процессе гидратации поставлять катионы кальция и алюминия для модифицирования структуры диоксида циркония и в то же время, являясь связующим, позволяют получать данным методом ГТС готовые формы катализаторов, обладающие высокой механической прочностью и развитой поверхностью [16, 17].

Настоящая работа посвящена изучению каталитических свойств синтезированных Zr-Al-O- и Zr-Al-Ca-O-систем и исследованию зависимости активности и селективности образцов различного состава от их кислотных характеристик с целью разработки эффективных и высокоселективных катализаторов для получения ДМЭ.

Экспериментальная часть

Цирконийалюмооксидные (ZA) образцы получали осаждением гидроксида циркония из раствора нитрата цирконила в присутствии твердофазного компонента – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – по методике, описанной в работе [14]. Цирконий-алюмокальциевые (ZAC) образцы получали методом гидротермального синтеза [15] с использованием гидратированного оксида циркония и талюма, представляющего собой смесь моно- и диалюмината кальция с соотношением 0.3. Для сравнения результатов исследования были приготовлены также образцы исходного гидратированного оксида циркония, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и алюминатов кальция. Все образцы после сушки при 120°C подвергали прокаливанию на воздухе в течение 3 ч при температурах от 300 до 1000°C.

Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре ДРОН-3М ($\text{CuK}\alpha$ -излучение с графитовым монохроматором на дифрагированном излучении). Для идентификации фаз использовали базу данных Международного комитета порошковых дифракционных стандартов (JCPDS). Средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) определяли по уширению дифракционных максимумов по формуле Селякова-Шерера:

$$D = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta},$$

где D – размер областей когерентного рассеяния, Å; λ – длина волны рентгеновского излучения ($\lambda = 1.54178$ Å); θ – угол скольжения; β – дифракционное уширение, обусловленное размером кристаллитов, рад.

При определении дифракционного уширения β вносили поправку на немонахроматичность рентгеновского излучения и инструментальное уширение. В качестве стандарт-

ного вещества использовали NaCl.

Удельную площадь поверхности, объем пор и распределение пор по размерам определяли по низкотемпературной адсорбции азота при 77K на приборе Micrometrics ASAP 2010N. Изучение кислотности поверхности образцов (прокаленных при 400°C) проводили методом термопрограммируемой десорбции аммиака (ТПД NH_3)¹. После предварительной обработки, насыщения аммиаком в смеси с азотом и отдувки избыточного аммиака эксперимент проводился в потоке He при скорости нагрева 8 град./мин, выделяющийся аммиак регистрировался детектором по теплопроводности.

Эксперименты по дегидратации метанола с получением диметилового эфира проводили при атмосферном давлении на лабораторной проточной установке в интервале температур 200–325°C и объемной скорости подачи метанола 0.7–7 ч⁻¹. Газообразные и жидкие продукты анализировали методами ГЖХ и ГАХ на хроматографах ЛХМ-8МД и БИОХРОМ-1 с детектором по теплопроводности.

Результаты и их обсуждение

Рентгенофазовый анализ образцов синтезированных Zr-Al-O- и Zr-Al-Ca-O-материалов показал наличие в их составе низкотемпературных модификаций ZrO_2 в широком интервале температур прокаливания, что не свойственно индивидуальному диоксиду циркония. Согласно данным, представленным в табл. 1, в образцах цирконийалюмооксидной (ZA) и цирконийалюмокальциевой (ZAC) системы регистрировалось наличие аморфной фазы ZrO_2 даже при температурах прокаливания 500–600°C, в отличие от образца индивидуального диоксида циркония (Z), в котором моноклинная (m) фаза ZrO_2 присутствовала уже после прокаливания при 400°C. Дальнейшее повышение температуры прокаливания приводило к формированию в образцах ZA и ZAC тетрагональной (t) фазы ZrO_2 , наблюдавшейся вплоть до температуры 1000°C. Анализ интегральных интенсивностей соответствующих дифракционных линий позволил оценить содержание t- ZrO_2 в изученных образцах. Оказалось, что температура начала кристаллизации и соотношение окристаллизованной и аморфной фаз диоксида циркония при определенных температурах зависит от состава образцов. Полностью сформированная фаза t- ZrO_2 наблюдается в образцах ZA и ZAC в диапазоне температур прокаливания 800–1000°C.

¹ Авторы выражают благодарность за проведение экспериментов по ТПД NH_3 с.н.с. химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова Ющенко В.В.

Таблица 1. Модификации диоксида циркония в образцах катализаторов, прокаленных при различных температурах.

№	ZrO ₂ , мас. %	Al ₂ O ₃ , мас. %	АС, мас. %	Температура прокаливания, °С						
				120	400	500	600	700	800	1000
ZA25	75	25	-	a	a	t, a	t	t, m	t, m	m, t
ZA50	50	50	-	a	a	a	t, a	t	t	t
ZA75	25	75	-	a	a	a	a, t	t	t	t
Z	100	-	-	a	m, t(43)	m, t(35)	m, t(27)	m, t(19)	m, t(14)	m, t*
ZAC25	75	-	25	a	a	a	t(84), a	t(90), a	t	t
ZAC50	50	-	50	a	a	a	t(50), a	t(94), a	t	t
ZAC75	25	-	75	a	a	a	a	a, t	t	t
ZAC90	10	-	90	a	a	a	a	a, t	a, t	t

АС – алюминаты кальция; а – аморфная фаза ZrO₂; t – тетрагональная фаза ZrO₂; m – моноклинная фаза ZrO₂; t () – процентное содержание тетрагональной фазы ZrO₂; * – следы.

Стабилизация метастабильной низкотемпературной t-ZrO₂ при высоких температурах в исследуемых образцах ZA и ZAC, очевидно, является следствием модифицирования катионами Al³⁺ и Ca²⁺ структуры образующегося диоксида циркония, что обеспечивается взаимодействием исходных компонентов Zr-Al-O- и Zr-Al-Ca-O-систем в условиях синтеза образцов. Влиянием этого фактора можно объяснить и повышение дисперсности ZrO₂. Определение размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) показало, что размер кристаллитов тетрагональной фазы ZrO₂ в образцах ZA и ZAC в интервале температур прокаливания 600-800°C был заметно меньше (6-12 нм), чем у образца Z (13-24 нм).

Взаимодействие гидроксида циркония с γ-Al₂O₃ или алюминатами кальция в условиях синтеза определяет изменение текстурных и кислотных характеристик Zr-Al-O- и Zr-Al-Ca-O-материалов (табл. 2) в зависимости от их состава. Отметим, что все изученные образцы ZA и ZAC характеризовались большей удельной поверхностью и большим объемом пор, чем образец индивидуального диоксида циркония Z. При этом в ряду полученных образцов наиболее развитой оказалась поверхность образцов, содержащих 25-50 мас.% ZrO₂, а наибольшее

общее количество кислотных центров наблюдалось у образцов ZA50 и ZAC50 с содержанием диоксида циркония 50 мас.%.

Исследование методом ТПД аммиака выявило значительные отличия кислотных свойств поверхности синтезированных образцов ZA и ZAC (рис. 1) от свойств поверхности индивидуальных диоксида циркония (Z), γ-Al₂O₃ (A) и алюминатов кальция (AC). Так, для ZrO₂ (рис. 1б) характерно наличие сильных кислотных центров, которым соответствуют интенсивные высокотемпературные пики десорбции с максимумами при 490 и 580°C и некоторого количества слабых и средних кислотных центров, проявляющихся десорбцией аммиака в интервале температур 100-400°C. Отметим, что пик при 490°C, наиболее интенсивный из характерных для ZrO₂, отсутствовал на кривых термодесорбции большинства образцов ZAC и ZA. В то же время с увеличением содержания ZrO₂ в синтезированных образцах ZA и ZAC отмечался значительный рост интенсивности пиков десорбции в низкотемпературной области, относящейся к слабым кислотным центрам. Изменялся контур кривой десорбции в сторону увеличения представительства наиболее слабых кислотных центров.

Таблица 2. Характеристики исследуемых образцов катализаторов, прокаленных при 400°C.

Образец	ZrO ₂ , мас. %	S _{БЭТ} , м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Средний диаметр пор, нм	Общее кол-во кислотных центров, мкмоль/г
ZA75	25	258	0.30	4.68	54.1
ZA50	50	225	0.35	5.84	182.2
A	-	283	0.38	5.39	132.1
Z	100	144	0.19	4.75	86.9
ZAC90	10	161	0.19	4.39	47.38
ZAC75	25	212	0.20	3.80	81.14
ZAC50	50	293	0.22	3.20	100.3
AC	-	143	0.20	4.68	52.6

Анализ обсуждаемых спектров ТПД аммиака с применением программы Origin позволил выявить в результате проведенной деконволюции более узкие по температурному диапазону термодесорбционные пики и определить площади под ними. Это дало возможность рас-

считать количество кислотных центров и плотность их на поверхности образцов (табл. 3) для двух областей наиболее интенсивной десорбции аммиака: область А – от 50 до 450°C и область В – от 450 до 750°C, соответствующих десорбции аммиака со слабых брэнстедовских и

люисовских кислотных центров (область А) и сильных люисовских кислотных центров (область В).

Оказалось, что поверхность образца Z характеризуется наличием примерно равных количеств слабых и сильных кислотных центров, при этом количество и плотность сильных кислотных центров (область В) в несколько раз превосходят такие показатели для остальных образцов. Напротив, минимальное наличие

сильных кислотных центров наблюдалось у образца А ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), основное количество кислотных центров которого было представлены слабыми кислотными центрами (область А). В ряду всех представленных образцов следует отметить образец ZA50, обладающий наибольшим количеством и плотностью слабых кислотных центров, значительно превосходя по этим показателям $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

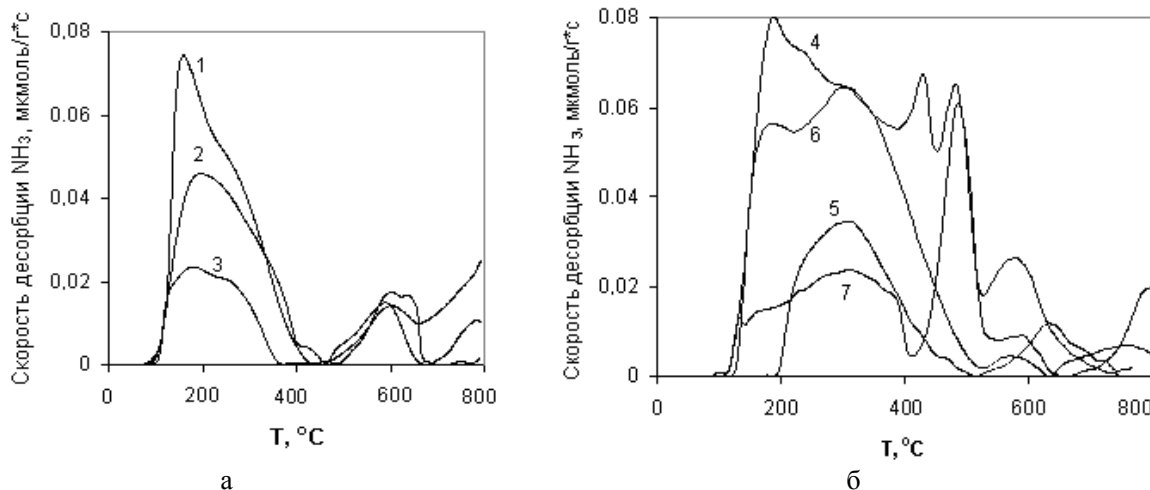


Рис. 1. Результаты ТПД NH_3 цирконийалюмокальциевых (а) и цирконийалюмооксидных образцов (б), прокаленных при температуре 400°C : 1 – ZAC50; 2 – ZAC75; 3 – ZAC90; 4 – ZA50; 5 – ZA75; 6 – А; 7 – Z.

Таблица 3. Результаты анализа спектров термопрограммируемой десорбции аммиака образцов катализаторов с применением программы Origin.

Катализатор	Область температур А ($50\text{--}450^\circ\text{C}$)		Область температур В ($450\text{--}750^\circ\text{C}$)	
	Кол-во кислотных центров мкмоль/г	Плотность кислотных центров, $10^{18}/\text{м}^2$	Кол-во кислотных центров, мкмоль/г	Плотность кислотных центров, $10^{18}/\text{м}^2$
ZA50	159.91	0.43	22.29	0.06
Z	42.57	0.18	44.33	0.19
ZAC90	32.55	0.12	14.83	0.06
ZAC75	69.30	0.20	11.84	0.03
ZAC50	85.92	0.18	14.38	0.03
AC	43.40	0.18	9.20	0.04
A	129.36	0.28	2.70	0.01

Каталитические свойства обсуждаемых образцов ZA и ZAC были изучены в процессе дегидратации метанола. Как видно из представленных на рис. 2 данных, наиболее высокие значения степени превращения метанола, находящиеся на уровне $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, во всем изученном диапазоне температур (объемная скорость 0.7 ч^{-1}) достигались на образцах бинарной системы ZA. Образцы ZAC приближались к этому уровню только при температурах 300°C и выше.

В отношении образования ДМЭ все синтезированные образцы характеризовались высокой селективностью – $99.8\text{--}99.9\%$, причем такого уровня показатели селективности достигали у образцов ZA при температурах $250\text{--}275^\circ\text{C}$, в отличие от $300\text{--}325^\circ\text{C}$, что наблюдалось у образцов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и ZAC.

Наиболее высокий уровень производи-

тельности (при объемной скорости 0.7 ч^{-1}) по целевому продукту – ДМЭ – наблюдался (рис. 3) для образца ZA50, который значительно превышал производительность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при температурах выше 250°C . Было определено также, что производительность по ДМЭ при объемной скорости 7 ч^{-1} и температуре 300°C для ZA50 составляла $3077\text{ г}_{\text{ДМЭ}}/\text{Л}_{\text{кат}}\cdot\text{ч}$, а производительность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в тех же условиях составляла $2251\text{ г}_{\text{ДМЭ}}/\text{Л}_{\text{кат}}\cdot\text{ч}$.

Интересно отметить, что именно этот образец ZA50 в ряду всех обсуждаемых образцов обладал наибольшим общим количеством кислотных центров и наибольшей их плотностью на поверхности. Кроме того, именно этот образец отличается наибольшим количеством кислотных центров, проявляющихся термодесорбцией аммиака в низкотемпе-

ратурной области А. Это позволяет предположить, что способность активно и селективно вести дегидратацию метанола зависит от наличия на поверхности контакта определенной плотности именно слабых кислотных центров.

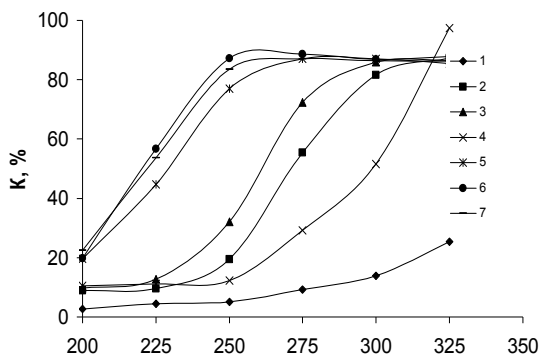


Рис. 2. Зависимость степени конверсии метанола от температуры (объемная скорость 0.7 ч^{-1}) для образцов катализаторов: 1 – Z; 2 – ZAC50; 3 – ZAC75; 4 – ZAC90; 5 – ZA50; 6 – ZA75; 7 – А

Сопоставление данных по кислотным свойствам поверхности всех представленных образцов и их активности дает основание считать, что основную роль в дегидратации метанола играют кислотные центры слабой и умеренной силы, что находит подтверждение и в литературных данных [18]. Так, преобладание слабых кислотных центров, проявляющихся десорбцией аммиака в области температур А, отличает, в частности, поверхность образца $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, для которого характерна высокая степень конверсии метанола. Напротив, наличие значительного количества сильных кислотных центров (в области температур В) у образца Z может быть причиной низкой активности ZrO_2 в данном процессе, а отсутствие таких сильных кислотных центров у образцов системы ZA и ZAC, наряду с увеличением представительства слабых кислотных центров, способствует проявлению высокой активности этих образцов.

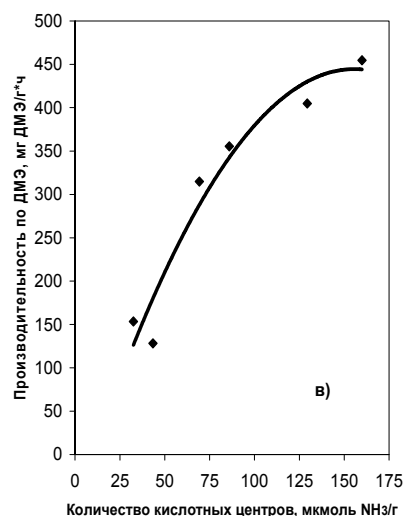
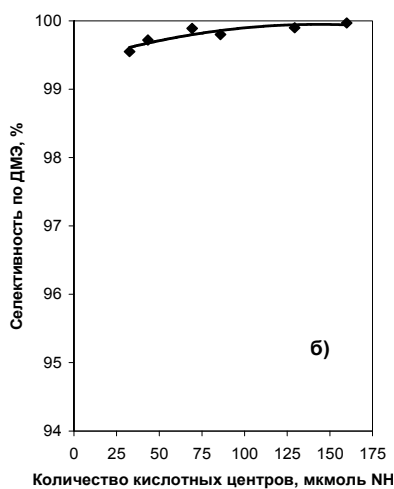
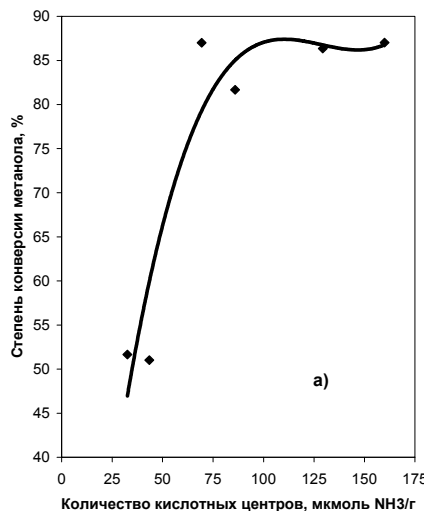


Рис. 4. Зависимость степени конверсии метанола (а), селективности по ДМЭ (б) и производительности по ДМЭ (в) от количества кислотных центров на поверхности катализатора в области А.

Как видно из зависимости, представленной на рис. 4а, уровень активности катализаторов, определенный по степени конверсии метанола, возрастает с увеличением количества кислотных центров, определенных по термодесорбции аммиака в диапазоне температур $50\text{--}450^\circ\text{C}$ (область А). Аналогичная зависимость наблюдается для производительности по ДМЭ (рис. 4в). Отметим, что селективность образования ДМЭ (рис. 4б) слабо зависит от изменения количества кислотных центров в области А. Сопоставление каталитических свойств изученных образцов и данных о количестве кислотных центров в области температур десорбции аммиака – $450\text{--}750^\circ\text{C}$ (область В) показало отсутствие четкой корреляции между активностью и селективностью катализаторов в синтезе ДМЭ при изменении количества сильных льюисовских кислотных центров.

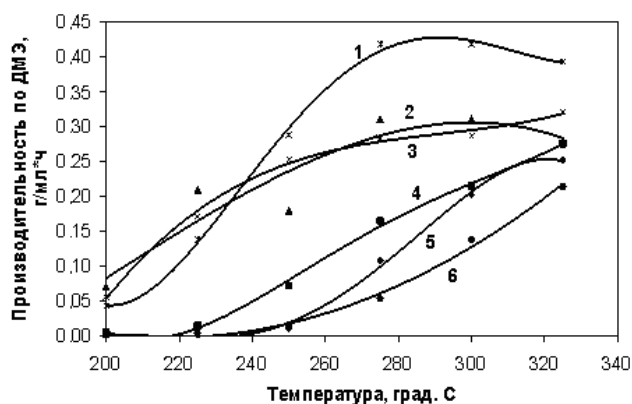


Рис. 3. Зависимость производительности по ДМЭ от температуры (объемная скорость 0.7 ч^{-1}) для образцов катализаторов: 1 – ZA75; 2 – А; 3 – ZA50; 4 – ZAC50; 5 – ZAC75; 6 – ZAC90.

Таким образом, представленные данные подтверждают ключевую роль слабых кислотных центров на поверхности контактов в процессе дегидратации метанола.

Выводы

Результаты проведенных исследований показали, что синтезированные Zr-Al-O- и Zr-Al-Ca-O-материалы, содержащие наноразмерный диоксид циркония, стабилизированный в низкотемпературной аморфной фазе, могут найти применение в качестве катализаторов для получения диметилового эфира путем дегидратации метанола. Активность таких катализаторов зависит от содержания диоксида циркония, которым определяются кислотные свойства поверхности контакта. Значения конверсии метанола и селективности в отношении диметило-

вого эфира и, в особенности, производительности по ДМЭ, достигаемые на образцах с 25-50 мас.% ZrO₂, находятся на уровне, характерном для γ -Al₂O₃, являющегося одним из традиционных дегидратирующих катализаторов, либо превышают его. Установлено, что важным фактором, определяющим активность катализатора в процессе дегидратации метанола, является повышенная плотность слабых кислотных центров, проявляющихся термодесорбцией аммиака при температурах ниже 450°C.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Розовский, А. Я. Синтез моторных топлив из природного газа / А. Я. Розовский // Химическая промышленность. – 2000. – № 3. – С. 3–11.
2. Разработка технологического процесса получения диметилового эфира с использованием бифункционального катализатора / Е. И. Бункина, А. П. Какичев, А. А. Лендер, Н. П. Павлова // Химическая промышленность. – 1999. – № 3. – С. 10–15.
3. Bifunctional catalysts for conversion of synthesis gas to dimethyl ether / Q. Ge, Y. Huang, F. Qui, Sh. Li // Appl. Catalysis. – 1998. – Vol. A167. – P. 23–30.
4. Synthesis of dimethyl ether (DME) from methanol over solid-acid catalysts / M. Xu, J. H. Lunsford, D. W. Goodman, A. Bhattacharyya // Appl. Catalysis. – 1997. – Vol. A149. – P. 289–301.
5. Антонюк, С. Н. Каталитические превращения метанола с целью получения метилформиата, диметилового эфира, монооксида углерода и водорода : автореф. дисс.... канд. техн. наук : 02.00.13 / Антонюк Сергей Николаевич. – М., 2005. – 24 с.
6. Каталитические свойства натрий-цирконий-молибдат-фосфата в реакциях превращения метанола / М. В. Суханов, И. А. Щелоков, М. М. Ермилова, Н. В. Орехова, В. И. Петьков, Г. Ф. Терещенко // ЖПХ. – 2008. – Т. 81, вып. 1. – С. 19–24.
7. Preparation of TiO₂-ZrO₂ mixed oxides with controlled acid-basic properties / M. E. Manriquez, T. Lopez, R. Gomez, J. Navarrete // J. Mol. Catal. – 2004. – Vol. A220. – P. 229–237.
8. Preparation, characterization and activity of CeO₂ – ZrO₂ catalysts for alcohol dehydration / V. Solinas, E. Rombi, I. Ferino, M. G. Cutrufello, G. Colon, J. A. Navio // J. Mol. Catal. – 2003. – Vol. A204-205. – P. 629–635.
9. Харланов, А. Н. Влияние модифицирования оксидом индия на фазовый состав, структуру гидроксильного покрова и электроноакцепторные свойства диоксида циркония / А. Н. Харланов, А. О. Туракулова, В. В. Луний // Кинетика и катализ. – 2004. – Т. 45, № 2. – С. 278–283.
10. Characterization and catalytic application of homogeneous nano-composite oxides ZrO₂ – Al₂O₃ / G. Li, W. Li, M. Zhang, K. Tao // Catal. Today. – 2004. – Vol. 93-95. – P. 595–601.
11. Characterization of Al₂O₃ – ZrO₂ mixed oxide catalytic supports prepared by sol-gel method / T. Klimova, M. L. Rojas, P. Castillo, R. Cuevas, J. Ramirez // Micropor. Mesopor. Mater. – 1998. – Vol. 20. – P. 293–306.
12. The nature of Cu/ZrO₂ catalyst: experimental and theoretical studies / G. Wu, Yu. Sun, Y.-W. Li, H. Jiao, H.-W. Xiang, Yu. Xu // J. Molecular Structure (Theochem). – 2003. – Vol. 626. – P. 287–293.
13. Dominguez, J. M. Surface and catalytic properties of Al₂O₃-ZrO₂ solid solutions prepared by sol-gel methods / J. M. Dominguez, J. L. Hernandez, G. Sandoval // Appl. Catalysis. – 2000. – Vol. A197. – P. 119–130.
14. Круглова, М. А. Синтез цирконийалюминиевой оксидной системы и исследование ее формирования / М. А. Круглова, М. П. Ярошенко // ЖПХ. – 2007. – Т. 80, вып. 9. – С. 1425–1431.
15. Круглова, М. А. Синтез и свойства цирконийсодержащих материалов, полученных с использованием алюминатов кальция / М. А. Круглова, М. П. Ярошенко // ЖПХ. – 2008. – Т. 81, вып. 12. – С. 1953–1960.
16. Химия цементов / под ред. Х. Ф. У. Тейлора. – М. : Изд-во литературы по строительству, 1969. – 502 с.
17. Якерсон, В. И. Цементсодержащие катализаторы / В. И. Якерсон, Е. З. Голосман // Успехи химии. – 1990. – Т. 59, вып. 5. – С. 778–806.
18. Surface properties and catalytic activity of TiO₂-ZrO₂ mixed oxides in dehydration of methanol to dimethyl ether / V. Vishwanathan, H.-S. Roh, J.-W. Kim, K.-W. Jun // Catal. Lett. – 2004. – Vol. 96, № 1-2. – P. 23–28.

СВОЙСТВА НАНЕСЕННЫХ НА θ - Al_2O_3 ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ УЛАВЛИВАНИЯ NO_x ПО ДАННЫМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ *IN SITU*

*В.А. Матышак, ведущий научный сотрудник, Н.В. Конохов, студент,
В.Ф. Третьяков, заведующий кафедрой, *М.Д. Шибанова, старший научный
сотрудник, *Ю.П. Тюленин, научный сотрудник, *О.Н. Сильченкова, старший
научный сотрудник *В.Н. Корчак, ведущий научный сотрудник
кафедра Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива
им. А. Н. Баширова МИТХТ им. М.В. Ломоносова
*Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН
e-mail: tretjakov@ips.ac.ru

С использованием ИК-спектроскопии *in situ* в режиме термодесорбции проведено исследование механизма активации оксидов азота на массивных гетерополисоединениях, а также состава адсорбционных комплексов, места их локализации, стабильности, механизма взаимных превращений на нанесенных на θ - Al_2O_3 гетерополисоединениях.

Показано, что нанесение небольшого (до 1%) количества гетерополисоединения увеличивает адсорбцию NO_x по сравнению с чистым носителем. Увеличение адсорбции связано с окислением NO до NO_2 на нанесенном гетерополисоединении. Основными формами адсорбции являются нитритные и нитратные комплексы, которые локализируются на носителе. С повышением температуры нитритные комплексы превращаются в нитратные.

Присутствие ионов переменной валентности в составе аниона Кегина уменьшает прочность связи нитратных комплексов с поверхностью; ионы, не входящие в состав аниона Кегина, увеличивают прочность связи. Изменение прочности связи нитратов с поверхностью носителя происходит в результате модифицирования носителя за счет деструкции части нанесенного гетерополисоединения.

Using infrared spectroscopy (*in situ*) in thermal desorption mode, the mechanism of activation of nitrogen oxides on massive heteropoly compounds, as well as the composition of adsorbed complexes, places of their localization, stability, and the mechanism of mutual conversion of the heteropoly compounds carried on θ - Al_2O_3 were studied.

It was shown that carrying a small (up to 1%) amount of a heteropoly compound increases the adsorption of NO_x as compared to the original carrier. The increase in adsorption is due to the oxidation of NO to NO_2 on the carried heteropoly compound. The main adsorption factors are nitrite and nitrate complexes. Their place of localization is the carrier. As temperature increases, the complexes change to nitrates.

The presence of ions of varying valencies in the composition of the Kegin anion reduces the strength of the bond of the nitrate complexes with the surface. The ions that are not in the Kegin anion increase the bond strength. The change in the strength of the bond of nitrates with the surface of the carrier is owned to the carrier modification, which results from disintegration of a part of the carried heteropoly compound.

Ключевые слова: ИК-спектроскопия, θ - Al_2O_3 , гетерополисоединения, гетерополиокислоты, NO , NO_2 , NO_x , адсорбция.

Key words: IR spectroscopy, θ - Al_2O_3 , heteropoly compounds, heteropoly acids, NO , NO_2 , NO_x , adsorption.

Одной из основных экологических задач в настоящее время является снижение выбросов NO_x промышленными установками. Эта задача распространяется на очистку выбросов газовых турбин, тепловых станций и автомобилей с двигателями внутреннего сгорания, работающих на дизельном топливе. Перспективным направлением является каталитическое восстановление оксидов азота в окислительных условиях. В литературе рассматривается два варианта осуществления этого процесса.

Первый связан с разработкой эффективных катализаторов восстановления NO_x до N_2 углеводородами в присутствии кислорода. Существующие подходы для создания катализаторов очистки выхлопных газов основаны на известных данных по механизму реакции селективного восстановления оксидов азота в

присутствии углеводородов [1–6].

Отметим, что несмотря на многочисленные исследования каталитических систем и восстановителей различного типа, проблема к настоящему времени не решена. Одной из причин является высокое содержание кислорода в выхлопе дизельных двигателей, что значительно затрудняет процесс восстановления NO_x до азота.

Выходом может быть использование второго способа осуществления процесса, который связан с применением высокоэффективных каталитических фильтров для улавливания NO_x с последующим (по мере заполнения ловушки) кратковременным впрыскиванием топлива и восстановлением десорбирующегося NO_x на TWC-катализаторе [7–9].

Традиционно такие катализаторы включают

в себя компоненты, адсорбирующие NO_x (оксиды щелочных и щелочноземельных металлов K, Ba, Sr...), благородные металлы (как правило, Pt или Rh) и носитель с большой площадью поверхности (преимущественно, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) [10]. В последнее время опубликованы исследования катализаторов, носителями которых являются смешанные оксиды TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , CeO_2 [11, 12], гидротальциты [13]. В работе Шимизу с соавт. [12] приводятся результаты сравнительного исследования влияния носителя (MgO , Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2) на образование и скорость восстановления запасенных нитратов водородом.

Большое количество исследований проводится с целью установления детального механизма реакции накопления и восстановления NO_x [14–24]. Приводятся также результаты исследования влияния CO_2 и SO_2 на адсорбцию и восстановление NO_x [25, 26]. Нужно отметить, что основной массив данных относится к катализаторам типа Pt/Ba- Al_2O_3 .

Обычно считается, что первая стадия процесса накопления NO_x проходит через окисление NO до NO_2 на Pt-центрах. NO_2 после окисления NO запасается в виде нитритов и нитратов на оксидах щелочных или щелочноземельных металлов, или происходит спилловер от металла на оксидную фазу, или осуществляется транспорт через газовую фазу.

Обзор литературных данных показывает, что поиск новых эффективных катализаторов улавливания NO_x , также как и исследование механизма улавливания, должны быть продолжены.

В настоящей работе приводятся результаты исследования механизма адсорбции и активации NO_x на катализаторах нового класса – нанесенных гетерополисоединениях (ГПС). Отличительной особенностью ГПС является их ультрамикропористая структура со средним размером пор от 1 до 2 нм (в зависимости от состава гетерополианиона и типа катиона), формирование которой происходит при удалении кристаллизационной воды из исходной гетерополикислоты (ГПК).

Замещение атомов металла в гетерополианионах позволяет получать смешанные гетерополисоединения, содержащие атомы разных металлов. Таким путем можно довольно широко изменять окислительный потенциал и кислотность гетерополисоединений. После нанесения на носитель такого типа структуры могут активировать адсорбцию оксидов азота при низких температурах и способствовать восстановлению их углеводородами при повышенных температурах.

В качестве носителя в работе используется $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Выбор основан на том, что γ -оксид алюминия, модифицированный ионами пере-

ходных металлов, неустойчив по отношению к гидротермальной обработке и рекристаллизуется, а катионы нанесенных переходных металлов мигрируют в решетку [27]. Для высокотемпературной формы Al_2O_3 (θ) эти недостатки проявляются в значительно меньшей степени.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

Образцы гетерополисоединений (ГПС) на основе молибденфосфорной гетерополикислоты (ГПК) приготовлены методом твердофазного синтеза [28]. Для приготовления нанесенных образцов в качестве носителя использовали оксиды алюминия, церия и циркония.

Нанесенные образцы готовили методом пропитки носителя растворами соответствующих ГПК или ГПС в количестве 1, 5, 10 и 25% от веса носителя с последующим высушиванием при 120°C в течение 3 ч и ступенчатым прокаливанием при 150, 180, 200, 220 и 250°C в течение 30–40 мин при каждой температуре. Образцы затем тщательно растирали и дополнительно прокаливали при 350°C в течение 1.5–2 ч.

Для получения $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ промышленный γ -оксид алюминия с поверхностью $217\text{ м}^2/\text{г}$ прокаливали на воздухе при 300°C в течение 1 ч, затем при 800, 900 и 1100°C по 3 ч при каждой температуре. Удельная поверхность полученного $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ составила $116\text{ м}^2/\text{г}$.

ИК-спектроскопия *in situ*

ИК-спектры пропускания и диффузионного отражения были получены с использованием спектрометра «Spectrum RX I FT-IR System» фирмы Perkin Elmer при разрешающей способности 4 см^{-1} , время одного сканирования – 4.2 с. Использование оригинальных кварцевых ИК-кювет-реакторов со спектроскопическими окнами из ZnS позволяло проводить съемку ИК-спектров *in situ* при повышенных температурах (до 500°C) [29].

Для съемки ИК-спектров в режиме пропускания образцы прессовали в таблетки при $P = 5000\text{ кг/см}^2$. Масса использовавшихся таблеток катализаторов составляла 20–70 мг.

Исследование структуры и свойств поверхностных комплексов, образующихся в процессе запасаения NO_x , проводили в режиме термопрограммированной десорбции (ТПД). Перед началом испытаний образец подвергался стандартной термообработке непосредственно в ИК-кювете-реакторе в токе N_2 при 350°C в течение 30 мин. После охлаждения образца до комнатной температуры проводилась адсорбция NO_x из смеси 1000 ppm NO в N_2 (в азоте в качестве примеси содержится примерно 0.1% O_2), продувка инертным газом для удаления слабосвязанных форм, линейный нагрев в

потоке N_2 до $350^\circ C$. На каждом этапе проводилась регистрация ИК-спектров. В процессе ТПД NO_x съемка ИК-спектров велась непрерывно, время записи одного спектра составляло 4 мин (60 сканирований).

Температуру реакции регулировали с помощью программируемого терморегулятора МИНИТЕРМ-300.31, при этом отклонения температуры от заданного значения были менее $5^\circ C$. Анализ газов до и после реактора осуществляли с помощью хемилюминесцентного NO/NO_x -анализатора Beckman-951A.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Адсорбция NO_x на массивных гетерополисиодинениях.

Опыты проводились на образцах исходной кислоты ($H_3PMo_{12}O_{40}$) и солей этой кислоты следующего состава: $K_{0.5}PMo_{11}Sb_{0.5}W_{0.5}O_x$, $K_{0.5}Nb_{0.025}PMo_{11}Sb_{0.5}W_{0.5}O_x$, $K_{0.5}Nb_1PMo_{11}Sb_{0.5}W_{0.5}O_x$, $KCu_{0.25}PMo_{10}SbWO_x$, $KCu_{0.25}PMo_{10}VWO_x$.

На рис. 1 представлены ИК-спектры после адсорбции NO_x при комнатной температуре на некоторых из этих образцов.

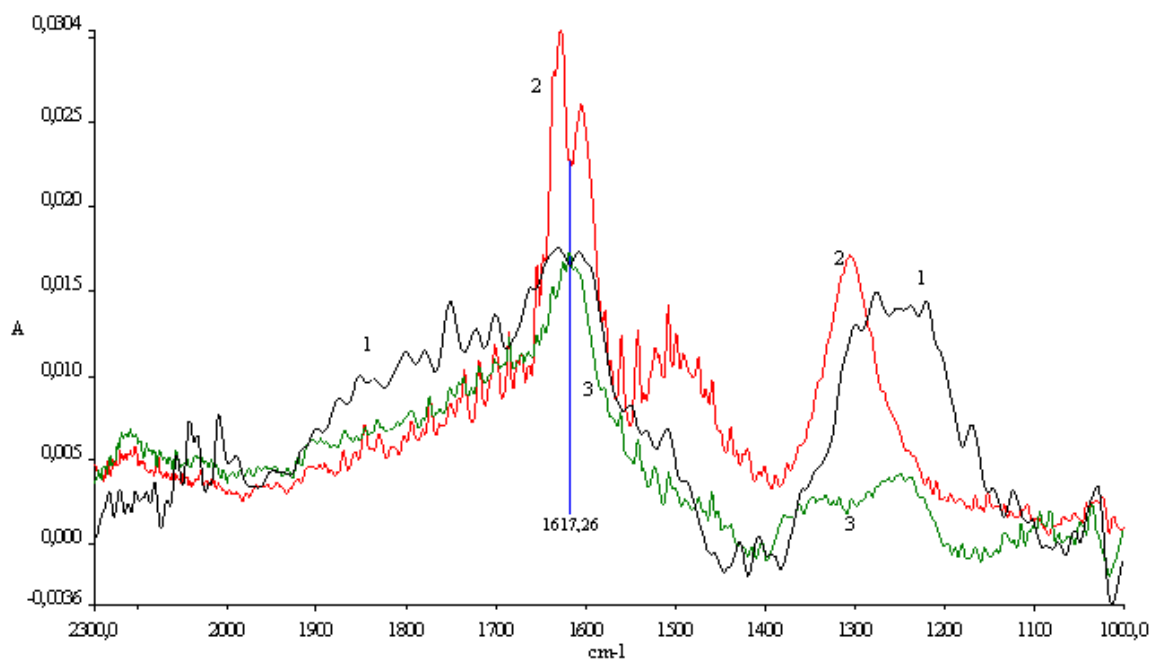


Рис. 1. ИК-спектры, полученные после адсорбции NO_x при комнатной температуре на гетерополисиодинениях разного состава: 1 – $K_{0.5}Cu_{0.25}PMo_{10}SbWO_x$; 2 – $K_{0.5}PMo_{11}Sb_{0.5}W_{0.5}O_x$; 3 – $K_{0.5}PMo_{11}Sb_{0.5}W_{0.5}Nb_{0.025}O_x$

Видно, что на массивных гетерополисиодинениях адсорбция NO_x практически не происходит. Вместе с тем, практически для всех образцов в спектрах заметно поглощение в виде дублета в области 1618 см^{-1} . Это поглощение характеризует вращательно-колебательный контур молекулы NO_2 , возможно, слабо связанной с поверхностью. Другими словами, массивные гетерополисиодинения способны окислять NO до NO_2 при комнатной температуре.

Адсорбция NO_x на гетерополисиодинениях, нанесенных на $\theta-Al_2O_3$

Взаимодействие NO_x с поверхностью носителя

На рис. 2 приведены спектры после адсорбции NO_x на $\theta-Al_2O_3$ и дальнейшего нагрева в потоке азота. На этом и последующих рисунках спектры являются разностью спектра после адсорбции NO_x и спектра самого образца при той же температуре.

При комнатной температуре (спектр 1) в спектре наблюдается интенсивное поглощение

при $1317, 1410\text{ см}^{-1}$, принадлежащее колебаниям ν_1 и ν_3 в бидентатном, и поглощение при 1500 см^{-1} , принадлежащее колебанию ν_3 в линейном нитритных комплексах, соответственно [11, 30]. С повышением температуры интенсивность этих полос поглощения (п.п.) быстро падает. Это падение сопровождается ростом п.п. (ν_3) нитратных комплексов при $1617, 1590$ и 1566 см^{-1} в мостиковой, бидентатной и монодентатной формах, соответственно [30]. Изменение интенсивности указанных п.п. при повышении температуры представлено на рис. 3.

Видно, что уменьшение интенсивности п.п. нитритных комплексов сопровождается ростом интенсивности п.п. нитратных комплексов. Поскольку повышение температуры происходит в отсутствие NO_x в газовой фазе, такое соотношение интенсивностей означает превращение нитритных комплексов в нитратные.

П.п. нитратных комплексов расположены достаточно близко друг к другу (рис. 3), поэтому определить количество каждой формы комплексов трудно. В результате для оценки концентрации нитратных комплексов на по-

верхности в работе используется суммарная площадь (Å см^{-1}) п.п. нитратных комплексов в области высокочастотной составляющей колебания ν_3 .

Влияние концентрации нанесенного гетерополисиоединения на адсорбцию NO_x

На этом этапе изучали влияние на адсорбцию NO_x количества нанесенной на $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ГПК. Опыты проводились на образцах,

содержащих 1, 5, 10, 70% $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. На рис. 4 и 5 приведены ИК-спектры, полученные в этих опытах при разных температурах. Следует отметить, что спектр поверхностных комплексов на нанесенных образцах практически совпадает со спектром, полученным для носителя (рис. 3). Это означает, что на нанесенных образцах поверхностные комплексы локализованы на фазе носителя, а не на нанесенном гетерополисиоединении.

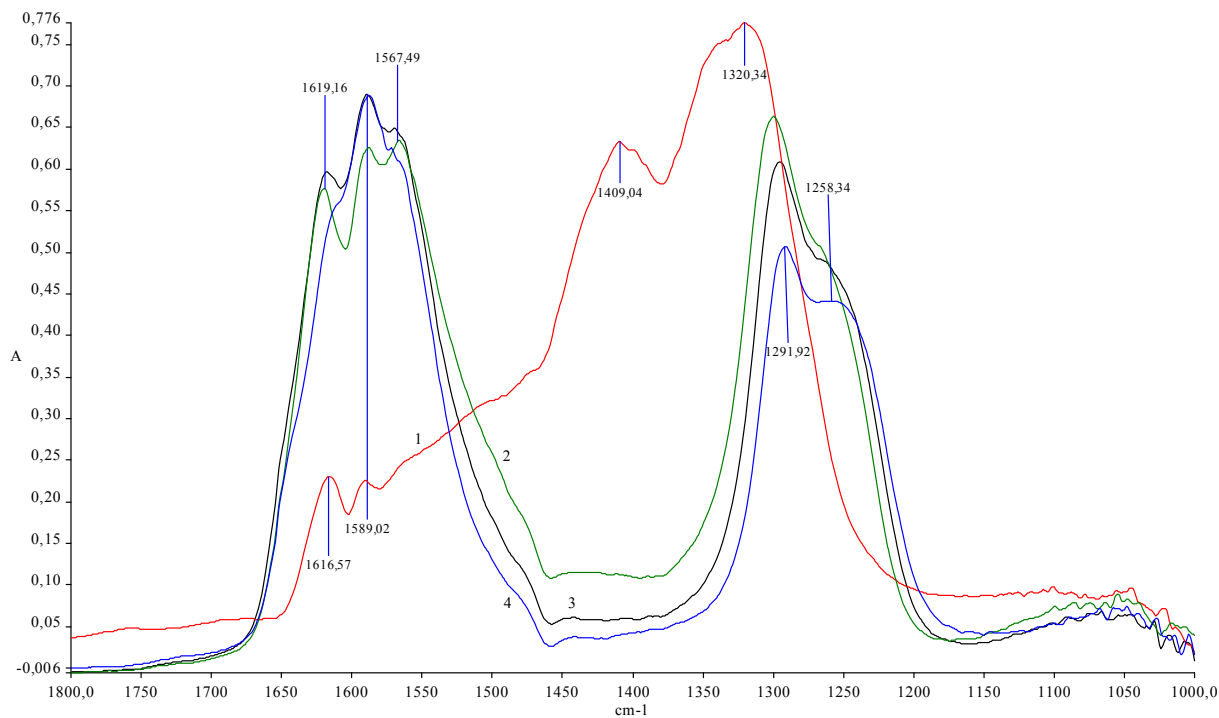


Рис. 2. ИК-спектры после адсорбции NO_x на $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ при комнатной температуре (1) и последующем нагреве в потоке азота до 150 (2), 210 (3) и 280°C (4).

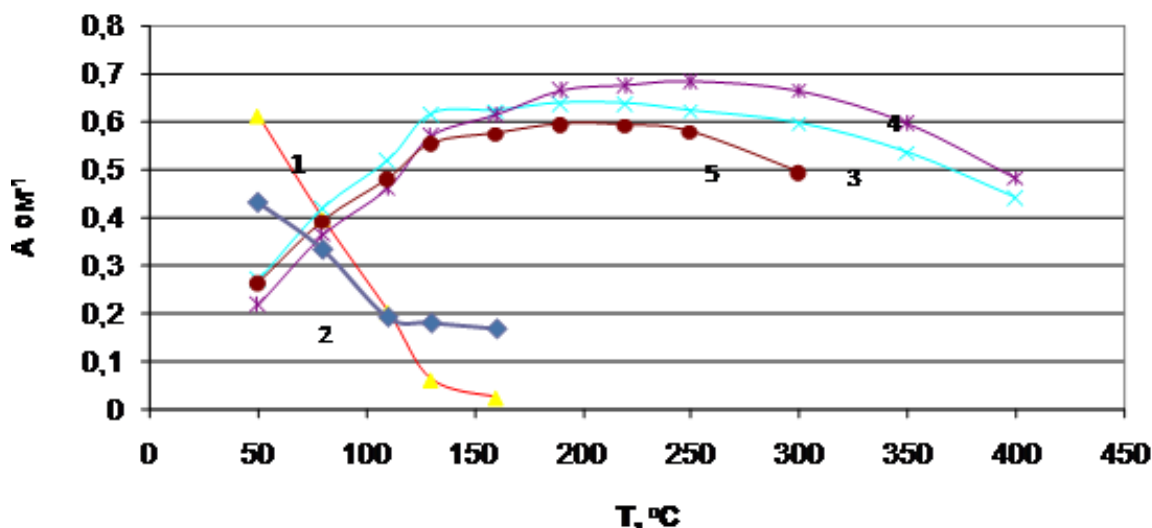


Рис. 3. Зависимость интенсивности полос поглощения нитритных (1 – 1410 см^{-1} ; 2 – 1500 см^{-1}) и нитратных (3 – 1566 см^{-1} ; 4 – 1590 см^{-1} ; 5 – 1620 см^{-1}) комплексов (в спектрах после адсорбции NO_x на $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$) от температуры.

Видно, что нанесение ГПК в небольшой концентрации (1%) приводит к значительному увеличению количества адсорбированного в

виде нитрит-нитратных комплексов (1200-1700 см^{-1}) NO_x (рис. 4). Увеличение происходит, очевидно, за счет слабосвязанных поверх-

ностных форм, поскольку при повышенных температурах (рис. 5) количество нитратных комплексов на $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и 1% ГПК/ $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ практически одинаково. Увеличение кон-

центрации нанесенной ГПК приводит к падению количества адсорбированного NO_x (рис. 4, 5), по-видимому, за счет блокирования поверхности носителя.

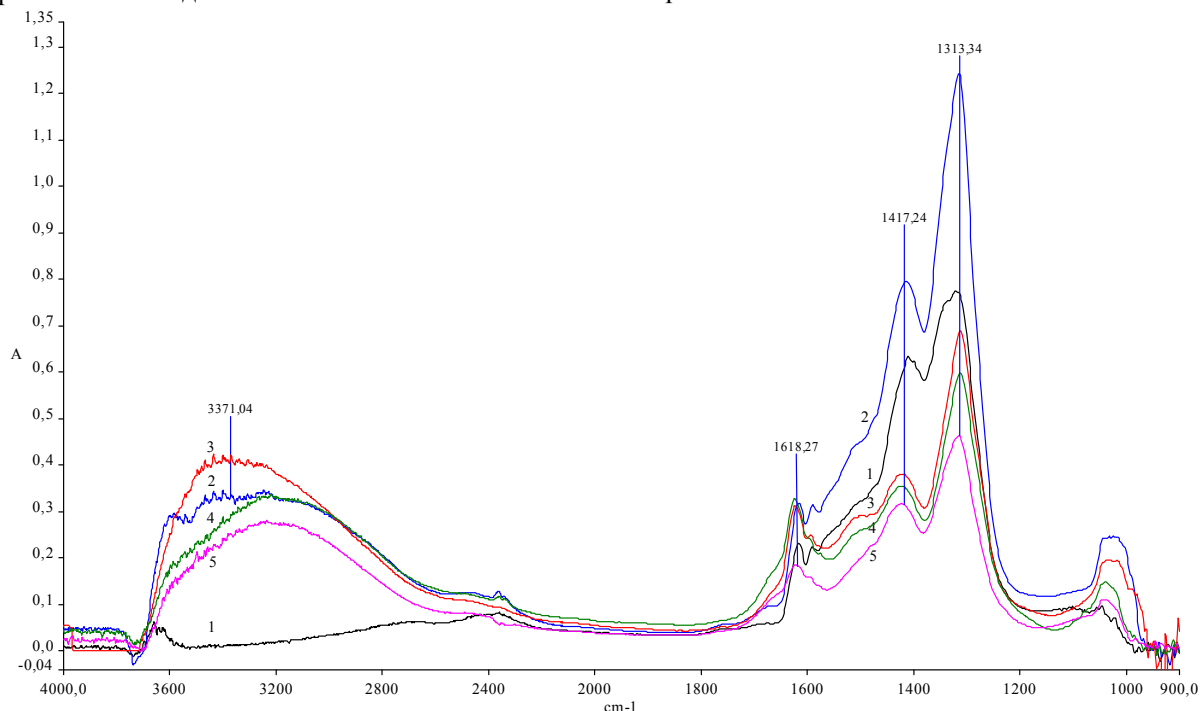


Рис. 4. ИК-спектры после адсорбции NO_x при комнатной температуре на нанесенной в разном количестве на $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ГПК $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$: 1 – 0%; 2 – 1%; 3 – 5%; 4 – 10%; 5 – 70%.

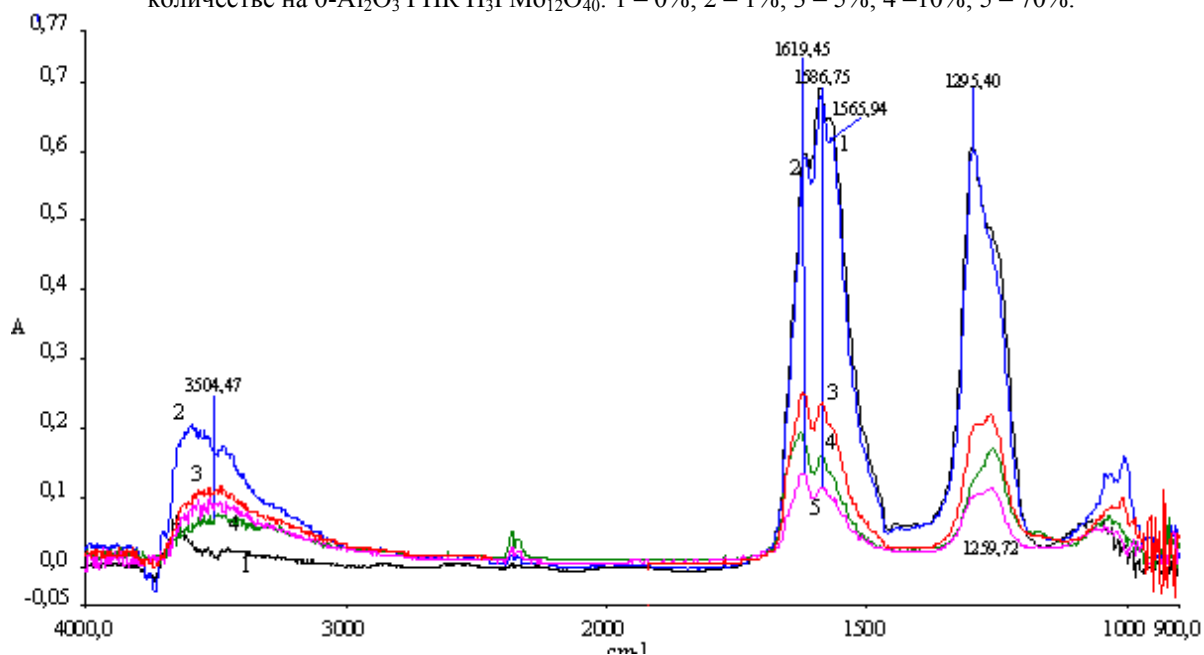


Рис. 5. ИК-спектры после адсорбции NO_x при комнатной температуре и последующего нагрева в потоке азота до 150°C на нанесенной в разном количестве на $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ГПК $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$: 1 – 0%; 2 – 1%; 3 – 5%; 4 – 10%; 5 – 70%.

Влияние состава нанесенного гетерополисиодинения на адсорбцию NO_x

Исследование адсорбции NO_x на образцах, содержащих 1% ГПК разного состава, показало, что существует возможность изменения прочности связи нитратных комплексов с поверхностью. Изменение количества нитратных комплексов (суммарная площадь п.п. нитратных комплексов в области высокочастотной составляющей колебания ν_3) на поверхности на-

несенной ГПК, содержащей разное количество ванадия, в интервале температур до 280°C приведено в табл. 1.

Данные таблицы показывают, что при температуре, не превышающей 150°C , введение ванадия в состав ГПК приводит к увеличению количества нитрит-нитратных комплексов. При повышенных температурах количество нит-

ратных комплексов на нанесенных гетерополисоєдинєниях несколько меньше, чем на носителе. Это означает, что на нанесенных

гетерополисоєдинєниях прочность связи нитратных комплексов несколько ниже, чем на носителе.

Таблица 1. Суммарная площадь п.п. нитратных комплексов при разных температурах.

Катализатор	Температура, °C			
	30	150	210	280
$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	2.8	67.44	73.14	66.27
1% $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	4.33	68.26	68.48	56.63
1% $\text{H}_n\text{PMo}_{11}\text{V}_1\text{O}_{40}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	4.22	69.2	68.53	60.97
1% $\text{H}_n\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	4.6	70.7	68.22	63.0

Сходные результаты получены и при изучении адсорбции NO_x на нанесенных гетерополисоєдинєниях разного состава

($\text{KCu}_{0.25}\text{PMo}_{10}\text{SbWO}_x$, $\text{KCu}_{0.25}\text{PMo}_{10}\text{VWO}_x$,

$\text{KCu}_{0.5}\text{PMo}_{10}\text{VWO}_x$, $\text{BaPMo}_{12}\text{O}_x$ и т.д.

в разном количестве (от 1 до 5%). На рис. 6 приведены результаты исследования на образце $\text{KCu}_{0.25}\text{PMo}_{10}\text{VWO}_x/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

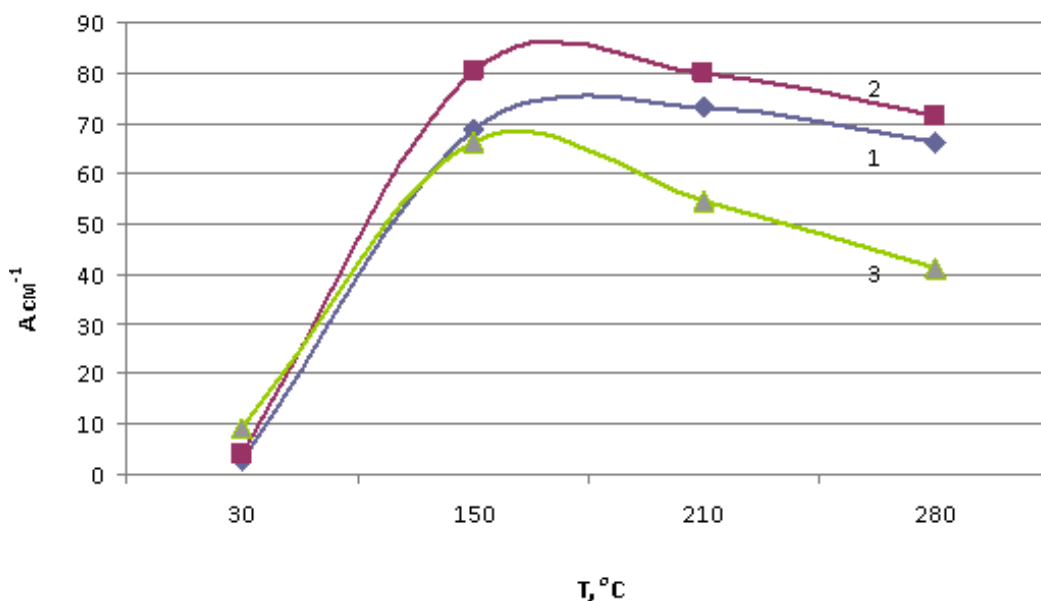


Рис. 6. Зависимость количества нитратных комплексов (суммарная площадь п.п. ν_3 нитратов) от температуры для: 1 – $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$; 2 – 1% $\text{KCu}_{0.25}\text{PMo}_{10}\text{VWO}_x/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$; 3 – 5% $\text{KCu}_{0.25}\text{PMo}_{10}\text{VWO}_x/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Видно, что в присутствии ионов Cu в составе ГПС происходит увеличение и количества нитрит-нитратных комплексов, и их прочности связи с поверхностью по сравнению с адсорбцией на $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Нужно отметить, что адсорбция NO_x на нанесенных образцах (в отличие от адсорбции на носителе (рис. 3) приводит к значительному увеличению на поверхности количества водородносвязанных гидроксильных групп (рис. 4, 5).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты проведенного исследования показывают:

- массивные гетерополисоєдинєния окисляют NO до NO_2 при комнатной температуре;
- нанесение небольшого (до 1%) количества гетерополисоєдинєния увеличивает адсорбцию NO_x по сравнению с чистым носителем;
- основными формами адсорбции являются нитритные и нитратные комплексы, которые

локализуются на носителе. С повышением температуры нитритные комплексы превращаются в нитратные;

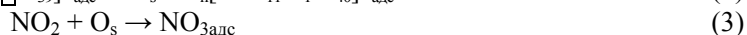
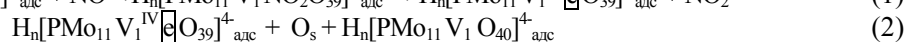
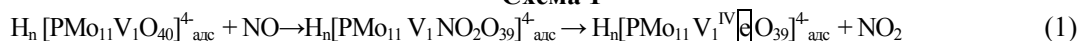
- нанесение большего (5%) количества гетерополисоєдинєния уменьшает адсорбцию NO_x по сравнению с чистым носителем за счет блокирования части поверхности носителя;

- введение ионов ванадия в состав аниона Кегина приводит к увеличению количества нитрит-нитратных комплексов, а также уменьшению их прочности связи с поверхностью по сравнению с адсорбцией на носителе. Замещение протонов в составе ГПС ионами меди приводит к увеличению прочности связи нитратов с поверхностью;

- адсорбция NO_x приводит к увеличению количества гидроксильных групп на поверхности $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Для объяснения полученных данных предлагается следующая схема взаимодействия NO с нанесенной гетерополиокислотой:

Схема 1



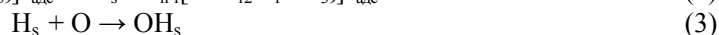
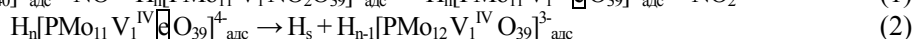
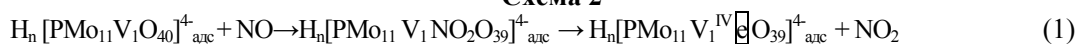
Увеличение адсорбции NO связано с окислением NO до NO₂ на гетерополисоединении. NO₂ гораздо эффективнее, чем NO, образует поверхностные нитратные комплексы.

Как следует из экспериментальных данных (рис. 5, 6), более эффективно процесс окисления NO до NO₂ протекает в присутствии гетерополисолей, в состав которых входят ионы переменной валентности, в частности, Cu²⁺. Связано

это, по-видимому, с тем, что окислительно-восстановительные свойства ионов меди способствуют стабилизации электронов, освобождающихся на стадии (1).

Для объяснения того факта, что адсорбция NO_x приводит к увеличению количества гидроксильных групп на поверхности (рис. 5, 6), можно предложить следующую схему:

Схема 2



При окислении NO до NO₂ возможно уменьшение заряда аниона Кегина (стадия 2), в результате чего количество связанных с анионом Кегина протонов уменьшается [31]. Освободившиеся протоны образуют дополнительное количество гидроксильных групп (стадия 3 схемы 2). Это обстоятельство и объясняет увеличение количества водородно-связанных гидроксильных групп после адсорбции NO_x на образцах нанесенной на θ-Al₂O₃ ГПК (рис. 2, 3, 5, 6). По-видимому, такой маршрут взаимодействия NO с образцом связан с деструкцией нанесенной гетерополиокислоты. Косвенным подтверждением деструкции части нанесенного гетерополисоединения является изменение прочности связи поверхностных нитратов, локализованных на носителе, в присутствии в составе образца небольшого количества (1%) активного вещества. Распавшаяся часть гетерополисоединения модифицирует носитель, меняя свойства поверхностного кислорода и, как следствие, прочность связи нитратных комплексов с поверхностью.

Нанесение ГПК и ГПС в количестве большем, чем 1%, значительно уменьшает адсорбцию NO_x. Этот факт иллюстрируют данные, приведенные на рис. 4-6. На рис. 4, 5 представлены ИК-спектры нитрит-нитратных комплексов, а на рис. 6 – зависимости количества нитратных комплексов (суммарная площадь п.п. ν₃ нитратов) при разных температурах на нанесенных образцах, содержащих разное количество ГПС и ГПК. Возможной причиной может быть уменьшение поверхности носителя, на которой нитратные и нитритные комплексы могут локализоваться.

Интересно отметить, что сам процесс

нанесения ГПК и ГПС на носитель сопровождается значительным увеличением (рис. 5, 6) количества водородно-связанных гидроксильных групп (3000-3700 см⁻¹).

В соответствии с литературными данными [32–36], полученными с помощью ЯМР-, ИК-спектроскопии, а также на основе измерения проводимости, в составе ГПК H₃PMo₁₂O₄₀ присутствуют протоны двух типов. Протоны одного типа – делокализованные гидратированные – обладают высокой подвижностью, другого типа – негидратированные – менее подвижны. Протоны этого типа связаны непосредственно с анионами Кегина.

При нанесении ГПК на носитель подвижные гидратированные протоны локализуются на поверхности носителя. После термической обработки (дегидратации) протоны могут образовывать гидроксильные связи с поверхностным кислородом. Возможен также захват протонов катионными вакансиями поверхности [37, 38]. В результате, в процессе нанесения ГПС образуется достаточно большое количество гидроксильных групп разного типа.

Таким образом, исследование адсорбции NO_x на поверхности нанесенных гетерополисоединений показало, что, изменяя количество и состав наносимого гетерополисоединения, можно регулировать количество адсорбированных молекул и их прочность связи с поверхностью. Количество адсорбированных молекул связано с эффективностью протекания реакции окисления NO до NO₂, а прочность связи – с модификацией поверхности носителя за счет деструкции части нанесенного гетерополисоединения.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Russian developments in the field of new catalysts and processes of selective reduction of nitrogen oxides by hydrocarbons in oxygen excess / V. A. Sadykov, V. V. Lunin, A. Ya. Rozovskii, V. A.

Matyshak, J. Ross // Green Chemistry. – 2005. – Vol. 12, № 1. – P. 45–68.

2. *In situ* FTIR study of the formation and consumption routes of nitroorganic complex-intermediates in selective catalytic reduction of nitrogen oxides by propene over zirconia-based catalysts / V. A. Matyshak, V. A. Sadykov, K. A. Chernyshov, J. Ross // Catalysis Today. – 2009. – Vol. 145, № 1-2. – P. 152–162.

3. A study of the mechanism for NO_x reduction with ethanol on alumina supported silver / M. Li [et al.] // J. Catalysis. – 2006. – Vol. 238, № 1. – P. 100–110.

4. Investigation of NO adsorption and NO/O₂ Co-adsorption on NO_x-storage-components by DRIFT-spectroscopy / S. Philipp [et al.] // Topics in Catalysis. – 2004. – Vol. 30, № 1. – P. 235–238.

5. Maunula, T. Reaction mechanism and kinetics of NO_x reduction by methane on IN/ZSM-5 under lean conditions / T. Maunula, J. Ahola, H. Hamada // Appl. Catalysis B: Environmental. – 2006. – Vol. 64, № 1-2. – P. 13–24.

6. NO_x storage on barium-containing three-way catalyst in the presence of CO₂ / F. Rodrigues [et al.] // Catalysis Lett. – 2001. – Vol. 72, № 1-2. – P. 59–64.

7. NO_x storage reduction over Pt-Ba/Al₂O₃ catalyst / P. Forzatti [et al.] // J. Catalysis. – 2001. – Vol. 204, № 1. – P. 175–191.

8. NO_x release from a noble metal/BaO catalyst: Dependence on gas composition / A. Amberntsson [et al.] // Appl. Catalysis B: Environmental. – 2001. – Vol. 31, № 1. – P. 27–38.

9. The new concept 3-way catalysts for automotive lean-burn engine: NO_x storage and reduction catalyst / N. Takahashi [et al.] // Catalysis Today. – 1996. – Vol. 27, № 63. – P. 25–32.

10. Operant FTIR study of NO_x storage over a Pt/K/Mn/Al₂O₃-CeO₂ catalyst / T. Lesage [et al.] // Appl. Catalysis B: Environmental. – 2007. – Vol. 72, № 1-2. – P. 166–177.

11. *In situ* drifts investigation on the NO_x storage mechanisms over Pt/K/TiO₂-ZrO₂ catalyst / Y. Liu [et al.] // Catalysis Commun. – 2008. – Vol. 10, № 2. – P. 173–177.

12. Effect of supports on formation and reduction rate of stored nitrates on NSR catalysts as investigated by *in situ* FT/IR / K.-I. Shimizu [et al.] // Catalysis Today. – 2008. – Vol. 139, № 1-2. – P. 24–28.

13. FT-IR investigation of NO_x storage properties of Pt-Mg(Al)O and Pt/Cu-Mg(Al)O catalysts obtained from hydrocalcite compounds / S. Morandi [et al.] // Microporous and Mesoporous Materials. – 2008. – Vol. 107, № 1-2. – P. 31–38.

14. NO_x storage in Al-containing catalysts / E. Fridell [et al.] // Studies in Surface Science and Catalysis. – 1998. – Vol. 116, № 1. – P. 537–544.

15. NO_x storage in barium-containing catalysts / E. Fridell [et al.] // J. Catalysis. – 1996. – Vol. 183, № 1. – P. 196–209.

16. Coronado, J. M. FTIR study of the interaction of NO₂ and propene with Pt/BaCl₂/SiO₂ / J. M. Coronado, J. A. Anderson, J. Mol // J. Mol. Catalysis. A: Chemical. – 1999. – Vol. 138, № 1. – P. 83–96.

17. Mahzoul, H. Experimental and mechanistic study of NO_x adsorption over NO_x trap catalysts / H. Mahzoul, J. F. Brilhac, P. Gilot // Appl. Catalysis. B: Environmental. – 1999. – Vol. 20, № 1-2. – P. 47–55.

18. Influence of CO₂ on storage and release of NO_x on barium-containing catalyst / S. Balcon [et al.] // Catalysis Lett. – 1999. – Vol. 60, № 1-2. – P. 39–43.

19. The mechanism for NO_x storage / E. Fridell [et al.] // Catalysis Lett. – 2000. – Vol. 66, № 1-2. – P. 71–74.

20. Pt-Ba/alumina NO_x storage-reduction catalysts / M. Piacentini [et al.] // Topics in Catalysis. – 2004. – Vol. 30–31, № 1. – P. 71–82.

21. NO_x adsorption study over Pt-Ba/alumina catalysts: FT-IR and reactivity study / I. Nova [et al.] // Topics in Catalysis. – 2004. – Vol. 30–31, № 1. – P. 181–189.

22. Nova, I. Mechanistic aspects of the reduction of stored NO_x over Pt-Ba/Al₂O₃ lean NO_x trap systems / I. Nova, L. Lietti, P. Forzatti // Catalysis Today. – 2008. – Vol. 136, № 1-2. – P. 128–135.

23. NO_x storage and reduction over Pt based catalysts with hydrogen as the reducing agent. Influence of H₂O and CO₂ / A. Lindholm [et al.] // Appl. Catalysis. B: Environmental. – 2007. – Vol. 75, № 1-2. – P. 78–87.

24. Reactor and *in situ* FTIR studies of Pt/BaO/Al₂O₃ and Pd/BaO/Al₂O₃ NO_x storage and reduction (NSR) catalysts / Y. Su [et al.] // Appl. Catalysis. B: Environmental. – 2007. – Vol. 71, № 3-4. – P. 207–215.

25. *In situ* FTIR study of SO₂ interaction with Pt/BaCO₃/Al₂O₃ NO_x storage catalysts under lean and rich conditions / H. Abdulhamid [et al.] // J. Catalysis. – 2006. – Vol. 241, № 1. – P. 200–210.

26. NO_x adsorption study over Pt-Ba/alumina catalysts: FT-IR and pulse experiments / F. Frola [et al.] // Catalysis Today. – 2007. – Vol. 126, № 1. – P. 81–89.

27. Microstructural and spectroscopic investigations of the supported copperalumina oxide system: Nature of aging in oxidizing reaction media / S. F. Tikhov [et al.] // J. Catalysis. – 1992. – Vol. 134, № 2. – P. 506–524.

28. Староверова, И. Н. / И. Н. Староверова, М. Ю. Кутырев, Л. Г. Хвтисиашвили // Кинетика и катализ. – 1986. – Т. 27, № 3. – С. 691–700.

29. Matyshak, V. A. *In situ* IR spectroscopy of intermediates in heterogeneous oxidative catalysis / V. A. Matyshak, O. V. Krylov // Catalysis Today. – 1995. – Vol. 25, № 1. – P. 1–87.

30. Davydov, A. A. Infrared spectroscopy of adsorbed species on the surface of transition metal oxides / A. A. Davydov / Chichester. – 1984. – Vol. 1, № 1. – P. 148–170.
31. Acid-base properties of $H_3+nPVnMo_{12}-nO_{40}$ heteropolyacids, pure and supported on $K_3PMo_{12}O_{40}$ / E. M. Servicka [et al.] // Appl. Catalysis. – 1991. – Vol. 73, № 2. – P. 153–163.
32. Cant, N. W. The storage of nitrogen oxides on alumina-supported barium oxide / N. W. Cant, M. J. Patterson // Catalysis Today. – 2002. – Vol. 73, № 3-4. – P. 271–278.
33. Storage of NO_2 on BaO/TiO_2 and the influence of NO / J. Despres [et al.] // Appl. Catalysis. B: Environmental. – 2003. – Vol. 43, № 4. – P. 389–395.
34. On the activation of Pt/Al_2O_3 catalysts in HC-SCR by sintering: Determination of redox-active sites using Multitrack / A. R. Vaccaro [et al.] // Appl. Catalysis. B: Environmental. – 2003. – Vol. 46, № 4. – P. 687–702.
35. FTIR analysis of storage behavior and sulfur tolerance in barium-based NO_x storage and reduction (NSR) catalysts / P. T. Fanson [et al.] // Appl. Catalysis. B: Environmental. – 2003. – Vol. 46, № 2. – P. 393–413.
36. Su, Y. *In situ* FTIR studies of the mechanism of NO_x storage and reduction on $Pt/Ba/Al_2O_3$ catalysts / Y. Su, M. D. Amiridis // Catalysis Today. – 2004. – Vol. 96, № 1-2. – P. 31–41.
37. FTIR and reaction kinetics studies of the hydrodehalogenation of CF_2Br_2 , CH_2Br_2 , and CD_2Br_2 over a $Pd/\gamma-Al_2O_3$ catalyst / V. Yu. Borovkov [et al.] // J. Phys. Chem. B. – 2004. – Vol. 108, № 15. – P. 4811–4817.
38. Infrared spectroscopic evidence for the structural OH groups of spinel alumina modifications / A. A. Tsyganenko [et al.] // Materials Chemistry and Physics. – 1990. – Vol. 26, № 1. – P. 35–46

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ГУДРОНОВ НА ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА БИТУМОВ

А.В. Мурашкина, аспирант, Е.А. Мещерякова, магистрант,

Н.М. Лихтерова, профессор

кафедра Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива

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

e-mail: alyamurashkina@gmail.com

В работе исследовали влияние условий процесса окисления тяжелого нефтяного сырья на показатели качества и парамагнетизм окисленных битумов.
In this paper the influence of the conditions of the heavy oil raw materials oxidation process on the quality characteristics and paramagnetism of oxidized bitumen has been investigated.

Ключевые слова: окисление битумов, гудроны, пенетрация, температура размягчения.

Key words: oxidation of bitumen, tars, penetration, softening temperature.

В настоящее время существует проблема получения битума с заданными физико-механическими свойствами. Это происходит в основном из-за отсутствия единой информационной базы по подбору сырья для окисления. Оптимальные условия проведения процесса и режим процесса в каждом отдельном случае устанавливаются эмпирически, исходя из особенностей устройства окислительного аппарата и технологической схемы процесса.

Качество окисляемых битумов зависит в основном от свойств используемых для их получения гудронов [1, 2]. Свойства битума закладываются при протекании необратимого фазового перехода, сопровождающегося изменением химического состава и агрегатного состояния жидкой фазы.

Окисление различных компонентов битума происходит по разным маршрутам. В ходе процесса окисления компонентов гудрона протекает целый ряд параллельно-последовательных реакций: окислительное дегидрирование нафтеновых и ароматических углеводородов; реакции деалкилирования полициклических ареновых углеводородов, смол, асфальтенов; реакции присоединения кислорода к циклическим структурам с образованием асфальтогенных кислот и эфиров; реакции окислительной поликонденсации; реакции уплотнения интермедиатов [3, 4]. В соответствии с данными работ [1-5] основной реакцией является реакция дегидрирования с образованием воды и соединений с протононасыщенными связями, которые далее подвергаются окислению. В условиях проведения процесса (температура 230-270°C и расход воздуха 1.7-3.5 дм³/мин) наиболее устойчивы к химическим превращениям парафиновые углеводороды нормального строения [3, 4]. Смолы занимают промежуточное место, обычно их концентрация мало меняется с увеличением времени окисления, так как в результате их химических превращений под

действием температуры и окислителя образуются асфальтены. Продукты окисления нафтеновых и ареновых углеводородов превращаются в смолы. Асфальтены являются основными продуктами процесса. Они образуются за счет реакций окислительной конденсации и полимеризации продуктов окисления аренов и смол. Образование карбенов и карбоидов в ходе окисления гудронов нежелательно.

Процесс окисления гудронов в битумы является гетерогенным. Его эффективность зависит не только от состава сырья, но и от условий проведения процесса. Процесс получения битума условно можно разделить на две стадии: окисление масел в смолы и уплотнение смол в асфальтены. На скорость второй стадии влияет только температура [6, 7]. Повышение температуры реакции сопровождается простом температуры размягчения битума в единицу времени за счет увеличения скорости реакций уплотнения при одновременном испарении низкокипящих продуктов реакции [6, 7].

На глубину окисления компонентов битума существенное влияние оказывает также продолжительность окисления. Так, например, в зависимости от вязкости исходного сырья для выработки тугоплавких строительных и кровельных битумов, характеризующихся высокой температурой размягчения 80-120°C в среднем требуется 10-18 часов окисления сырья, а для получения дорожных – 4-8 часов [5-8].

Окисление гудронов протекает с выделением значительного количества тепла. Тепловой эффект реакции равен 8.4 кДж/кг при повышении температуры размягчения по КиШ окисляемого материала на 1°C [9, 10]. Регулирование температуры в реакторе осуществляют изменяя соотношение жидкой и газовой фазы, степень диспергирования и распределения по сечению окислительной колонны газовых пузырьков.

Давление в реакторе положительно влияет на глубину превращения и качество получа-

емого битума [11]. Повышение давления с 0.1 МПа до 0.6 МПа в окислительной колонне позволяет получать битумы с температурой размягчения по КиШ 95°C и пенетрацией 80 0.1 мм, а при давлении 0.1 МПа получается битум той же пенетрации с температурой размягчения по КиШ 67°C. Это связано с повышением скорости диффузии кислорода к компонентам гудрона [11]. Очень высокое давление в системе отрицательно сказывается на взрывобезопасности процесса. Обычно исследования влияния параметров процесса на качество получаемых продуктов проводят на лабораторных или пилотных установках малой мощности. В работе [12] приведен сопоставительный анализ результатов окисления гудронов в лабораторных и промышленных условиях. Показано, что окисление гудронов в лабораторных условиях характеризуется более высокими выходами газообразных и низкокипящих продуктов. Химизм протекающих реакций не меняется.

Таким образом, обобщение данных научно-технической литературы выявило отсутствие единого подхода к созданию математической модели процесса окисления гудронов. Приведенные данные являются частным случаем решения проблем качества нефтяных вяжущих. Они не позволяют прогнозировать качество целевого продукта путем варьирования условий процесса и состава исходного сырья.

Целью данной работы являлось исследование влияния параметров процесса окисления гудронов на основные показатели качества битумов и их состава для разработки математической модели процесса.

Для достижения указанной цели необходимо было решить следующие задачи: с применением метода планирования экспери-

мента провести исследования по влиянию температуры процесса (220-260°C), времени окисления (2-6 часов), расхода воздуха (4-10 дм³/мин·кг) на основные показатели качества битума (пенетрация, температура размягчения) и его состав (содержание свободных радикалов и ванадилпорфириновых комплексов); исследовать влияние состава исходного сырья и проверить адекватность полученной математической модели; изучить возможность интенсификации процесса окисления исходного сырья за счет использования в качестве окисляющего агента озono-воздушной смеси; определить изменение группового углеводородного и компонентного состава при окислении озono-воздушной смесью.

Исследования проводили с использованием двух типов сырья: образец 1 - гудрон глубокой вакуумной перегонки мазута (ОАО «Нижекамский НКХ») и образец 2 - частично окисленный кровельный битум марки БНК 45/190, полученный на НПЗ «Лукойл-Нижегород-нефтеоргсинтез». Физико-химические свойства сырья приведены в табл. 1.

Окисление проводили на лабораторной установке по методике, описанной в работе [13]. Лабораторная установка состояла из круглодонной трехгорлой колбы, снабженной обратным холодильником, диффузором в виде шарообразной полости с отверстиями, термометром и термоконтактным термометром, который подключали к автоматическому регулятору температуры. Регистрацию расхода воздуха осуществляли с использованием газового счетчика.

Пенетрацию и температуру размягчения определяли стандартными методами – в соответствии с ГОСТ 11501-78 [14] и ГОСТ 11506-73 [15].

Таблица 1 Физико-химические свойства исходных образцов сырья

Показатель	Образец 1	Образец 2
Глубина проникновения иглы при 25°C, 0.1 мм	85	205
Температура размягчения по КиШ, °C	44.2	40
Растворимость в толуоле, %	-	99.88
Растяжимость при 25°C, см	>100	-
Температура вспышки в открытом тигле, °C	>240	270
Изменение массы после прогрева, % отн.	соотв.	0.16
Глубина проникания иглы при 25°C после прогрева, % отн. от первон. вел.	соотв.	74
Вязкость по Брукфильду при 130°C, сПз	400	335
Массовая доля воды, %	-	отсутствие
Массовая доля парафина, %	-	1.57
Индекс пенетрации	-	0.1
Температура начала кипения, °C	>520	-

Групповой углеводородный и компонентный состав опытных образцов битума исследовали с помощью хроматографа IATROSCAN MK6 (Япония) с использованием метода тонкослойной вытеснительной хроматографии и плазменно-ионизационным детектированием хромарода.

Раствор битума в дихлорметане в количестве 1 мм³ наносили на нулевой уровень предварительно очищенного от органических загрязнений хромарода. После чего их сушили в течение 1 мин при 50-100°C. Хромароды последовательно помещали в три растворителя:

гексан, смесь 80% толуола и 20% гексана, и смесь 95% дихлорметана и 5% метана. Хромароды сушили после каждого растворителя. Затем хромароды устанавливали в хроматограф и проводили испытания.

Парамагнитные свойства образцов определяли методом электронного парамагнитного резонанса в соответствии с методикой, при-

веденной в [16, 17].

Опыты проводили в соответствии с планом эксперимента. Образцы битумов испытывали по показателям качества: пенетрации при 25°C, температуры размягчения. Кроме того, методом ЭПР в них определяли содержание ванадилпорфириновых комплексов и свободных радикалов (табл. 2).

Таблица 2 Влияние параметров процесса окисления на свойства битумов

Время окисления, ч	Темп-ра окисления, °C	Удельный расход воздуха, дм ³ /мин·кг	Пенетрация при 25°C, 0.1 мм	Температура размягчения, КиШ, °C	Содержание ванадилпорфириновых комплексов, N°10 ⁻¹⁷ спин/г	Содержание свободных радикалов, N°10 ⁻¹⁶ спин/г
-	-	-	85	41	11.07	4.26
2	200	4	21	50	5.13	5.54
2	200	10	44.4	42	11.90	5.48
2	260	4	37	45	11.62	6.39
2	260	10	36.7	45	8.39	4.42
4	230	7	29	47	9.38	4.65
6	200	4	36.5	44	11.01	5.60
6	200	10	25.2	50	8.40	4.21
6	260	4	20.9	52	11.13	6.50
6	260	10	8	69	10.36	7.82

Представленные в табл.2 данные подвергли математической обработке в соответствии с планом эксперимента и получили следующие

уравнения регрессии для показателей качества и состава опытных образцов битумов:

$$\text{для пенетрации при } 25^{\circ}\text{C: } y_1 = 28.8 - 6.0x_1 - 7.0x_2 - 6.0x_3$$

$$\text{для пенетрации при } 0^{\circ}\text{C: } y_2 = 8.5 - 1.3x_1 - 1.3x_2$$

для температуры размягчения:

$$y_3 = 49.6 + 3.9x_1 + 4.4x_2 + 4.1x_3 + 1.6x_1x_2 + 1.9x_1x_3 + 2.4x_2x_3$$

для содержания ванадилпорфириновых комплексов:

$$y_4 = 9.64 + 0.46x_2 + 0.35x_3 - 0.74x_1x_2 - 0.63x_1x_3 + 1.08x_1x_2x_3$$

для содержания свободных радикалов:

$$y_5 = 5.45 - 0.19x_1 + 0.39x_2 + 0.21x_3 + 0.18x_1x_3 + 0.43x_2x_3 + 0.42x_1x_2x_3$$

где y_1 – пенетрация при 25°C, 0,1 мм, y_2 – пенетрация при 0°C, 0.1 мм, y_3 – температура размягчения по КиШ, °C, y_4 – содержание ванадилпорфириновых комплексов, y_5 – содержание свободных радикалов, x_1 – удельный расход воздуха, дм³/мин·кг, x_2 – температура процесса, °C, x_3 – продолжительность процесса, ч.

Отрицательные коэффициенты при аргументах в уравнении регрессии для пенетрации при 25 и 0°C, свидетельствуют о том, что повышение температуры окисления, расхода воздуха, времени окисления уменьшают пенетрацию. В случае температуры размягчения увеличение этих параметров приводит к ее повышению. К увеличению содержания ванадилпорфириновых комплексов и свободных радикалов приводят повышение температуры и времени процесса, а также снижение расхода воздуха.

Анализ полученных уравнений показывает, что на основании плана эксперимента и результатов исследования невозможно построить математическую модель процесса. Это

связано с тем, что не все переменные, влияющие на качество битумов, были учтены при построении модели: влияние состава сырья, давления в системе установки, высоты жидкости в реакторе, размер газовых пузырьков. Отсутствие перемешивания в зоне реакции способствовало появлению градиента температуры в реакторе (более высокая у стенки колбы) и концентрации окислителя по объему.

Изменение содержания парамагнитных частиц в окисленных битумах в зависимости от условий процесса изучалось нами в связи с тем, что парамагнитные частицы при охлаждении битума являются центрами образования дисперсной фазы битумов. Ниже представлены результаты корреляционного анализа этих дан-

ных (табл. 2). На рис. 1 и 2 приведены результаты обработки экспериментальных данных, показывающие взаимосвязь между пенетрацией и температурой размягчения (рис. 1) и влияние содержания свободных радикалов и ванадил-порфириновых комплексов на эти показатели (рис. 2).

В результате обработки экспериментальных данных получена зависимость между температурой размягчения и пенетрацией (рис. 1), которая описывается уравнением $y = 1E + 08x^{-3.9655}$. Взаимосвязь концентрации ванадил-порфириновых комплексов и свободных радикалов с пенетрацией при 25°C и температурой размягчения установить не удалось (рис. 2 а, б, в). Коэффициенты корреляции в этих случаях не превышали значений 0.59. При обработке экспериментальных данных по влиянию содержания свободных радикалов на температуру размягчения получена зависимость, описываемая полиномом второго порядка с коэффициентом корреляции 0.88. Данные рис. 2 (г) показывают, что с ростом содержания свободных радикалов в системе температура размягчения вначале снижается, а затем начинает повышаться. В целом зависимость носит экстремальный характер с минимумом в области удельной концентрации стабильных радикалов $5-6 \cdot 10^{-17}$ спин/г.

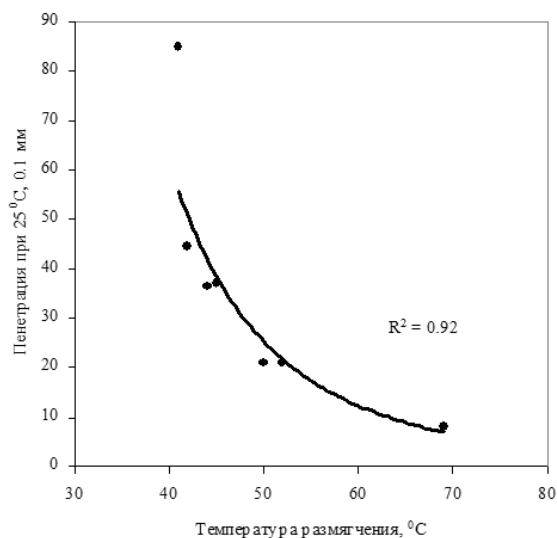


Рис. 1. Взаимосвязь глубины проникания иглы и температуры размягчения.

Среди факторов, оказывающих наибольшее влияние на качество конечного продукта, состав сырья занимает первое место [1-4]. С целью проверки этого положения были проведены опыты на сырье, отличающемся от гудрона

(обр. 1), использованного в первой серии опытов, по углеводородному и компонентному составу (табл. 3).

Данные табл. 3 показывают, что по своему углеводородному составу образцы различаются только концентрацией насыщенных углеводородов 16.8% отн. (для обр. 2) против 12.3% отн. (для обр. 1). Содержание полициклических аренов и смол в обоих образцах одинаково. Количество асфальтенов в обр. 1 на 4% больше. Окисление обр. 2 проводили в интервале температур 220-240-260°C при удельном расходе воздуха 7 дм³/мин·кг в течение 4 часов. Результаты этих исследований приведены в табл. 4. Кроме того, по полученным ранее зависимостям были рассчитаны значения пенетрации и температуры размягчения для этого вида сырья (табл. 4).

Таблица 3 Групповой углеводородный и компонентный состав сырья.

Групповой состав	Образец 1	Образец 2
Насыщенные углеводороды, % отн.	12.3	16.8
Полиароматические углеводороды, % отн.	25.0	25.1
Смолы, % отн.	43.3	42.5
Асфальтены, % отн.	19.5	15.6

Полученные результаты (табл. 4) хорошо согласуются с данными научно-технической литературы [12]. С ростом температуры отмечено снижение значений пенетрации и рост температуры размягчения. Сравнение экспериментальных данных с расчетными показало, что уравнения, полученные в ходе первой серии опытов, нельзя применить для прогнозирования показателей качества битумов. Расчетные значения пенетрации вдвое ниже экспериментальных.

Расчетные значения температуры размягчения наоборот выше экспериментальных на 5°C (табл. 4). Таким образом, зависимости, связывающие показатели качества с технологическими параметрами процесса, являются частным случаем.

На последнем этапе исследований изучали возможность интенсификации процесса окисления гудронов атомарным кислородом, образующимся при термическом (температура выше 90°C) распаде озона в озono-воздушной смеси. Озоно-воздушную смесь получали по методике, описанной в работе [18]. Опыты проводили при температуре 220-240-260°C в течение 4 часов и удельном расходе озono-воздушной смеси 7 дм³/мин·кг. Результаты исследований приведены в табл. 5.

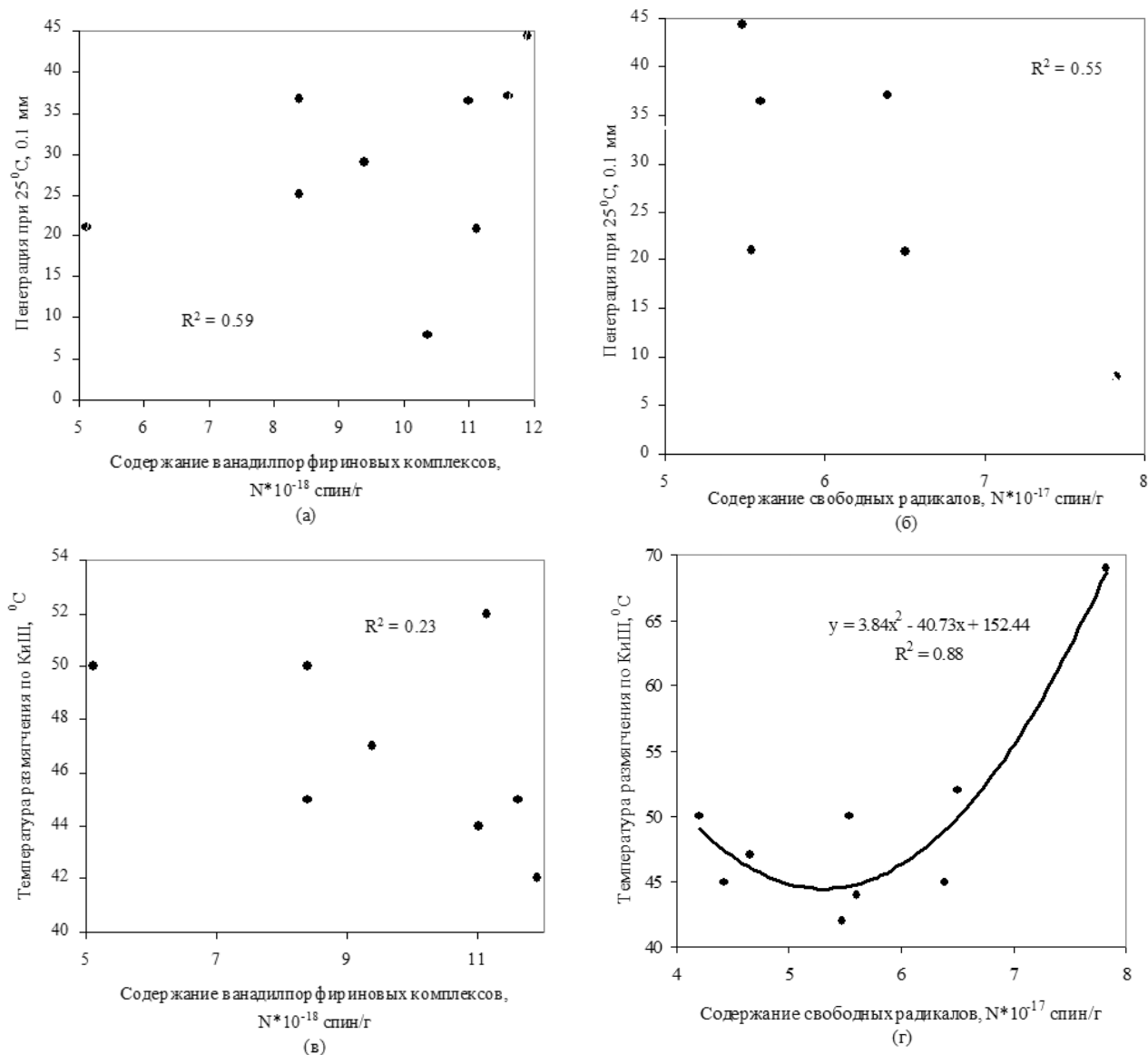


Рис. 2. Взаимосвязь пенетрации при 25°C и температуры размягчения по КиШ с содержанием ванадилпорфириновых комплексов (а, в), при изменении содержания свободных радикалов (б, г).

Сопоставление данных табл. 4 и 5 показало, что использование в качестве окисляющего агента озono-воздушной смеси действительно способствует интенсификации процесса окисления компонентов исходного сырья. При этом пенетрация при 25°C в зависимости от температуры процесса снижается на 50-65% отн.; пенетрация при 0°C – на 26.7-47.4% отн..

Температура размягчения с повышением температуры окисления возрастает на 25-43% отн.

Полученные в результате окисления образцы битумов были исследованы на хроматографе IATROSCAN с целью изучения одновременного влияния температуры и активного атомарного кислорода на изменение группового углеводородного и компонентного состава (рис. 3).

Таблица 4 Влияние температуры процесса на качество битумов при окислении воздухом.

Показатели	Номер опыта						
	Исходное сырье	Факт.	1 Расчет	Факт.	2 Расчет	Факт.	3 Расчет
Условия процесса							
- температура, °C	-		220		240		260
- время, ч	-		4		4		4
- расход, $дм^3/мин \cdot кг$	-		7		7		7
Пенетрация при 25°C, *0.1мм	169	79	31	51	26	40	22
Пенетрация при 0°C, *0.1мм	37	21	8	19	8	15	7
Температура размягчения по КиШ, °C	35	43	48	45	51	49	54

Таблица 5 Влияние природы окислителя (озоно-воздушная смесь) на показатели качества битумов.

Показатели	Номер опыта			
	Исходное сырье	4	5	6
Условия процесса	-	220	240	260
- температура, °C	-			
- время, ч	-	4	4	4
- расход, дм ³ /мин·кг	-	7	7	7
Количество поглощенного озона, г/кг	-	13.3	14.7	19.8
Пенетрация при 25°C, *0,1 мм	169	40	18	21
Пенетрация при 0°C, *0,1 мм	37	14	10	11
Пенетрация при 60°C, *0,1 мм	-	-	141	154
Температура размягчения по КиШ, °C	35	60	74	75
Гибкость на брусе R25, выдерживает без трещин	-	-	-3	-5

Увеличение температуры с 220 до 240°C способствует снижению концентрации насыщенных и полиареновых углеводородов. Наибольшее превращение ареновых углеводородов отмечено при температуре 260°C. Эти данные хорошо согласуются с ростом концентрации смол в системе (рис. 3). Температура в зоне реакции в 220°C не оказывает существенного

влияния на концентрацию асфальтенов в битуме, повышение температуры до 240°C способствует росту количества асфальтенов в системе за счет частичного превращения смол. Дальнейшее повышение температуры снижает концентрации асфальтенов в системе. Это, по-видимому, связано с началом превращения асфальтенов в карбены.

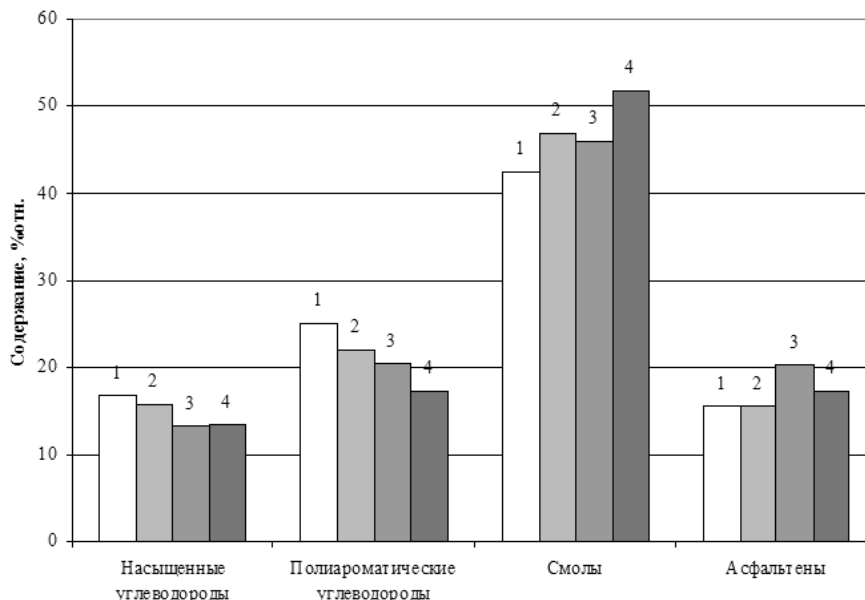


Рис. 3. Влияние природы окислителя на групповой углеводородный и компонентный состав окисленного битума: 1 – исходный образец 2; 2 – окисление озono-воздушной смесью 4 часа, 220°C, $7 \text{ дм}^3/\text{мин} \cdot \text{кг}$; 3 – окисление озono-воздушной смесью 4 часа, 240°C, $7 \text{ дм}^3/\text{мин} \cdot \text{кг}$; 4 – окисление озono-воздушной смесью 4 часа, 260°C, $7 \text{ дм}^3/\text{мин} \cdot \text{кг}$.

Сопоставительный анализ группового углеводородного и компонентного состава битумов, полученных при окислении исходного сырья (образец 2) воздухом и озono-воздушной смесью в одинаковых условиях (температура 220°C, удельный расход воздуха $7 \text{ дм}^3/\text{мин} \cdot \text{кг}$, продолжительность окисления 4 часа) (рис. 4) показал, что использование в качестве окисляющего агента озono-воздушной смеси способствует интенсивному окислению насыщенных углеводородов за счет появления в системе активного атомарного кислорода. Содержание полициклических аренов возрастает, по-видимому, за счет рекомбинации активных радикалов ароматической природы.

Содержание смол при этой температуре в битуме уменьшается по сравнению с окислением кислородом воздуха. Смолы, окисляясь, переходят в асфальтены, концентрация которых в битуме возрастает.

Обобщая результаты проведенных исследований, можно утверждать, что для получения математической модели процесса окисления следует провести многофакторный эксперимент, учитывающий влияние всех переменных на качество целевого продукта. Кроме того, необходимо применить реактор, моделирующий по своим геометрическим размерам (соотношение высоты и диаметра) промышленные реакторы. Получение высокоплавких

битумов следует проводить с использованием озono-воздушной смеси в качестве окислителя.

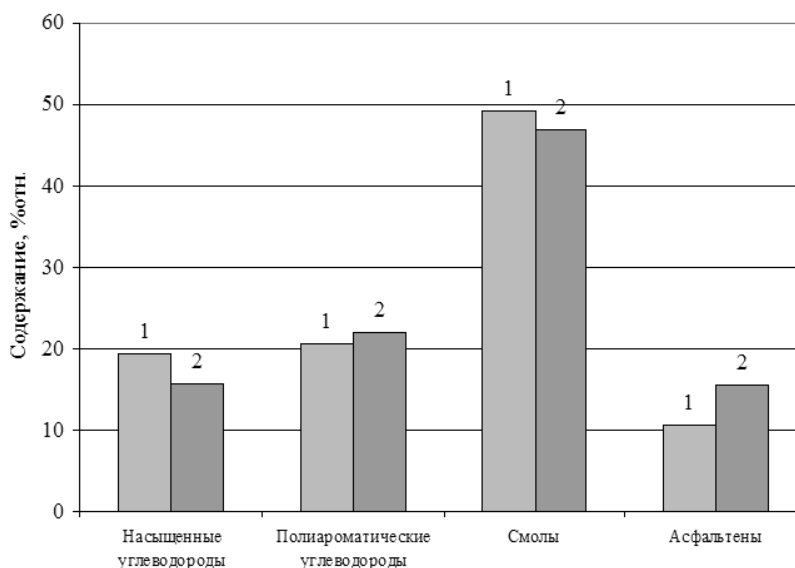


Рис. 4. Изменение углеводородного и компонентного состава битумов при окислении воздухом и озono-воздушной смесью: 1 - окисление воздухом 4 часа, 220°C, 7 дм³/мин·кг; 2 - окисление озono-воздушной смесью 4 часа, 220°C, 7 дм³/мин·кг.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Вайнбендер, В. Р. Требования к гудронам для производства дорожных битумов / В. Р. Вайнбендер, В. Т. Ливенцев // Химия и технология топлив и масел. – 2003. – № 4. – С. 45–47.
2. Белоконь, Н. Ю. Исследование влияния группового состава гудронов на качество промышленных окисленных битумов / Н. Ю. Белоконь, В. Г. Компанец, И. В. Колпаков // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2001. – № 1. – С. 19–23.
3. Виноградов, М. В. Влияние температуры и расхода воздуха на процесс окисления нефтяных битумов / М. В. Виноградов, В. А. Проскуряков // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1969. – № 4. – С. 16–19.
4. Попов, О. Г. Основные особенности химических превращений компонентов нефтяных гудронов в процессе получения окисленных битумов / О.Г. Попов, И. А. Посадов // Журн. прикладной химии. – 1981. – № 5. – С. 1123–1125.
5. Битумы. Получение и способы модификации : Уч пособие / Д. А. Розенталь, А. В. Березников, И. Н. Кудрявцева, Л. С. Таболина, В. А. Федосова. – Л. : ЛТИ им. Ленсовета, 1979. – 123 с.
6. Бодан, А.Н. Исследование свойств битумов, применяемых в дорожном строительстве / А. Н. Бодан // Труды СоюзДорНИИ. – 1970. – Вып. 46. – С. 48–54.
7. Розенталь, Д. А. Влияние физико-химических параметров и катализаторов на скорость окисления битума из нефтей ухтинского месторождения / Д. А. Розенталь, А. И. Филиппенко // Журн. прикладной химии. – 1964. – № 11-12. – С. 2550–2553.
8. Повышение термостабильности дорожных битумов / Н. М. Лихтерова [и др.] // Химия и технология топлив и масел. – 2008. – № 3. – С. 7–16.
9. Гун, Р. Б. Нефтяные битумы / Р. Б. Гун. – М. : Химия, 1973. – 429 с.
10. Апостолов, С. А. Научные основы производства битумов / С. А. Апостолов. – Л. : Изд-во ЛГУ, 1988. – 168 с.
11. Эфа, А. К. Некоторые причины старения асфальтобетона и способы их устранения / А. К. Эфа, Л. В. Цыро, Л. Н. Андреева // Химия и технология топлив и масел. – 2002. – № 4. – С. 5–9.
12. Грудников, И. Б. Производство нефтяных битумов / И. Б. Грудников. – М. : Химия, 1983. – 192 с.
13. Володин, Ю. А. Варианты углубления переработки нефти с помощью физико-химических воздействий : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.07 / Володин Юрий Андреевич. – М., 1999. – 161 с.
14. ГОСТ 11501-78. Битумы нефтяные. Метод определения глубины проникания иглы. – Введ. 01.01.80. – М. : Стандартиформ, 2006. – 7 с.
15. ГОСТ 11506-73. Битумы нефтяные. Метод определения температуры размягчения по кольцу и шару. – Введ. 01.07.74. – М. : ИПК Изд-во стандартов, 2003. – 7 с.
16. Унгер, Ф. Г. Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа асфальтенов и смол / Ф. Г. Унгер, Л. Н. Андреева. – Новосибирск : Наука, 1995. – 187 с.
17. Инициирование процесса висбрекинга мазута пучком активных электронов / Н. М. Лихтерова, В. В. Лунин, В. Н. Торховский, А. В. Фионов, Г. С. Серковская, В. В. Кравченко, Е. С. Васильева, Колин Аджиномо // Химия и технология топлив и масел. – 2005. – № 5. – С.10–19.
18. Лихтерова, Н. М. Химическая активация дизельных фракций озoном для процесса гидроочистки / Н. М. Лихтерова, В. В. Лунин, В. К. Французов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2005. – Т. 45, № 1. – С. 3–14.

ПУТИ ЗАМЕНЫ ПИЩЕВЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ НА СИНТЕТИЧЕСКОЕ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩЕЕ ВЕЩЕСТВО ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В.Н. Торховский, старший научный сотрудник

кафедра Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива им. А. Н. Баширова МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: ivanovmitht@gmail.com

Представлены исследования по термической деструкции полиизопрена как модельного сырья и показан один из возможных вариантов использования образующейся смолы в качестве синтетического пленкообразующего вещества для частичной замены пищевых растительных масел в рецептурах лакокрасочных материалов.

Studies on thermal decomposition cis-1,4-polyisoprene (model raw) and application of the products formed for a partial replacement nutritive floral oils in the LDM composition were carried out.

Ключевые слова: полиизопрен, отходы, термическая деструкция, пищевые растительные масла, модификация, окисление, лакокрасочные материалы.

Key words: polyisoprene, wastes, thermal decomposition, nutritive floral oils, modification, laquered-dye materials.

Наиболее полное использование сырьевых ресурсов является одним из основных признаков эффективности химико-технологических процессов. По этой причине исследования в области переработки побочных продуктов и отходов промышленных производств не теряют актуальности. На кафедре ТНХС и ИЖТ МИТХТ им. М.В. Ломоносова этой проблеме всегда уделялось большое внимание. Переработке жидких органических отходов нефтехимических производств посвящен обзор [1].

Значимость исследований, результаты которых представлены ниже, связана и с тем, что параллельно в них решаются (как один из возможных подходов) вопросы, связанные с сокращением использования для технических нужд продуктов пищевого назначения.

Такие исследования были востребованы еще в 80-ых годах прошлого столетия, когда решалась продовольственная программа, они важны сейчас и будут актуальны, вероятно, пока существуют проблемы с обеспечением людей продуктами питания.

Ежегодно несколько сотен тысяч тонн растительных масел в нашей стране используется для производства различных лакокрасочных материалов (ЛКМ) массового спроса. При увеличении объема производства ЛКМ снижение потребления растительных масел может быть достигнуто за счет их частичной или полной замены на синтетические пленкообразующие вещества (СПВ).

Практическое использование в качестве СПВ для частичной замены масел при получении ЛКМ нашли жидкие каучуки, отходы ряда химических и нефтехимических производств, а также продукты их переработки. Кроме того, применяется ряд рецептур, содержащих высокомолекулярные синтетические каучуки, полученные на основе бутадиена и

стирола (α -метилстирола), изопрена и изобутилена [2]. Однако потребности промышленности в СПВ удовлетворяются далеко не полностью. При этом необходимо иметь в виду, что использование высокомолекулярных каучуков в рецептурах ЛКМ связано с применением малопродуктивного периодического процесса их растворения и требуют значительного расхода бензина – растворителя (уайт-спирита). Так, включение высокомолекулярного *цис*-1,4-полиизопрена в масляно-каучуковые олифы и композиции, а также приготовление на их основе красок требует наличия в рецептуре последних до 38-60% уайт-спирита [2]. Этот нефтепродукт при отверждении покрытия безвозвратно теряется и загрязняет окружающую среду.

Высокомолекулярный *цис*-1,4-полиизопрен наряду со стереорегулярным полибутадиеном относится к наиболее крупнотоннажным каучукам общего назначения. Несмотря на повышение эффективности использования мономеров и сокращение количества некондиционной продукции, исследования в области утилизации отходов, объемы которых все еще велики, не утратили своего значения.

Полимерные отходы образуются на различных стадиях технологического процесса. Их периодически отбирают при чистке аппаратов и другого оборудования цехов полимеризации и обработки высокомолекулярного *цис*-1,4-полиизопрена. Полимерные отходы характеризуются следующей совокупностью признаков, не позволяющих вернуть их на повторную переработку: несоответствие вязкости по Муни требованиям ГОСТ, завышенное содержание золы, влаги и летучих, наличие в массе каучука полиэтиленовой пленки, присутствие некоторого количества частично структурированного полимера, наличие частично деструктирован-

ного и окисленного каучука. Однако в любом случае основу органической массы составляет высокомолекулярный *цис*-1,4-полиизопрен, что и позволяет использовать последний как модельное сырье для исследований.

Анализ литературных данных, посвященных изысканию путей переработки и применения карбоцепных каучуков и особенно отходов их производства, показывает, что они могут быть использованы в виде раствора в керосине или уайт-спирите для приготовления клеящих композиций строительного назначения и лакокрасочной продукции массового спроса [2, 3]. Растворение полиизопрена в органических растворителях в присутствии инициаторов деструкции при температуре 20-150°C позволяет понизить молекулярную массу каучука. Нагревание его раствора в присутствии небольших количеств серной кислоты или катализаторов реакций Фриделя-Крафтса приводит к циклизации макромолекул и придает новые свойства получаемому при этом продукту [4].

Было высказано предположение, что практический интерес может представить утилизация отходов, основанная на термических превращениях, осуществляемых непосредственно в массе полимера. Получаемые при деструкции отходов производства изопренового, бутадиенового и других каучуков олигодиены могут найти применение в качестве пластификаторов каучуков и резин, а также компонентов пленкообразующей основы лакокрасочных материалов [5, 6].

Результаты многочисленных исследований в области кинетики и механизма термического разложения органических полимеров обобщены в монографиях [4, 7]. В них указывается, что при термической деструкции полиизопрена получают следующие продукты: газообразные, жидкие (с преимущественным содержанием изопрена и дипентена), а также олигомерные фракции со средней молекулярной массой 554-616 и твердый остаток. Соотношение между выходами этих продуктов и их состав существенно зависят от условий проведения экспериментов, размера навески образцов и их предварительной обработки. Установлено, что энергия активации термической деструкции полиизопрена в вакууме (при 291-305°C) составляет 234 кДж/моль. Механизм распада этого полимера описывается исходя из возможных вариантов разрыва углерод-углеродных связей основной цепи макромолекулы и характеризуется наличием или отсутствием при этом миграции водорода.

Опираясь на эту информацию, трудно было установить четкие зависимости между параметрами процесса, количеством и свойствами продуктов разложения, необходимые для разработки технологии термической деструкции

полимерных отходов производства изопренового каучука. Отсутствие сведений о структурных характеристиках и физико-механических показателях получаемых продуктов не позволяло квалифицированно решать вопросы их практического использования, в частности, в рецептурах ЛКМ.

Инициаторами работы, результаты которой изложены ниже, были профессор Н.С. Печуро и доцент А.Н. Меркурьев. В исследованиях, кроме автора статьи, принимали участие к.т.н., ассистент В.К. Французов, учебный мастер М.А. Куликова, учебный лаборант О.В. Орлова и студенты-дипломники кафедры ТНХС и ИЖТ.

Изучение термического разложения (деструкции) полиизопрена проводилось с использованием в качестве модельного сырья промышленного образца каучука марки СКИ-3 со следующими характеристиками: молекулярная масса ($\overline{M}_v$) – 800 тыс., характеристическая вязкость – 4.60, содержание звеньев *цис*-1,4 – 97%. Эксперименты осуществляли, нагревая образцы каучука со скоростью 5-6 град./мин до 300-380°C и выдерживая их при постоянной температуре в течение 2-5 мин – 3 ч. Методика проведения экспериментов, описание лабораторного реактора кубового типа и полученные результаты подробно изложены нами в работе [8]. Результаты показали, что при потере 9-10% исходной навески каучука молекулярная масса остатка (смолы) снижается до ~1300-1800. Более глубокая деструкция, связанная со значительным выходом летучих, в первую очередь, жидких при комнатной температуре, продуктов сопровождается относительно меньшим снижением молекулярной массы. Установлено, что деструкция с образованием смолы, имеющей молекулярную массу менее 1500, приводит к наиболее заметным нарушениям регулярности расположения звеньев в молекуле. В частности, существенно возрастает содержание звеньев 3,4- и 1,2-. Степень неопределенности смолы снижается, а ее плотность и вязкость возрастают. Вытекающие из результатов исследований практические рекомендации сводятся к тому, что глубину деструкции можно контролировать по выходу жидких фракций, и продукт, имеющий оптимальные характеристики, получать в условиях, обеспечивающих потерю не более 7-8% массы каучука. При этом смола с молекулярной массой 1500-3200 характеризуется высоким (более 90%) выходом и минимальной (6-27 см²/с) вязкостью. Плотность такого продукта – 0.921-0.930 г/см³, иодное число – 250-280 г I₂/100 г.

В дальнейших исследованиях по изучению возможности использования смолы в качестве синтетического пленкообразующего вещества изопренового типа (СПВ-И), результаты которых представлены ниже, применялись образцы,

полученные при различной глубине разложения каучука. Образцы характеризовались средне-числовой молекулярной массой, которую определяли методом паровфазной осмометрии на приборе фирмы «Hitachi» (mod. 115) с точностью до $\pm 5\%$, иодным числом, плотностью, кинематической вязкостью. Структура диеновых звеньев продуктов (содержание цис- и транс-1,4-полиизопрена, а также 1,2- и 3,4-конфигураций) устанавливалась методом ИК-спектроскопии с

привлечением в качестве аналитических полос 857, 888, 910, 1130 и 1150 см^{-1} [9]. ИК-спектры регистрировали на приборе UR-20 с использованием тонких однородных пленок, нанесенных на окна из КВг. Точность расчета составляла $\pm 5\%$. Три (№№ 1, 2 и 4) из пяти образцов, характеристики которых приведены в табл. 1, получены на лабораторной установке по методике, описанной в работе [9] и предусматривающей загрузку каучука в холодный аппарат.

Таблица 1. Характеристика образцов синтетического пленкообразующего вещества изопренового типа (СПВ-И).

Показатели	Образцы СПВ-И				
	№1	№2	№3	№4	№5
Условия получения:					
- температура, °С	300	300	340-350	380	290-300
- время выдержки, мин	5	30	3-5	2	90
Выход, % масс.	97.0	95.0	90.5	53.0	90.5
Молекулярная масса,					
$\overline{M}_n$	5750	3200	2550	950	950
И.Ч., г $\text{I}_2/100$ г	311	280	286	182	226
Плотность (20°С), г/см^3	0.9254	0.9127	0.9073	0.9764	0.9247
Вязкость (75°С), $\text{см}^2/\text{с}$	260	19	9.1	не опред.	8.1
Содержание звеньев, %:					
1,4-цис	93	83	78	42	83
1,4-транс	1	2	7	25	16
3,4-	6	15	15	26	1
1,2-	0	0	0	7	0

Образец №3 приготовлен на той же установке в серии наработочных опытов при загрузке каучука в предварительно нагретый до 340-350°С реактор. В этом случае скорость нагрева материала до заданной температуры была примерно в 2 раза выше, чем при загрузке в холодный аппарат; длительность деструкции каждой навески каучука определялась временем, в течение которого достигался выход жидких продуктов 6-7%. Образец №5 получен на пилотной установке (спроектирована и построена на Ефремовском заводе СК по результатам наших исследований) с загрузкой каучука в холодный реактор.

Модификация растительных масел

Одним из известных приемов, позволяющих осуществлять модификацию растительных масел, является совместное окисление масел и СПВ, используемых в качестве модифицирующего агента. Этот процесс приводит к уплотнению окисляемой реакционной массы, у которой увеличиваются вязкость, плотность и кислотное число, а степень неопределенности, характеризующая йодным числом, снижается. Окисление ведут, продувая воздух через нагретую реакционную смесь, в присутствии катализаторов – солей одноосновных органических кислот и металлов переменной валентности, называемых сиккативами. В качестве

последних чаще всего используют соли свинца, марганца и кобальта, а модификацию масел осуществляют, например, олигомерами пиперилена различного строения, взятыми в количестве 10-25% от реакционной массы, или сополимерами дивинила с пипериленом, вводимыми в смесь в количестве до 40%.

Совместное окисление растительных масел (льняного – высыхающего и подсолнечного – полувсыхающего) и образцов СПВ-И проводилось нами в стеклянном обогреваемом оксидаторе, имеющем в нижней части распределительную решетку для диспергирования воздуха, снабженным термометром и ловушкой с обратным водяным холодильником. Через реакционную массу, содержащую 60 масс. ч. подсолнечного масла или его смесь с льняным и 40 масс. ч. одного из образцов СПВ-И, а также 1.3 масс. ч. свинцово-марганцевого мас-ляного сиккатива плавного типа или 3.0-4.2 масс. ч. линолеата свинца, при температуре 120-150°С продувался воздух в количестве 340-510 или 2000 л/кг·ч. В ходе процесса окисления периодически отбирались пробы модифицированного масла для определения его кинематической вязкости (при 20°С в вискозиметре типа ВПЖ-4). Процесс прекращался, когда вязкость продукта достигала уровня, позволяющего получить его 70%-ный раствор в уайт-спирите с условной вязкостью 25-35 с или

55%-ный раствор в том же растворителе с условной вязкостью 18-22 с. В обоих случаях условная вязкость определялась при 20°C в вискозиметре ВЗ-4.

Полученные образцы модифицированных масел (оксидатов) использовались в дальнейшем как пленкообразующая основа при приготовлении олиф и масляных красок и, кроме кинематической вязкости, характеризовались следующими показателями: плотность, иодное и кислотное числа.

При окислении смесей IV и V через 14 ч часть продуктов выводилась из аппарата и самостоятельно использовалась в качестве пленкообразующей основы – IV-а и V-а (табл. 2). Конечные продукты окисления маркировались в этих случаях как IV-б и V-б.

Помимо этого при температуре 140-150°C в присутствии 3.0-3.4 масс. ч. линолеата свинца и удельном расходе воздуха 500 л/кг·ч была проведена серия из двух экспериментов. В одном из них в течение первых 4.5 ч окислялось только подсолнечное масло, затем к нему добавлялся образец СПВ-И №3, и в дальнейшем обработке (еще 12.5 ч) подвергалась их смесь (60:40) – смесь IX (конечная вязкость – 270 см²/с). В другом опыте в течение первых 4.5 ч окисляли только образец СПВ-И №3, затем к нему добавлялось подсолнечное масло, и в дальнейшем обработке (еще 17.5 ч) подвергалась их смесь (40:60) – смесь X (конечная вязкость – 118 см²/с).

Состав окисляемых смесей и условия окисления представлены в табл. 2.

Таблица 2. Состав окисляемых смесей и условия окисления.

Смеси	Состав смеси		Условия окисления			Время окисления, ч	Конечная вязкость смесей при 20°C, см ² /с
	СПВ-И (40 масс. ч.)	Растительное масло (масс. ч.)	Температура, °C	Сиккатив, масс. ч.	Расход воздуха, л/кг·ч		
I	№1	Подсолнечное (60)	120-130	Линолеат Рв 3.7-4.2	2000	9.5	128
II	№2	Подсолнечное (60)	120-130	Линолеат Рв 3.7-4.2	2000	3.5	40
III	№4	Подсолнечное (60)	120-130	Линолеат Рв 3.7-4.2	2000	5.0	85
IV	№3	Льняное (5) Подсолнечное (55)	120-130	Линолеат Рв 3.7-4.2	500	IVa-14 VIб-22	27 83
V	№3	Льняное (10) Подсолнечное (50)	120-130	Линолеат Рв 3.7-4.2	500	Va-14 Vб-22	30 156
VI	№3	Льняное (20) Подсолнечное (40)	120-130	Линолеат Рв 3.7-4.2	500	15	45
VII	№5	Льняное (28) Подсолнечное (32)	125-130	Pb-Mn плавленный 1.3	340-510	10	35
VIII	№3	Подсолнечное (60)	140-150	Линолеат Рв 3.4	500	19.7	210

На рис. 1-3 представлены графические зависимости, показывающие характер изменения вязкости смесей в процессе окисления.

Сопоставление данных, представленных в табл. 1 и на рис. 1-3, позволяет констатировать следующее. Через 2 ч окисления вязкость смесей I-III становится примерно одинаковой, однако в течение отмеченного периода времени для смеси I, содержащей СПВ-И №1 с молекулярной массой 5750 (выше, чем у других образцов), отмечен период снижения вязкости (рис. 1). Это свидетельствует о том, что процесс деструкции, незавершенный в ходе термического разложения каучука при получении этого образца СПВ-И, продолжался еще некоторое время в условиях термоокислительного превращения. Дальнейшее ускоренное нарастание вязкости смесей II и III может быть объяснено, исходя из данных табл. 1, показывающих, что образцы СПВ-И №2 и №4,

входящие в их состав, содержат в значительно большей степени, чем образец СПВ-И №1, звенья 3,4- и 1,2-, с участием которых протекают процессы уплотнения.

С увеличением содержания льняного (высыхающего) масла в окисляемой смеси скорость процесса получения пленкообразующей основы возрастает (рис. 2).

Увеличение вязкости СПВ-И №3 примерно на 20% в процессе его предварительного индивидуального окисления, вероятно, затрудняет последующее окисление подсолнечного масла, входящего в состав смеси X (см. рис. 3). В связи с этим вязкость последней нарастает медленнее, чем смеси VIII, в которой окисление обоих компонентов начато одновременно, или смеси IX, включающей предварительно окисленное подсолнечное масло (вязкость масла при предварительном окислении увеличивалась с 0.7 до 7.0 см²/с, т.е. в 10 раз).

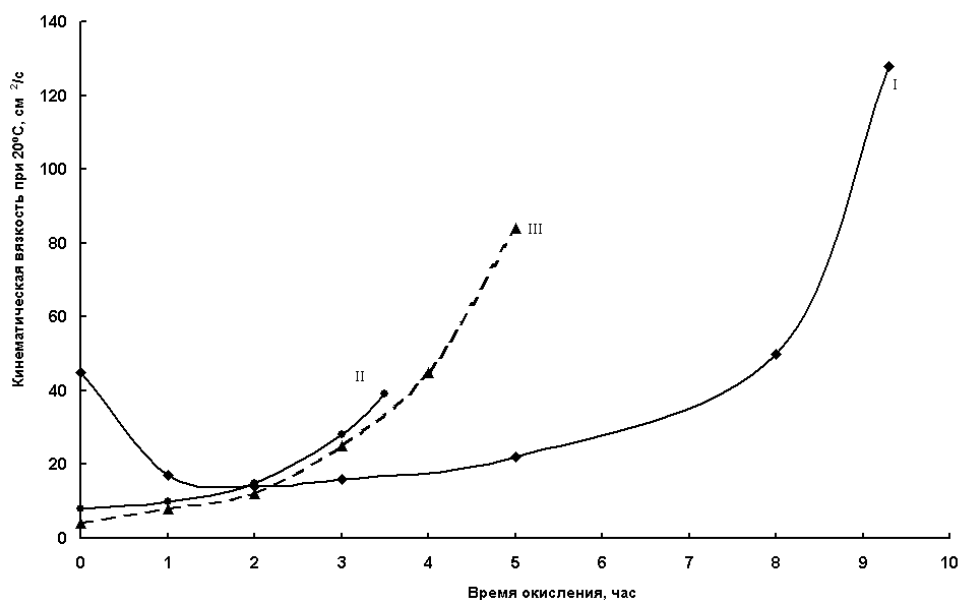


Рис. 1. Характер изменения вязкости смесей СПВ-И с подсолнечным маслом в процессе окисления (I - III, см. табл. 2).

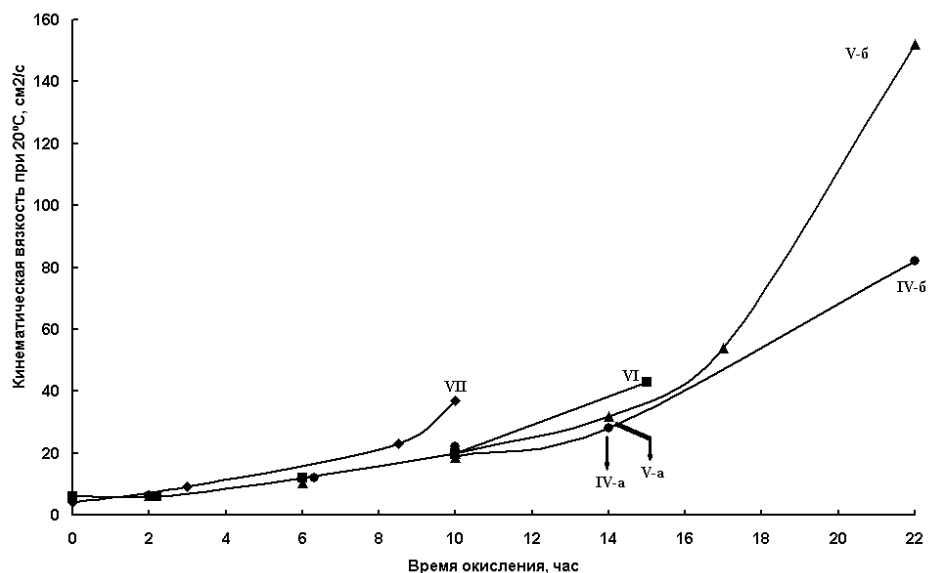


Рис. 2. Характер изменения вязкости смесей СПВ-И с подсолнечным и льняным маслами в процессе окисления (IV – VII, см. табл. 2).

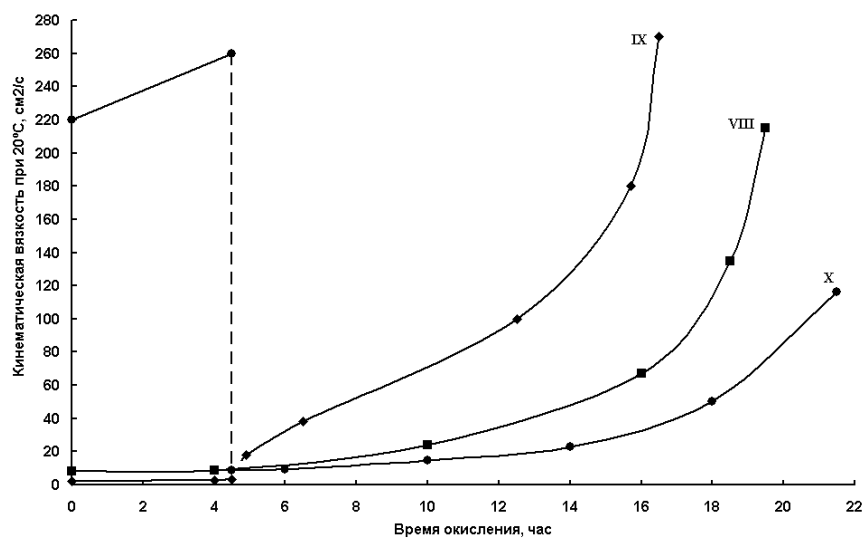


Рис. 3. Характер изменения вязкости смесей СПВ-И №3 с подсолнечным маслом в процессе окисления (VIII, см. табл. 2; IX, X, см. в тексте).

Приготовление олиф и красок

Образцы пленкообразующей основы, свойств которых описаны в табл. 3, использовались для приготовления олиф и масляных красок.

С применением образцов III, IV-a, V-a, VI и VII были приготовлены 70%-ные олифы типа комбинированной по ТУ 6-10-1208-76, а с

использованием I, IV-б, V-б, VIII, IX и X – олифы 55%-ные типа Оксоль (по ГОСТ 190-78) или малярно-композиционная по ТУ 205 РСФСР 11.112-78 (здесь и далее приведены номера ГОСТ и ТУ, действовавшие в период проведения исследования). Рецептура олиф приведена в табл. 4.

Таблица 3. Свойства образцов пленкообразующей основы.

Образец	Показатели			
	Вязкость (75°C), см ² /с	Плотность (20°C), г/см ³	И.Ч., г I ₂ /100 г	К.Ч., мг КОН/г
I	129	0.950	162	2.2
II	38	0.946	160	не опред.
III	85	0.970	116	2.0
IV-a	27	0.954	171	9.0
IV-б	90	0.957	160	9.3
V-a	32	0.953	168	8.2
V-б	158	0.962	152	9.3
VI	43	0.930	171	7.6
VII	35	0.955	160	не опред.
VIII	215	0.963	156	4.7
IX	272	0.959	130	6.6
X	119	0.951	163	не опред.

Таблица 4. Рецептура олиф (масс. ч.)^[*].

Компоненты	Олифа 70%-ная по ТУ 6-10-1208-76		Олифа 55%-ная	
	А	Б	ТУ 205 РСФСР 11.112-78	ГОСТ 190-78
Пленкообразующая основа	73	71	53.2	51
Уайт-спирит	27	29	39.9	43

[*] Приготовление олиф и масляных красок, а также последующий технический анализ ЛКМ и покрытий на их основе проводился в лаборатории ОТК завода «Лакокраска» Мосгорисполкома под руководством Г.Е. Бойко.

С использованием полученных олиф были приготовлены образцы голубых масляных красок типа МА-25 и МА-22 (по ГОСТ 10503-

71) и на малярно-композиционной олифе по ТУ 205 РСФСР 11.112-78. Рецептура масляных красок приведена в табл. 5.

Таблица 5. Рецептура масляных красок (масс. ч.)^{*}.

Компоненты краски	ГОСТ 10503-71		ТУ 205 РСФСР 11.112-78
	МА-25	МА-22	
Олифа	31.6 (70%-ная)	38.3 (55%-ная)	40.0 (55%-ная)
Сиккатив ЖК-1	2.5	2.0	2.0
Литопон	19.5	30.0	-
Барит	35.5	26.3	35.7
Тальк	11.7	-	-
Лазурь	0.9	2.4	-
Белила цинковые	-	-	24.0
Пигмент голубой	-	-	0.3
фталоцианиновый			
Итого	101.7	100.0	100.0

Результаты технического анализа ЛКМ и покрытий на их основе

Технический анализ олиф и покрытий на их основе показал, что только одна из них, приготовленная по ТУ 6-10-1208-76 (рецептура Б) с использованием смеси VII и содержащая в

пленкообразующей основе 28% высыхающего (льняного) масла, полностью удовлетворяет всем предъявленным требованиям. Остальные олифы не высыхают до степени 3 в течение положенных 24 ч, и еще более трех недель их покрытия дают отлип.

Технический анализ масляных красок типа МА-25 и покрытий на их основе показал, что требованиям ГОСТ 10503-71 полностью удовлетворяет только краска, содержащая в пленкообразующей основе VII 28% льняного масла. Расширенные испытания образца были проведены в лаборатории отделочных работ научно-исследовательского института НИИМосстрой. Они показали, что бетонные образцы, покрытые краской, выдержали 50 циклов испытаний в климатической камере «Фаэтон», трещин и отслоений нет. Наблюдается лишь незначительное изменение цвета и потеря глянца. В заключении по результатам испытаний отмечается, что для проверки качества краски в построчных условиях необходимо изготовить опытную партию в количестве 100-150 кг.

Образец краски типа МА-25, содержащий 20% льняного масла (основа VI), не удовлетворял требованиям ГОСТ 10503-71 только по показателю «твердость пленки», который составил 0.08 условных единиц вместо 0.1.

Из образцов краски типа МА-22, приготовленных с использованием олиф типа Оксоль, полностью удовлетворяли требованиям ГОСТ только те, что содержали 5 и 10% льняного масла (образцы IV-б и V-б), и образец, полученный с предварительным окислением подсолнечного масла (образец IX). Образцы VIII и X, хотя и дали краску, высыхающую за 22-24 ч,

но твердость ее покрытия составила 0.07-0.09 условных единиц вместо требуемых 0.1.

Образцы голубой краски, приготовленные на малярно-композиционной олифе (образцы I, VIII и IX), и покрытия на их основе полностью удовлетворяли предъявляемым требованиям.

Заключение

Таким образом, было установлено, что продукты термического разложения высокомолекулярного цис-1,4-полиизопрена, получаемые с выходом более 90%, способны заменить в ЛКМ до 40% пищевых растительных масел. При модификации растительных масел совместным окислением с СПВ-И для получения качественных олиф и масляных красок в составе пленкообразующей основы должно содержаться не менее 28 масс. ч. высыхающего масла. Олифы (55%-ные), рассматриваемые в качестве полуфабрикатов для производства соответствующих типов масляных красок, могут содержать 5-10 масс. ч. высыхающего масла.

Исследования, результаты которых изложены выше, выполнены достаточно давно. Учитывая положительное заключение лаборатории отделочных работ НИИМосстрой и тот факт, что на смотре-конкурсе НТТМ-84 представленный нами натурный образец был отмечен дипломом лауреата и бронзовой медалью ВДНХ, работы в этом направлении стоит продолжить.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Печуро, Н. С. Применение термических методов в системах переработки жидких органических отходов нефтехимических производств (на примере промышленности СК) / Н. С. Печуро, В. Н. Торховский. – Технология органических веществ (Итоги науки и техники ВИНТИ АН СССР) – М., 1984. – С. 103–143.
2. Беспалов, Е. И. Опыт работы по снижению расхода растительных масел при производстве лакокрасочной продукции на предприятиях ММП РСФСР / Е. И. Беспалов, В. К. Сухотин, Г. М. Гайдученя. – М. : ЦБНТИ Минместпрома РСФСР, 1982. – 99 с.
3. Безбитумная мастика для склеивания рулонных материалов (МБ-Х-75). – М. : Минпромстрой СССР, 1978. – 16 с.
4. Грасси, Н. Химия процессов деструкции полимеров / Н. Грасси : пер. с англ. А. Н. Праведникова [под ред. Ю. М. Малиновского]. – М. : Иностран. лит-ра, 1959. – 252 с.
5. А.с. 914586 СССР, МКИ³ C08L9/00. Вулканизуемая резиновая смесь на основе карбоцепного каучука / Н. С. Печуро, В. Н. Торховский, П. А. Вернов, В. А. Глаголев, А. Г. Лиакумович, А. Н. Меркурьев, В. Н. Зеленова, Л. Р. Люсова, Н. Г. Черкасов, В. К. Французов, Г. З. Скрыпник, З. Д. Шуляковская (СССР). – 2820945/2954741/23-05 ; заявл. 09.07.80 ; опубл. 28.03.82, Бюл. №11. – 1 с.: ил.
6. А.с. 895990 СССР, МКИ³ C08C19/08. Способ деструкции высокомолекулярного цис-1,4-полиизопрена / Н. С. Печуро, В. Н. Торховский, А. Н. Меркурьев, И. А. Масленников, П. П. Макаренко, О. А. Зеленский, А. И. Вербо, Т. К. Степанов, А. В. Бабичев (СССР). – 2822377/23-05 ; заявл. 13.09.79 ; опубл. 07.01.82, Бюл. №1. – 2 с.: ил.
7. Мадорский, С. Термическое разложение органических полимеров / С. Мадорский. – М. : Мир, 1967. – 252 с.
8. Термическое разложение высокомолекулярного цис-1,4-полиизопрена / В. Н. Торховский [и др.]; М-во высшего и среднего специального образования РСФСР. МИТХТ им. М.В. Ломоносова. – М., 1985. – 25 с. – Библиогр.: с. 25. – Деп. в ВИНТИ, №80НХ-85Деп.
9. Кофман, В. Л. Изучение состава и структуры сополимеров изопрена и бутадиена методами ИК-спектроскопии / В. Л. Кофман, М. П. Тетерина, Г. Н. Бондаренко // Высокомолек. соед. – 1979. – А21, №7. – С.1526–1530.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ БИОЭТАНОЛА В УГЛЕВОДОРОДЫ

В.Ф. Третьяков, заведующий кафедрой, Ю.И. Макаرفи, 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*

кафедра 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 этанологенных 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.

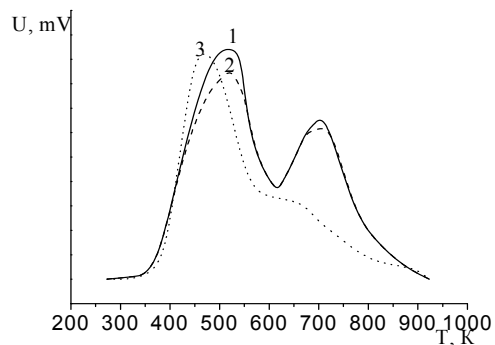


Рис. 2. Термодесорбционные спектры аммиака, адсорбированного при $T = 373\text{ K}$ на модифицированных цеолитных катализаторах ЦКЕ-Г (1), ЦКЕ-Г* (2), $\text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{ЦКЕ-Г}^*$ (3). Образцы (2) и (3) активированы механохимическим методом 24 ч.

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.

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.

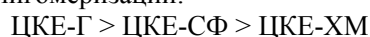
Таблица 2. Соотношение продуктов реакции конверсии этанола на цеолитах группы HZSM-5 ($Si/Al = 50$), приготовленных с различными структурообразующими добавками ($T = 400^{\circ}C$, объемная скорость подачи биоэтанола 10 ч^{-1}).

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

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
m, n-Ксилолы	5.31	4.84	5.72
o-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 цинксоодержащего 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-BKЦ-Г 50 (BKЦ – 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
м-, п-Ксилол	4.84	24.67	8.18
о-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.

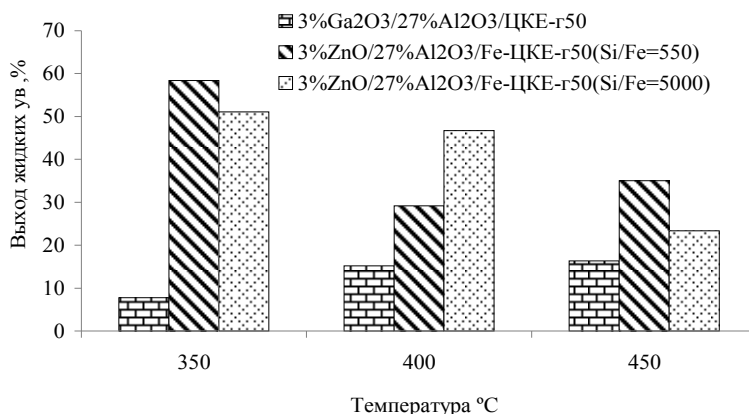


Рис. 3. Влияние температуры на выход жидких углеводородов на катализаторах ЦКЕ-Г 50 со связующим ингредиентом в процессе конверсии этанола ($P = 0.1$ МПа, объемная скорость подачи этанола 1 ч^{-1}).

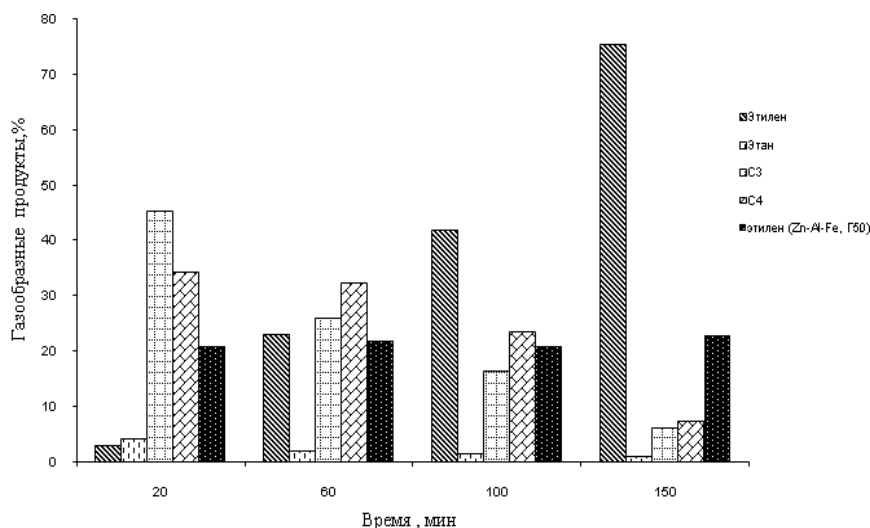


Рис. 4. Текущая концентрация газообразных продуктов в газовой фракции конверсии этанола на катализаторе ЦКЕ-Г 50 + 2% ZrO_2 , а также этилена на катализаторе 3% $\text{Zn}/27\% \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}$ -ЦКЕ-Г 50 ($\text{Si}/\text{Fe} = 550$) ($T = 400^\circ\text{C}$, объемная скорость подачи этанола 10 ч^{-1}).

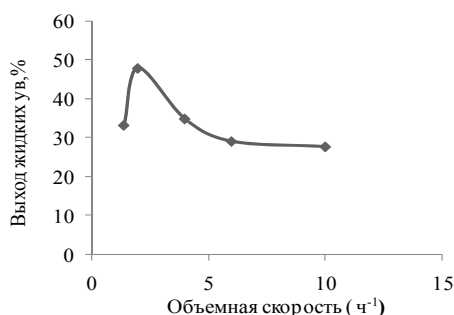


Рис. 5. Влияние объемной скорости подачи этанола на выход жидких углеводородов в процессе конверсии на катализаторе 3% $\text{Zn}/27\% \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}$ -ЦКЕ-Г 50 ($\text{Si}/\text{Fe} = 550$) при 350°C .

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 $\text{ZnO}/\text{FeO}_x/\text{ЦКЕ-Г}$ (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 C_3 - C_4 -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 $\text{ZnO/FeO}_x/\text{ЦКЕ-Г}$ ($T = 350^\circ\text{C}$, $P = 0.1 \text{ МПа}$).

Соотношение этанол (96%) – вода	$\text{УВ}_{\text{ж}}$	$\text{C}_2^{(1)}$	$\text{C}_2^{(2)}$	$\text{C}_3^{(1)}$	$\text{C}_3^{(2)}$	$\text{C}_4^{(1)}$	$\text{C}_4^{(2)}$
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 $T = 350^\circ\text{C}$. 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).

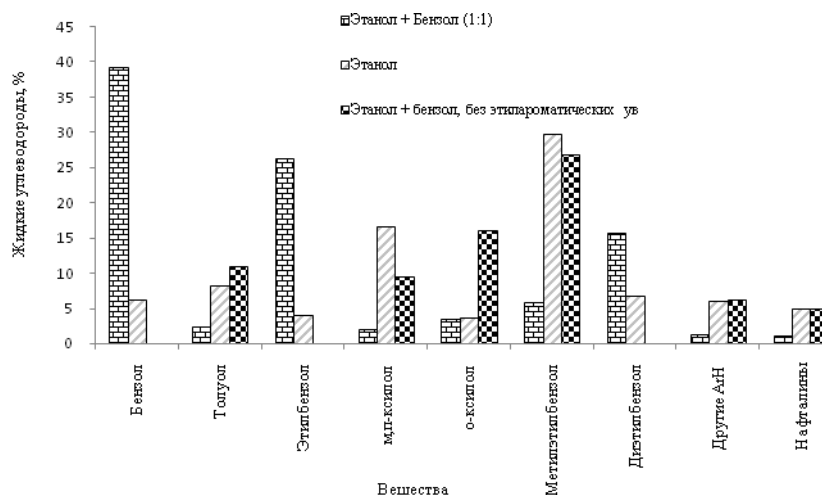


Рис. 6. Влияние присутствия бензола на состав жидкой фракции продуктов конверсии этанола на катализаторе ЦКЕ-Г 30.

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 $\text{C}-\text{C}$ 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 остоле 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.

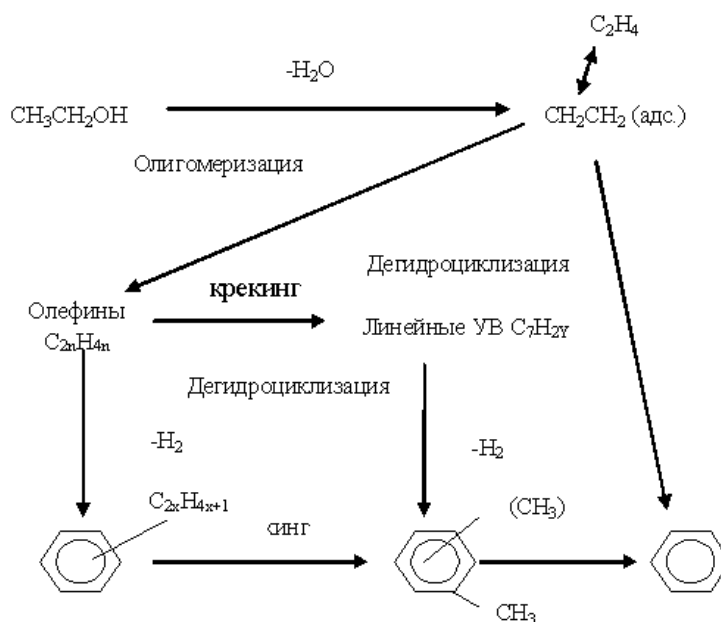


Рис. 7. Схема превращения биоэтанола на цеолитных катализаторах.

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.

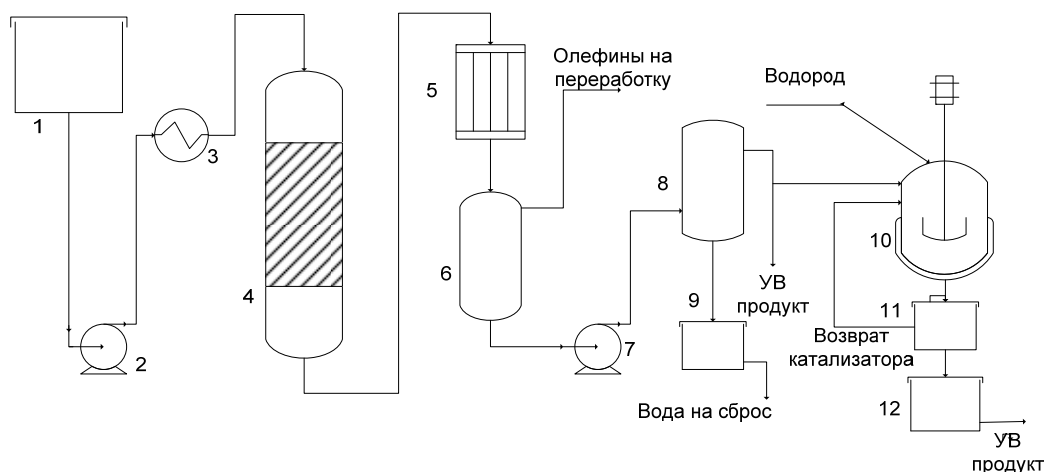


Рис. 8. Принципиальная технологическая схема конверсии биоэтанола в углеводороды.

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 гексаметилендиамина, 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 C_{7+} -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. Макаффи, 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 (Макаффи), 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. Макаффи, Ю. И. Распределение газовых продуктов при конверсии этанола на цеолитных катализаторах / Ю. И. Макаффи, 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.

СМЕШАННЫЕ M-V-Sb-ОКСИДЫ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ОКСИДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ

В.Ф. Третьяков, зав. кафедрой, *Р.М. Талышинский, ведущий научный сотрудник,

**Е.А. Мамедов, **Р.Г. Ризаев, Н.А. Французова, доцент

кафедра Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого
топлива им. А.Н. Баширова МИТХТ им. М.В. Ломоносова

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

** Институт химических проблем Национальной академии наук Азербайджана

e-mail: tretjakov@ips.ru

Смешанные M-V-Sb-оксиды (M = Ni, Co, Bi, Sn), нанесенные на оксид алюминия, были физически охарактеризованы в свойствах и оценены по активности в реакции дегидрирования легких парафинов, этилбензола и этанола. Наиболее селективный катализатор Ni-V-Sb легко восстанавливался, что позволило выдвинуть предположение об окислительно-восстановительном механизме реакции. Результаты кинетических исследований показали, что концентрация кислорода газовой фазы является ключевым параметром, ответственным за дегидрирующую селективность. Для поддержания указанного оптимума использовалась распределенная подача кислорода по слою катализатора.

The properties of mixed M-V-Sb (M = Ni, Co, Bi, Sn) oxides, supported on aluminum oxide, have been physically characterized and their activities estimated in dehydrogenation of light paraffins, ethyl benzene and ethanol. The most selective NiVSb catalyst was easily reduced which allowed for proposing of the reduction-oxidation mechanism. The result of kinetic researches has shown that, the concentration of oxygen in the gas phase is the key parameter responsible for dehydrogenation selectivity. To maintain the optimal process conditions, oxygen was distributed along the catalyst layers.

Ключевые слова: катализатор, ванадат сурьмы, антимонат никеля, оксиды, дегидрирование, окислительно-восстановительный механизм, кислород, легкие парафины, этилбензол, этанол

Key words: catalyst, stibium vanadate, nickel stibiate, oxides, dehydrogenation, reduction-oxidation mechanism, oxygen, light paraffins, ethylbenzene, ethanol

Введение

Нанесенная на оксид алюминия Bi-V-Sb-оксидная система, проявившая высокую активность и селективность (95-98%) в окислительном аммонолизе алкилбензолов с получением ароматических нитрилов, была разработана нами ранее [1]. В отсутствие аммиака окисление толуола и ксилолов осуществлялось с высокими выходами продуктов их dealкилирования и глубокого окисления. Такое поведение катализатора можно объяснить так называемым «дегидрогенизационным» механизмом, осуществляющимся через amino- и подобные имину промежуточные соединения, о чем свидетельствуют различные методы [2]. Так, в алкилбензоле превращение в нитрил происходит по алкильной цепи, поэтому можно было бы ожидать, что тот же самый катализатор будет активным в окислительном дегидрировании алканов. Эта идея подтверждается нашими недавними исследованиями, показавшими способность оксидной композиции Bi-V-Sb катализировать оксидегидрирование керосинов C₂-C₅. Это указывает также на то, что передозировка висмута с заменой его никелем или кобальтом, используемых в небольшом количестве в качестве компонентов катализаторов дегидрирования, позволила повысить селективность этого процесса. Кроме того, эти каталитические системы, как известно из литературы, были эффективны в окислительном

дегидрировании этилбензола в стирол [3], а также бутана в дивинил [4].

Настоящая статья суммирует данные относительно каталитического действия смешанных M-V-Sb-оксидов (M = Ni, Co, Bi, Sn) в окислительном дегидрировании различных углеводородов. Здесь мы сообщаем о результатах изучения характеристик катализаторов, а также исследования кинетики и механизма реакции, выполненных с целью нахождения путей улучшения их каталитического действия.

Экспериментальная часть

Катализаторы готовились пропиткой сферического γ-оксида алюминия (диаметр частиц 1.8-2.0 мм) растворами метаванадата аммония и хлоридов или нитратов других металлов в винной кислоте. Оксид алюминия имел удельную поверхность порядка 200 м²/г и объем пор 0.50 см³/г. Образцы высушивались при 393K и затем прокачивались в воздухе трехступенчато при 473, 673 и 1073K по 2 ч при каждой температуре.

Общее количество наносимых компонентов активной массы не превышало 28% масс. О количественном составе катализаторов, также как и о детальной процедуре их приготовления, сообщалось в [1].

Прокаленные катализаторы были охарактеризованы до и после реакции методами БЭТ, рентгеновской дифракцией (XRD), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (XPS) и термопрограммированным восстановлением (TPR) водородом. Каталитическая активность

была проверена в трубчатом кварцевом реакторе с нисходящим потоком в неподвижном слое катализатора. Эксперименты по длительной эксплуатации катализатора осуществляли в экспериментальной установке в пилотном масштабе с использованием реактора с виброожиженным слоем и реактора с неподвижным слоем контакта с распределенной подачей кислорода. Кинетика реакции была изучена в безградиентном реакторе с вибрирующим потоком, обеспечивающим псевдоожижение слоя катализатора. Отсутствие внутренних и внешних диффузионных осложнений было проверено путем изменения размера частиц катализатора и линейной скорости подачи реакционной смеси. Реагенты и

продукты были проанализированы на выходе из реактора с помощью газового хроматографа.

Результаты и их обсуждение

Каталитическая активность и характеристика результатов

О результатах окислительного дегидрирования этана, *n*-бутана и изопентана на нанесенных Ni-V-Sb-, Co-V-Sb-, Bi-V-Sb- и Sn-V-Sb-оксидных катализаторах сообщалось подробно в предыдущих работах. Типичные каталитические показатели для этих углеводородов вместе с соответствующими данными для этилбензола и превращений этанола, соответственно, в стирол и ацетальдегид, представлены в табл. 1.

Таблица 1. Активность и селективность M-V-Sb-оксидов в окислительном дегидрировании различных углеводородов.

Катализатор	Углеводород	Конверсия, %	Селективность, %
Ni-V-Sb	Этан ^a	14	46
	Бутан ^b	40	72
	Изопентан ^c	23	61
	Этилбензол ^d	61	90
Co-V-Sb	Этан ^a	16	42
	Изопентан ^c	26	68
Sn-V-Sb	Этан ^a	24	43
	Бутан ^b	48	67
Bi-V-Sb	Этан ^a	15	40
	Бутан ^b	36	65
	Этанол ^e	100	70

^a 773K, C₂H₆/O₂ = 2.5/1, τ = 0.6 с; ^b 923K, C₄H₁₀/O₂/H₂O = 1/1/20, τ = 1.0 с; ^c 878K, C₅H₁₂/O₂/H₂O = 1/1/20, τ = 1.0 с;

^d 873K, C₈H₁₀/O₂/H₂O = 1/0.5/8.5, τ = 1.2 с; ^e 563K, C₂H₅OH/O₂/H₂O = 1/1.6/3.5, τ = 1.5 с

Испытания катализаторов, выполненные в одинаковых условиях реакции, показали, что суммарная активность тройного оксида уменьшается в следующем порядке: Sn-V-Sb >> Co-V-Sb > Bi-V-Sb > Ni-V-Sb, а селективность в окислительном дегидрировании убывает в ряду Ni-V-Sb > Co-V-Sb ~ Sn-V-Sb ~ Bi-V-Sb. Как сообщалось [2], самый активный катализатор Sn-V-Sb и его комбинация из двух составных парных элементов Sb-V состоял из ванадата сурьмы SbVO₄ и небольших количеств соответствующих индивидуальных оксидов. Другая комбинация Sn-V была смесью SnO₂ и V₂O₅. Эти катализаторы имели близкие энергии связи (метод XPS) для металлических катионов, указывая, что окислительные агенты катализа идентифицируются как ионы Sn⁴⁺, V⁵⁺ и Sb⁵⁺, обнаруженные в составе катализатора. При сравнении (методом XPS) пропорций парных металлов с их номинальными отношениями (заданными в условиях рецептуры приготовления), нами было показано, что поверхности Sn-V, Sb-V и катализатора Sn-V-Sb были существенно обогащены ванадием [3]. Так как энергия связи для V 2p^{3/2} этих образцов была на 0.7-0.8 эВ выше чем для чистого SbVO₄ (518.8 эВ), но близка к энергии связи для V₂O₅ (517.4 эВ), то можно предположить, что их поверхности доминирующе покрыты пентоксидом

ванадия V₂O₅, известным как довольно активный катализатор окисления. Как следствие, степень углеводородного превращения по вполне очевидным причинам увеличилась с повышением количества ванадия на поверхности бинарных композиций Sn-V, Sb-V и оксидных катализаторов Sn-V-Sb (рис. 1).

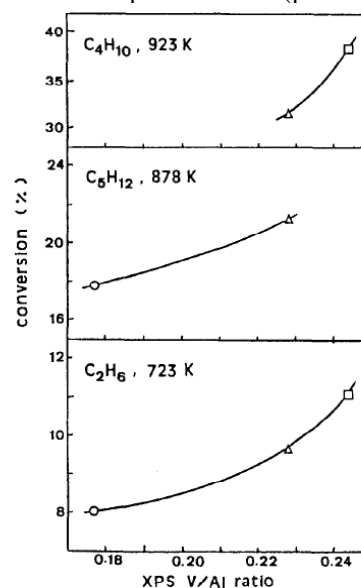


Рис. 1. Зависимость конверсии парафина от атомного отношения V/Al на поверхности Sn-V (○), Sb-V (△) и Sn-V-Sb (□) оксидных катализаторов

Такие отношения не наблюдались для наиболее избирательного катализатора Ni-V-Sb и его Ni-V- и Sb-V-составных элементов, так как все содержащие никель образцы не содержали свободные оксиды V_2O_5 .

Образец оксидной системы Ni-V-Sb показал (XRD) присутствие фаз ортованадата никеля, антимоната никеля и ванадата сурьмы [4].

Содержавшаяся в катализаторе комбинация Ni-V, наряду с фазой $Ni_3V_2O_8$, включала небольшое количество NiO. Ни фазовый состав, ни степень окисления нанесенных металлических катионов, идентифицированных с помощью XPS как Ni^{2+} , V^{5+} и Sb^{5+} , не претерпевали изменений после испытания в каталитической реакции (табл. 2).

Таблица 2. Данные рентгеновской спектроскопии (XPS) для Ni-V-Sb-оксидной системы при различной обработке.

Катализатор ^a	Тип обработки	Энергия связи, эВ ^b			Атомное отношение		
		V 2p ^{3/2}	Ni 2p ^{3/2}	Sb 2p ^{3/2}	V/Al	Ni/Al	Sb/Al
Ni-V	A	517.6	856.6		0.186	0.105	
	B	517.7	856.7		0.189	0.097	
	C	517.2(58) 515.7(42)	856.8		0.067	0.111	
	D	516.5	856.8(90) 853.6(10)		0.073	0.059	
Sb-V	A	517.7		540.1	0.228		0.070
	B	517.6		540.1	0.239		0.078
	C	517.4(55) 515.9(45)		540.7		0.085	0.150
	D	516.2		540.6	0.065		0.132
Ni-V-Sb	A	517.7	856.6	540.1	0.214	0.160	0.060
	B	517.4(36)	856.5	540.0	0.226	0.164	0.058
	C	517.1(64) 515.9	856.8(94) 853.7(6)	540.5	0.066	0.100	0.116
	D	516.3	856.7(70) 853.1(30)	540.6(82) 537.8(18)	0.054	0.069	0.121

^a А – свежий катализатор; В – после окисления этана; С – восстановленный при 673К;

D – восстановленный при 773К. ^b В круглых скобках указано содержание (%) элемента для различных пиков

Принимая во внимание, что Ni-V и оксиды Sb-V были более активны, но менее селективны, чем оксидная система Ni-V-Sb, итоговая селективность тройного катализатора могла быть связана с отсутствием свободного ванадия и оксида никеля. Из-за низкой энергии связи кислорода решетки и V_2O_5 , и NiO, как известно, являются активными в глубоком окислении углеводородов [1]. В этом отношении было интересно изучить и сравнить способность к восстановлению катализатора Ni-V-Sb и его составных парных комбинаций Ni-V и Sb-V.

Корреляция между склонностью к восстановлению и селективностью катализаторов

Данные XPS-исследований, выполненных в процессе восстановления катализаторов водородом при 673 и 773К в ходе предварительной обработки катализатора, представлены в табл. 2.

При 673К сурьма оставалась не восстановленной во всех образцах, а никель был частично восстановлен только в катализаторе Ni-V-Sb. V^{5+} был частично восстановлен до V^{4+} во всех образцах, и степень восстановления была выше для тройного катализатора Ni-V-Sb по сравнению с двойными Ni-V- и Sb-V-катализаторами.

Восстановление при 773К значительно отличалось: при этой температуре ванадий был полностью восстановлен до V^{4+} во всех трех катализаторах. Одновременно, Ni^{2+} был частично восстановлен до Ni^0 в бинарном оксиде Ni-V и значительно больше восстановлен в тройном смешанном оксиде Ni-V-Sb. Восстановление сурьмы было обнаружено только в тройной системе. Эти результаты указывают на то, что восстановительная способность на поверхности катализатора убывает в ряду: $V^{5+} > Ni^{2+} > Sb^{5+}$ и что все эти катионы в тройном оксиде показали более высокую склонность к восстановлению, чем они проявляют ее в двойных оксидах Ni-V и Sb-V при соответственно меньшей селективности в них.

На рис. 2 показаны результаты температурно-программированного восстановления катализатора. Для оксида Sb-V был обнаружен один пик с максимумом приблизительно при 728К. Профили TPR содержания оксидов никеля показали два пика, которые сконцентрировались приблизительно при 613 и 707К в случае катализатора Ni-V и при 630 и 713К для катализатора Ni-V-Sb. Полученные результаты подтверждают, что при температурно-программированных условиях

легкость восстановления массивной части поверхности катализатора водородом соответствовала найденной последовательности $\text{Ni-V} \sim \text{Ni-V-Sb} > \text{Sb-V}$.

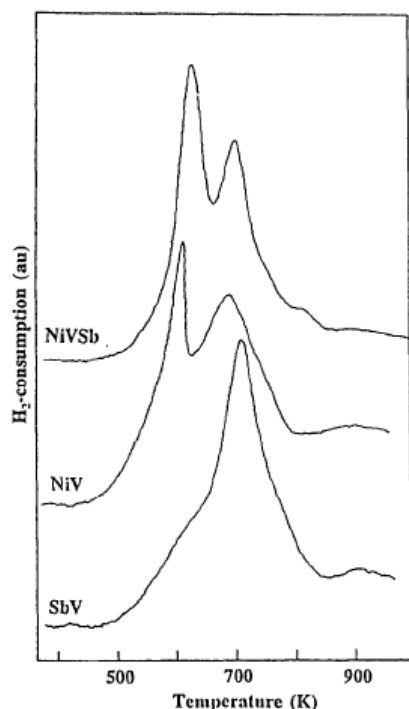


Рис. 2. Температурно-программированное восстановление катализаторов (10% H_2 в Ar со скоростью нагрева 10K/мин).

Сравнивая степень восстановления поверхности Ni-V-, Sb-V-оксидов с их каталитическими свойствами (табл. 3), можно сказать, что наиболее легко восстанавливаемый Ni-V-Sb-катализатор оказался самым селективным. О подобном результате сообщали ранее для оксидов V-Mo-Nb

Таблица 3. Каталитическая активность и селективность оксидной системы в окислительном дегидрировании этана.

Катализатор	$S_{\text{уд}}$ ($\text{м}^2/\text{г}$)	Скорость ^а ($\text{моль}/\text{м}^2\cdot\text{ч}$)	Селективность, % ^б	
			конверсия 3%	конверсия 10%
Ni-V	99.7	0.13	45.7	41.8
Sb-V	100.7	0.12	48.1	46.7
Ni-V-Sb	74.8	0.09	63.2	50.0

^а Скорость реакции при 10% конверсии и 723K;

^б Селективность по этилену

В этом случае селективность в окислительном дегидрировании может быть выражена следующим образом:

$$S = \frac{r_3}{r_3 + r_4}$$

В первом приближении, при использовании предположения об устойчивом стационарном состоянии системы относительно реактивных разновидностей кислорода, это может быть преобразовано в выражение:

в реакции дегидрирования этана [3] и для трех фаз ванадата магния в реакции дегидрирования пропана [4]. Корреляция между селективностью и восстановительной способностью катализатора окислительного дегидрирования может интерпретироваться в предположении, что превращение углеводородов на обоих оксидах в олефины и оксиды углерода происходит на поверхности катализатора. Эта идея подтверждается линейным отношением между конверсией этана и временем контакта, наблюдаемым на оксидном катализаторе Ni-V-Sb, заявленным авторами [2], которые предполагают отсутствие вкладов от гетерогенно-гомогенных реакций.

Основанная на этом предположении предложенная нами упрощенная версия окислительно-восстановительного механизма для окисления этана дана в табл. 4 (здесь цифры I и II обозначают, соответственно, различные реакционные пути, для которых записаны соответствующие стехиометрические числа для каждой стадии). ZO и Z, соответственно, представляют окисленный и восстановленный участок поверхности катализатора. Активация кислорода, как предполагается, проходит в две ступени (стадии): формирование не полностью восстановленных разновидностей ZO_2 кислорода, которые могут быть молекулярно-радикальным ионом O^{2-} и его превращением в кислород решетки ZO. Последний вовлекается в реакцию окислительного дегидрирования, тогда как предыдущий окисляет этан в поверхностное промежуточное соединение карбонаткарбоксилатного типа, которое быстро разлагается до CO_2 и H_2O с помощью кислорода из газовой фазы [3].

$$S = \frac{2k_2[Z]}{2k_2[Z] + k_4P_h}$$

где P_h – парциальное давление этана.

В принципе, селективность, близкая к 100%, может быть достигнута при $k_2[Z] \gg k_4P_h$. Наряду с высоким значением k_2 , присутствие восстановленных участков на поверхности катализатора необходимо, чтобы получить хорошую селективность в окислительном дегидрировании.

В тех же условиях протекания реакции поверхность рассматриваемого катализатора,

как мы ожидаем, будет восстановлена до большей степени и, следовательно, рассмотренный катализатор покажет лучшую селективность. Этот вывод совпадает с данными, приведенными в [1, 2] для нанесенного на оксид алюминия оксида ванадия в окислительном дегидрировании *n*-бутана: большая селективность изолированных вариантов оксидов VO_x соответствует более восстановленной в стационарном состоянии поверхности, чем двумерная, менее селективная ванадиевая сеточная структура. Базовая роль ионов активных участков V_2O_5 является общепринятой, поскольку механизм реакции принимается через окислительно-восстановительный цикл между V^{5+} и V^{4+} . Можно таким образом предположить, что чем легче этот цикл происходит, тем более

эффективен катализатор. Это имело место для катализатора Ni-V-Sb, который имел более высокую восстановительную способность ванадия и, соответственно, большую селективность в окислительном дегидрировании, чем в отдельности приготовленных бинарных оксидах Ni-V и оксид Sb-V. Отсутствием свободных оксидов NiO и V_2O_5 в тройной системе можно объяснить ее лучшую селективность, но не увеличенную ванадиевую восстановительную способность поверхности контакта. По сравнению со своими бинарными составными частями, катализатор Ni-V-Sb содержал те же самые фазы $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ и SbVO_4 и, кроме того, дополнительную фазу NiSb_2O_6 , которая, однако, не включала ванадий.

Таблица 4. Модельная версия восстановительного механизма окисления этана.

Стадии		Стехиометрические числа оборотов стадий по маршрутам	
		I	II
1	$\text{Z} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{ZO}_2 \quad (k_1)$	1	1
2	$\text{ZO}_2 + \text{Z} \leftrightarrow 2\text{ZO} \quad (k_2)$	1	0
3	$\text{ZO} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{Z} + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} \quad (k_3)$	2	0
4a	$\text{ZO}_2 + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{ZC}_2\text{H}_6\text{O}_2 \quad (k_4)$	0	1
4b	$\text{ZC}_2\text{H}_6\text{O}_2 + 2.5\text{O}_2 \rightarrow \text{Z} + 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \text{ (fast)}$	0	1
I	$2\text{C}_2\text{H}_6 + \text{O}_2 = 2\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$		
II	$\text{C}_2\text{H}_6 + 3.5\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$		

Нам представляется, что имеет место кооперативный эффект взаимодействия между этими фазами, приводящими к повышению восстановительной способности ванадия. Однако, ни литературные данные, ни наши результаты не свидетельствуют явным образом в пользу точного механизма такой синергитической кооперации. Другое объяснение состоит в том, что, в ходе приготовления тройного катализатора имело место взаимное «загрязнение» между оксидами, содержащими и не содержащими ванадий. В этом случае в образующейся фазе или слое прохождение $\text{V}^{5+} \leftrightarrow \text{V}^{4+}$ -цикла может оказать влияние на ионы соседних металлов, отсутствующие в чистой фазе. Чтобы объяснить, какая интерпретация является более реальной для нашего катализатора, необходимо специально разработать эксперименты на чистых и «искусственно» загрязненных фазах, так же как и на их смесях. Это исследование продолжается.

Реакционный механизм и кинетика

Окисление этана, *n*-бутана и изопентана на изученных катализаторах привело к образованию олефинов, диенов, CO и CO_2 ; иные продукты окисления обнаружены не были. Селективность в окислительном дегидрировании уменьшалась с увеличением конверсии парафинов и была намного в меньшей мере функцией температуры, чем конверсии. Наблю-

даемые энергии активации для реакций окислительного дегидрирования углеводородов и полного окисления перечислены в табл. 5. В пределах объективного диапазона экспериментальных ошибок, энергии активации для этих двух реакций в действительности существенно отличались, что можно объяснить низкой чувствительностью селективности окислительного дегидрирования к температуре.

Изучение влияния времени контакта на каталитическую работу оксидной композиции Ni-V-Sb показывает, что при коротких временах контакта с каталитическими центрами поверхности олефины и оксиды углерода были сформированы из углеводородов через параллельные реакции. При экстраполяции к нулевой конверсии дегидрирующая селективность была довольно высокой, 90%-ной. С увеличением конверсии углеводородов селективность по CO_2 увеличилась за счет убывания суммарной селективности по олефинам и диенам, что дает основание предполагать существование последовательных реакций в эти продукты при более длительных временах контакта с катализатором. В этом случае бутадие и изопрен продемонстрировали намного более высокую реакционную способность в деструктивных превращениях, чем предшествующие им моноолефины. Эти результаты подтверждают параллельно-последовательный механизм реакции.

Кинетика окислительных превращений *n*-бутана, изопентана и этилбензола на оксидном катализаторе Ni-V-Sb была описана той же самой моделью, основанной на окислительно-восстановительном механизме. Скорости окислительного дегидрирования и реакций глубокого окисления подчинялись выражениям $r_i = k_i P_h P_o^{0.5}$ и $r_j = k_j P_h P_o$, соответственно, в

которых P_h и P_o являются парциальными давлениями парафинов (или этилбензола) и кислорода. Так как имели место различные зависимости от концентрации газофазного кислорода, эта переменная (кинетический порядок по кислороду) оказалась ключевым параметром, затрагивающим селективность дегидрогенизационного процесса.

Таблица 5. Энергии активации окислительного дегидрирования и деструкции парафинов на Ni-V-Sb-оксидном катализаторе.

Парафин	Е, кДж/моль	
	Дегидрирование	Деструкция
Этан	96.6	121.8
<i>n</i> -Бутан	151.2	138.6
Изопентан	142.8	184.8

С использованием кинетических данных были выполнены математическое моделирование и оптимизация процессов. С точки зрения проектирования конструкционного оформления реактора были предсказаны два режима работы для обеспечения хорошей перспективы развития промышленной технологии. Это были: (I) – каскад реакторов со стационарным слоем неподвижного катализатора с распределенной подачей кислорода и (II) – реактор с движущимся единственным слоем с идеальным смешением углеводорода и кислорода. С использованием окислительного дегидрирования *n*-бутана в трехсекционном реакторе с неподвижными слоями катализатора удается

увеличить выход бутадиена от 17 до 22-23% за проход. При этом при использовании рециркуляционной технологии выход повышается до 30%. В односекционном реакторе с движущимся (псевдоожиженным) слоем была получена более высокая селективность по сумме бутенов и бутадиена при значительно более низких разбавлениях бутана водяным паром C_4H_{10}/H_2O . В последнем случае, однако, были некоторые проблемы, связанные с механическим износом сферических гранул катализатора. Что касалось стабильности каталитической активности, то она не изменялась в течение 500 ч в пилотном масштабе управления процессом.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Пат. 2465714 Fr. / R. G. Rizayev, M. M. Miratayev. – 1981.
2. Ammoxidation of aromatics / A. B. Azimov, V. P. Vislovskii, E. A. Mamedov, R. G. Rizayev // J. Catal. – 1991. – Vol. 127. – P. 354–360.
3. Пат. 1234397 СССР. / В. С. Алиев, Р. М. Талышинский. – 1986.
4. Пантелеева, Ю. А. Кинетический характер влияния природы активации носителя Ni-V-Sb-оксидного катализатора в реакции одностадийного окислительного дегидрирования *n*-бутана в дивинил / Ю. А. Пантелеева, А. М. Мусаев, Р. М. Талышинский // Кинетика и катализ. – 1991. – Т. 32, № 3. – С. 642–646.

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩЕГО ГАЗА ПАРОВОЙ КОНВЕРСИЕЙ ЭТАНОЛА

**М.С. Якимова, аспирант, В.Ф. Третьяков, заведующий кафедрой,
Н.А. Французова, доцент, Л.О. Ярыгина, студентка
кафедра 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.ru

Развитие современных технологий в водородной энергетике требует создания простых и экономичных способов получения водорода из возобновляемого сырья. Таким сырьем может служить этанол, получаемый ферментативным сбраживанием биомассы. В работе приводятся результаты исследования конверсии водно-этанольных смесей в водородсодержащий газ на Cu/CeO_2 -каталитических системах. Показано, что оптимальное содержание меди в данной системе составляет 5-10%, что обеспечивает высокие выходы водорода при высоких значениях конверсии этанола. Положительной особенностью предложенной системы является низкая селективность по CO , что дает возможность применять данный процесс с целью генерации водорода для топливных элементов.

Development of the hydrogen power technologies demands new simple and effective methods for hydrogen production from renewable sources. Bio-ethanol produced by biomass fermentation can be used as a raw material for hydrogen production. In this work we studied the conversion of ethanol to hydrogen containing gas on Cu/CeO_2 systems. We showed that optimal copper concentrations for these catalysts are within the range of 5-10%. This enables to achieve the reasonable yield of hydrogen at high ethanol conversion values. The main advantage of the proposed catalytic systems is the very low yield of carbon monoxide, which is necessary for further use of the obtained gas in fuel cells.

Ключевые слова: биоэтанол, паровая конверсия, водород, топливный элемент, катализатор, оксид меди, оксид церия.

Key words: bioethanol, hydrogen, fuel cell, catalyst, copper oxide, cerium oxide.

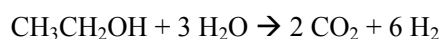
Интенсивное использование ископаемых углеводородных источников энергии приводит к постепенному истощению их запасов на нашей планете. Помимо сокращения запасов природных и энергетических ресурсов, резко увеличились выбросы вредных веществ в атмосферу автотранспортом и при выработке энергии теплоэнергетическими станциями (ТЭС). Данные о растущих выбросах химических веществ в атмосферу показывают, что загрязнение атмосферного воздуха приобрело глобальный характер, и биосфера земли уже не справляется с их переработкой. В связи с этим поиск альтернативных сырьевых источников энергии и разработка экологически чистых эффективных устройств преобразования химической энергии в электрическую, а также автомобилей нового поколения на их основе, является актуальнейшей задачей современной науки и промышленности [1, 2].

Наиболее перспективным и экологически чистым видом топлива в настоящее время считается водород [3, 4]. Однако, водород не может применяться как горючее в двигателях внутреннего сгорания, поскольку, во-первых, возникают значительные сложности в хранении достаточных количеств газообразного водорода на борту автомобиля, а во-вторых, температура сгорания водорода в воздухе составляет 3000°C , что, в свою очередь, накладывает ограничения на материалы двигателя, а также приводит к окислению азота воздуха с

образованием токсичных оксидов азота. Поэтому наиболее выгодным является использование водорода в топливных элементах, преобразующих химическую энергию реакции окисления водорода кислородом в электричество при относительно низких температурах [5]. Топливные элементы обладают многочисленными преимуществами, главными из которых являются высокий к.п.д и отсутствие образования вредных веществ. Считается, что топливные элементы представляют собой реальную альтернативу современным двигателям внутреннего сгорания и способны в обозримом будущем составить им реальную конкуренцию.

В настоящее время водород в промышленности получают газификацией угля или паровой конверсией природного газа, что значительно снижает положительный экологический эффект от его использования в качестве топлива, поскольку количество образующегося CO_2 при его получении и выбрасываемое в атмосферу не снижается. Кроме того, существует ряд проблем, связанных с транспортировкой и хранением газообразного водорода, обусловленных его чрезвычайно низкой плотностью даже в сжатом состоянии [6]. Альтернативой являются методы непрерывного производства водорода из жидких органических веществ с последующим его использованием в топливных элементах. Перспективным топливом для такой системы считается метанол [7, 8],

преобразуемый в результате паровой или окислительной конверсии в водород и CO_2 . Основным препятствием для широкомасштабного внедрения этого процесса в нашей стране является высокая токсичность метанола и ряд законодательных документов, ограничивающих его оборот. Однако, существует ряд процессов, позволяющих вместо метанола использовать менее токсичные органические соединения, наиболее привлекательным из которых является этанол [9–15]:



Преимущество данного процесса заключается в том, что этанол, получаемый из биомассы, является возобновляемым сырьем, и при его использовании в качестве топлива как в двигателях с искровым зажиганием, так и в топливных элементах, многократно снижаются выбросы CO_2 в атмосферу. Перспективными катализаторами паровой конверсии этанола являются системы на основе оксида церия и переходных металлов, проявляющие высокую активность в реакции образования водородсодержащего газа ($\text{CO}_2 + 3 \text{H}_2$), а также селективного окисления CO в присутствии водорода, образующегося в малых количествах в виде побочного продукта [16, 17].

В данной работе приводятся экспериментальные результаты, полученные при исследовании паровой конверсии этанола на каталитической системе, содержащей медь на нанокристаллическом оксиде церия, и ее активности в данной реакции.

Экспериментальная часть

Оксид церия ($S_{\text{уд}} 220 \text{ м}^2/\text{г}$, диаметр пор 1.8 нм, средний размер частиц 5 нм) был получен в ИОНХ РАН [18–20]. Важной особенностью данного оксида церия является его гидрофильность, что позволило использовать метод пропитки по влагеомкости для нанесения металлов. Катализаторы с различным содер-

жанием меди были приготовлены пропиткой оксида церия соответствующими растворами нитрата меди. Образцы, содержащие 20 и 30% меди, были получены 2-х и 3-х-кратной пропиткой раствором нитрата меди. После пропитки все образцы сушили при 90–95°C в токе воздуха в течение 2 ч, затем кальцинировали в токе воздуха в температурно-программированном режиме 100–400°C со скоростью нагрева 5°C/мин с последующим нагревом при 400°C в течение 1 ч.

Паровую конверсию этанола проводили на установке проточного типа в интервале температур 400–550°C при атмосферном давлении и объемной скорости подачи сырья 3000 ч⁻¹ в течение 4 ч. Состав продуктов реакции конверсии этанола определяли с помощью газового хроматографа «Кристаллюкс-2000М»: насадочная колонка длиной 3 м, диаметром 3 мм, фаза – Hayesep DB, газ-носитель гелий, скорость потока 30 см³/мин, термопрограммированный режим 30–180°C. Концентрации газов на выходе из колонки определяли с помощью детектора по теплопроводности. Определение водорода проводилось хроматографически на приборе CHROM-5: насадочная колонка длиной 3 м, диаметром 3 мм, фаза – Carborapak, газ-носитель азот, скорость потока 30 см³/мин.

Результаты и их обсуждение

Конверсия этанола в водородсодержащий газ исследовалась на чистом оксиде церия в интервале температур 400–550°C, мольном соотношении вода–этанол 3:1 и скоростью подачи сырья 3000 ч⁻¹. Во всем исследуемом интервале температур в процессе паровой конверсии этанола образовывались водород, монооксид и диоксид углерода, метан, этилен, ацетальдегид и ацетон. Результаты экспериментов на чистом оксиде церия и медно-цериевых каталитических системах представлены в табл. 1.

Таблица 1. Состав продуктов конверсии этанола на CeO_2 и Cu/CeO_2 при 500°C.

Содержание меди, % масс.	Конверсия этанола, %	Выход H_2 , % от стех.	Состав продуктов, %				
			H_2	CO	CO_2	CH_4	С-другие ¹
0	70.0	16.6	46.0	0.3	20.3	10.6	22.8
1	90.1	29.1	51.5	0.2	23.0	8.4	16.9
3	93.5	28.8	51.0	1.3	22.5	6.9	18.3
5	84.6	30.5	54.0	0.2	23.1	7.3	15.4
10	63.4	30.3	59.0	0.8	22.6	8.1	9.5
20	54.0	16.0	52.0	0.3	22.2	4.9	20.6
30	57.2	18.7	52.0	0.3	22.8	7.9	17.0

¹ Этилен, ацетальдегид и ацетон.

Из табл. 1 видно, что все каталитические системы проявляют высокую активность в паровой конверсии этанола. Наибольшая конверсия этанола наблюдается на катализаторах с содержанием меди 1 и 3% масс., тогда как

максимальный выход водорода (30% от стех.) наблюдается на системах с содержанием 5 и 10% масс. меди. Следует отметить, что данная система отличается крайне низкой селективностью по монооксиду углерода, выгодно

отличающей ее от систем на основе других переходных металлов и оксида церия [21]. Содержание CO в продуктах реакции на всех катализаторах составляет менее 1.5%. Количество диоксида углерода составляет 20-23% практически для всех исследованных систем. Максимальное содержание метана (10.6%) наблюдается на чистом оксиде церия. Этилен, ацетальдегид и ацетон в большом количестве (свыше 20%) образуются на чистом оксиде церия, а также на катализаторе, содержащем 20% масс. меди. Сопоставление концентраций побочных продуктов, образующихся на чистом и модифицированном медью катализаторах при 500°C, показывает, что высокие значения конверсии этанола на чистом оксиде церия достигаются за счет реакций дегидрирования

этанола до этилена (14%), а также реакции разложения этанола до метана (10%) и CO, который, вступая в реакцию с водой, обеспечивает образование водорода. На медно-цериевых катализаторах отмечается более глубокое протекание реакций окисления, приводящее к снижению выхода углеводородов, однако часть этилена переходит в этан, образования которого на чистом CeO₂ не наблюдается. При сопоставлении выходов этана и этилена на катализаторах с различным содержанием оксида меди необходимо отметить, что минимум их выделения (5.3 и 2.6%, соответственно) приходится на систему 10% Cu/CeO₂. При варьировании температуры конверсии в диапазоне 400-550°C содержание водорода в продуктах конверсии этанола меняется (рис. 1).

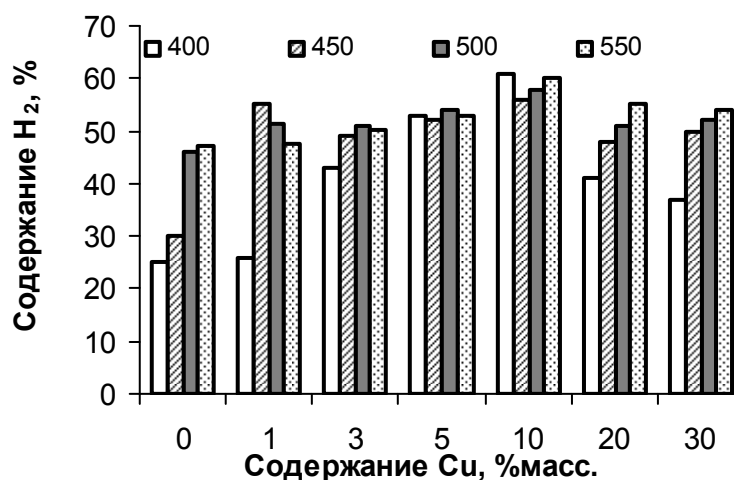


Рис. 1. Зависимость содержания водорода в продуктах паровой конверсии этанола от температуры и содержания меди на CeO₂-катализаторе.

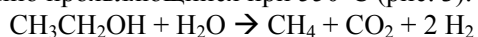
При 400°C на большинстве катализаторов основным побочным продуктом является ацетон, содержание которого колеблется от 7-8% (5-10% Cu/CeO₂) до 35% (чистый CeO₂) (рис. 2).

При образовании ацетона отмечается выделение большого количества водорода:



Сопоставление данных по образованию CO₂ и водорода с концентрацией ацетона показывает, что в случае катализаторов, содержащих менее 3 или более 20% меди, данная реакция является основным маршрутом образования водорода.

На оксиде церия и катализаторах с низким содержанием меди при 400°C образуется также значительное количество этана (11-20%), т.е. часть водорода расходуется на гидрирование этилена – продукта дегидратации этанола. При повышении температуры до 450 и 500°C вклады реакций образования ацетона и гидрирования этилена снижаются, однако увеличивается вклад реакции разложения этанола до метана, особенно проявляющийся при 550°C (рис. 3):



Стехиометрический выход водорода в реакциях образования метана и ацетона одинаков, однако уменьшение вклада реакции гидрирования этилена приводит к возрастанию концентрации водорода в продуктах конверсии.

Для катализаторов, содержащих 5 и 10% меди, содержание водорода в газообразных продуктах конверсии практически не меняется с ростом температуры от 400 до 550°C (рис. 1), значения конверсии этанола увеличиваются, достигая максимума 97% для 5% Cu/CeO₂ и 70% для 10% Cu/CeO₂. Анализ состава побочных продуктов конверсии также указывает на то, что данный диапазон концентраций меди является оптимальным для осуществления конверсии этанола в водородсодержащий газ. Наличие максимума на кривой зависимости выхода водорода от процентного содержания меди при 500°C легко объяснить, исходя из концепции о совместном участии оксида церия и меди в процессе конверсии этанола. Оксид церия способен проявлять активность в данной реакции, но селективность образования водорода невелика. Известно, что введение оксида

меди резко повышает активность оксида церия как в реакции окисления СО кислородом [22], так и в реакции конверсии водяного газа [23]. Тем не менее, активность индивидуального оксида меди в данных реакциях невелика, поскольку он достаточно быстро восстанавливается до металлической меди, гораздо менее активной в этих реакциях. Присутствие оксида церия, способного аккумулировать кислород в решетке за счет обратимого перехода $\text{Ce}^{3+} \leftrightarrow \text{Ce}^{4+}$, обеспечивает наночастицы оксида меди необходимым кислородом, препятствуя их полному восстановлению и поддерживая медь в

активном состоянии. При нанесении небольшого количества меди на оксид церия в катализе участвуют и частицы меди, и сам оксид церия, тем не менее, не удается достичь максимальных значений конверсии. В случае нанесения 20-30% меди поверхность оксида церия блокируется и сокращается площадь поверхностных контактов между оксидом церия и наночастицами меди. Оптимальные значения концентраций оксида меди лежат в области 5-10%, в этом случае на поверхности образца формируется активный слой, содержащий как частицы меди, так и оксида церия.

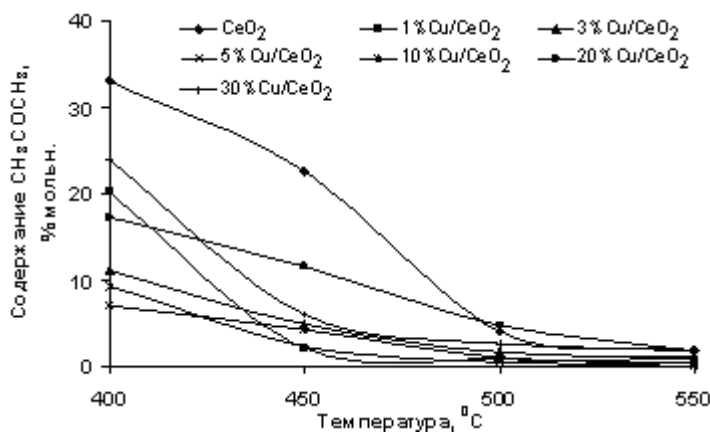


Рис. 2. Зависимость содержания ацетона в продуктах паровой конверсии этанола на Cu/CeO₂-катализаторах от температуры.

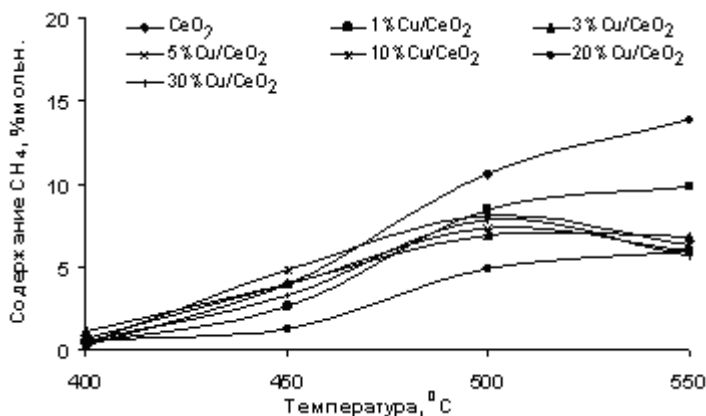


Рис. 3. Зависимость содержания метана в продуктах паровой конверсии этанола на Cu/CeO₂-катализаторах от температуры.

Таким образом, на основании полученных экспериментальных результатов определено оптимальное содержание меди в медно-цериевых оксидных катализаторах конверсии этанола. Показано, что при нанесении 5-10% оксида меди на высокоповерхностный оксид церия получают эффективные катализаторы, способные превращать водно-этанольную смесь в водородсодержащий газ с содержанием водорода до 60%. Выход водорода на данных катализаторах практически не зависит от

температуры в интервале 400-550°C, однако состав побочных продуктов изменяется в сторону увеличения выхода ацетона при низких температурах и метана - при высоких. Важнейшей характеристикой разработанной медно-цериевой оксидной каталитической системы является низкая селективность по монооксиду углерода, что дает возможность использования получаемого газа в топливных элементах.

Работа выполнена при поддержке «Haldor Topsøe A/S».

ЛИТЕРАТУРА:

1. Третьяков, В. Ф. Биоэтанол – стратегия развития топливного и нефтехимического комплекса / В. Ф. Третьяков // Химическая техника. – 2008. – № 1. – С. 8–12.
2. Данилов, А. М. Альтернативные топлива: достоинства и недостатки. Проблемы применения / А. М. Данилов, Э. Ф. Каминский, В. А. Хавкин // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2003. – Т. 47, № 6. – С. 4–11.
3. Коротеев, А. С. Перспективы использования водорода в транспортных средствах / А. С. Коротеев, В. В. Миронов, В. А. Смоляров // Международный научный журнал "Альтернативная энергетика и экология" АЭЭ. – 2004. – Т. 1, Н. 9. – С. 5–13.
4. Тарасов, Б. П. Водород для производства энергии: проблемы и перспективы / Б. П. Тарасов, М. В. Лотоцкий // Международный научный журнал "Альтернативная энергетика и экология" АЭЭ. – 2006. – Т. 8, Н. 40. – С. 72–90.
5. Месяц, Г. А. Водородная энергетика и топливные элементы / Г. А. Месяц, М. Д. Прохоров // Вестник РАН. – 2004. – Т. 74, № 7. – С. 579–597.
6. Кириллов, Н. Г. Водородная энергетика: проблемы внедрения и новые российские технологии / Н. Г. Кириллов // Международный научный журнал "Альтернативная энергетика и экология" АЭЭ. – 2006. – Т. 3, Н. 35. – С. 11–17.
7. Лукьянов, Б. Н. Каталитическое производство водорода из метанола для мобильных, стационарных и портативных энергоустановок на топливных элементах / Б. Н. Лукьянов // Успехи химии. – 2008. – Т. 77, № 11. – С. 1065–1087.
8. Production of H₂ for fuel cell applications: methanol steam reforming with sufficiently thorough cleaning of H₂ from CO impurity / A. Ya. Rozovskii [et al.] // Topics in Catalysis. – 2007. – Vol. 42-43. – P. 437–441.
9. Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: a review / A. Haryanto [et al.] // Energy & Fuels. – 2008. – Vol. 19. – P. 2098–2106.
10. Aupretre, F. Hydrogen production for fuel cells from the catalytic ethanol steam reforming / F. Aupretre, C. Descorme, D. Duprez // Topics in Catalysis. – 2004. – Vol. 30/31. – P. 487–491.
11. Hydrogen production over a commercial Pd/Al₂O₃ catalyst for fuel cell utilization / M. A. Goula [et al.] // Ionics. – 2003. – Vol. 9. – P. 248–252.
12. Steam reforming of ethanol on supported nickel catalysts / J. W. C. Liberatori [et al.] // Appl. Catalysis A: General. – 2007. – Vol. 327. – P. 197–204.
13. Laosiripojana, N. Steam reforming of ethanol with co-fed oxygen and hydrogen over Ni on high surface area ceria support / N. Laosiripojana, S. Assabumrungrat, S. Charojrochkul // Appl. Catalysis A: General. – 2007. – Vol. 327. – P. 180–188.
14. Jacobs, G. Steam reforming of ethanol over Pt/ceria with co-fed hydrogen / G. Jacobs, R. A. Keogh, B. H. Davis // J. Catalysis. – 2007. – Vol. 245. – P. 326–337.
15. Hydrogen formation in ethanol reforming on supported noble metal catalysts / A. Erdoheily [et al.] // Catalysis Today. – 2006. – Vol. 116. – P. 367–376.
16. Laosiripojana, N. Reactivity of high surface area CeO₂ synthesized by surfactant-assisted method to ethanol decomposition with and without steam / N. Laosiripojana, W. Sutthisripok, S. Assabumrungrat // Chem. Engineer. J. – 2007. – Vol. 127. – P. 31–38.
17. Laosiripojana, N. Catalytic steam reforming of ethanol over high surface area CeO₂: The role of CeO₂ as an internal pre-reforming catalyst / N. Laosiripojana, S. Assabumrungrat // Appl. Catalysis B: Environmental. – 2006. – Vol. 66. – P. 29–39.
18. Формирование нанокристаллического диоксида церия из водно-спиртовых растворов нитрата церия (III) / В. К. Иванов, Ф. Ю. Шариков, О. С. Полежаева, Ю. Д. Третьяков // Докл. РАН. Серия «Химия». – 2006. – Т. 411, № 4. – С. 485–487.
19. Фрактальная структура нанодисперсных порошков диоксида церия / В. К. Иванов, О. С. Полежаева, Г. П. Копица, А. Е. Баранчиков, Ю. Д. Третьяков // Неорган. материалы. – 2008. – Т. 44, № 3. – С. 324–330.
20. Получение наночастиц диоксида церия / Д. В. Дробот, А. В. Чуб, В. В. Воронов, П. П. Федоров, В. К. Иванов, О. С. Полежаева // Неорган. материалы. – 2008. – Т. 44, № 8. – С. 966–968.
21. Hydrogen production *via* bio-ethanol steam reforming on CeO₂-based catalysts / M. S. Yakimova, A. S. Lermontov, O. S. Polezhaeva, V. K. Ivanov, V. F. Tretyakov // Abstracts of 2nd Int. IUPAC Conference on Green Chemistry, 14-20 September 2008. – Russia, 2008. – P. 160–161.
22. Deep and selective CO oxidation on nanocrystalline CeO₂-supported catalysts / A. S. Lermontov, M. S. Yakimova, A. A. Trushin, O. S. Polezhaeva, V. K. Ivanov, V. F. Tretyakov // Abstracts of 2nd Int. Conference on Green Chemistry, 14-20 September 2008. – Russia, 2008. – P. 145–146.
23. Water–gas shift reaction over aluminum promoted Cu/CeO₂ nanocatalysts characterized by XRD, BET, TPR and cyclic voltammetry (CV) / L. Li [et al.] // Catal. Lett. – 2007. – Vol. 118. – P. 91–97.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЖИДКИХ ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ СВЯЗУЮЩИХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ МАЛЫМИ КОНЦЕНТРАЦИЯМИ ЭФИРОВ ОРТОКРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

И.Ю. Скворцов, аспирант, Л.Б. Кандырин, профессор,

П.В. Суриков, доцент, В.Н. Кулезнев, профессор

кафедра Химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: ivan@iskvortsov.ru

Рассматривается влияние малых концентраций эфиров ортокремневых кислот на физико-механические свойства эпоксидных композитов. Показано экстремальное изменение свойств в узком диапазоне концентраций модификатора в различных полимерных системах. Результаты работы сопоставлены с полученными ранее исследованиями композитов на основе эпоксидной матрицы, модифицированной углеродными нанотрубками.

It was considered the effects of low concentrations of silicic acid esters on changes of the physical and mechanical properties of epoxy composites. The following extreme changes in the properties in a narrow range of concentrations of the modifier in various polymer systems. The results are compared with previous studies of composites based on epoxy matrix modified with carbon nanotubes.

Ключевые слова: ТЭОС, золь-гель процесс, олигомер, композит, малые концентрации, эпоксидные связующие, смола, ЭТС-40, алкоксиды.

Key words: TEOS, sol-gel process, composite, low concentrations, epoxy binder, resin, ETS-40, alkoxide.

В предыдущей работе [1] был рассмотрен метод получения композитов на основе эпоксидного олигомера, модифицированного малыми концентрациями углеродных нанотрубок. Было показано значимое улучшение физико-механических свойств в диапазоне концентраций 0.1-0.3%. В настоящей работе рассматривается процесс образования композитов на основе термореактивных олигомеров с добавками кремнийорганических эфиров (тетраэтоксисилана – ТЭОС и этилсиликата – ЭТС-40). Данный процесс соответствовал известному методу золь-гель синтеза [2]. При отверждении олигомерной матрицы происходит выделение частиц из раствора эфиров в олигомере при гидролитической конденсации за счет их коагуляции в капли и роста размеров частиц. В нашем случае рост частиц в твердой матрице ограничен очень низкими скоростями диффузии компонентов, что приводит к образованию большого числа частиц дисперсной фазы нанометрового размера [3]. Ввиду их малого размера, в композите развивается большая межфазная поверхность, что сказывается на значительном изменении физико-механических свойств при столь малых концентрациях модификатора.

Влияние различных параметров на кинетику образования, структуру и свойства частиц на основе ТЭОС и других алкоксидов, осаждаемых из жидкого раствора, ранее было рассмотрено в нескольких работах. Авторы [4] изучали кинетику образования однородных кремниевых частиц из ТЭОС. Обнаружено, что частицы

новой фазы образуются за счет двух процессов: химической сшивки молекул и коагуляции их в капли. Авторы [5] исследовали влияние высоких концентраций ТЭОС и ЭТС-40 (5 – 30%) на реологические и физико-механические свойства композитов и кинетику отверждения эфиров в эпоксидной матрице при различных температурах. Показано, что скорость гидролитической конденсации экспоненциально зависит от температуры отверждения. Обнаружен рост прочности и модуля упругости композитов при 5%-ной концентрации ТЭОС. В работе [6] исследовали закономерности структурообразования, термодинамику взаимодействия органо-неорганических систем на основе гидрофильных полимеров и тетраметоксисилана. Прослежена кинетика фазовых превращений в реакционных смесях.

Настоящая работа продолжает исследования в данном направлении – разработана методика получения и исследованы свойства композитов модифицированных ТЭОС и ЭТС-40. Отличительными особенностями при этом являлись – способ получения частиц в олигомерной матрице путем осаждения из твердого раствора в процессе реакции гидролитической конденсации (золь-гель метод) и диапазон изучаемых концентраций (0.01-1%). В качестве связующих были выбраны: эпоксидный олигомер ЭД-20 (ГОСТ 10587-84), отверждаемый в присутствии стандартного аминного отвердителя – триэтилентетрамина (ТЭТА) и полиэфирный олигомер Synolite 0562-A-1 (DSM Composite Resins), отверждаемый перекисью

метилэтилкетона (ТУ 6-01-465-80). Получены и исследованы образцы, содержащие от 0 до 1% модификаторов ТЭОС и ЭТС-40.

Отверждение эпоксидных композитов проводили при 20°C (сутки) + 150°C (10 часов), а отверждение полиэфирных – при 20°C (сутки) + 80°C (10 часов). Прочность и модуль упругости композитов при сжатии определяли по ГОСТ 25.602-80.

Реакционную смесь готовили в два этапа: на первом модификатор добавляли в эпоксидный олигомер до концентрации 1% и перемешивали лопастной мешалкой в течение 5 минут. На втором этапе долю данной смеси, повторно перемешивали с олигомером в количестве, взятом для достижения необходимой концентрации модификатора в матрице. В полученную смесь добавляли отвердитель и композицию вновь тщательно перемешивали и заливали в формы. Все полученные смеси и образцы на основе ТЭОС, были прозрачны во всем исследуемом диапазоне концентраций. Композиции на основе ЭТ-40 при концентрациях более 0.1% незначительно мутнели. Статистическая обработка экспериментальных

данных проводилась по методике, представленной в работе [1].

У всех исследуемых систем наблюдалась экстремальная зависимость свойств от концентрации добавок, в узком концентрационном интервале (рис. 1). Так, максимальные изменения свойств у композитов, модифицированных ТЭОС, были получены при концентрации 0.3-0.4% и достигали 30-40% (кривая 2). Для композитов, модифицированных ЭТС-40, максимум наблюдается при вдвое меньшей концентрации – 0.1-0.2% (кривая 1), при этом прочностные свойства увеличиваются на величину того же порядка, что с использованием ТЭОС. Данный факт можно объяснить природой модификатора: ЭТС-40 является продуктом первой стадии гидролитической конденсации ТЭОС и содержит вдвое больше силоксановых групп на моль вещества. Результаты испытаний полиэфирных композитов, модифицированных ЭТС-40, показали значительный рост физико-механических свойств с максимумом (50%-ный рост модуля и прочности при сжатии), приходящимся на 0.4% (кривая 3).

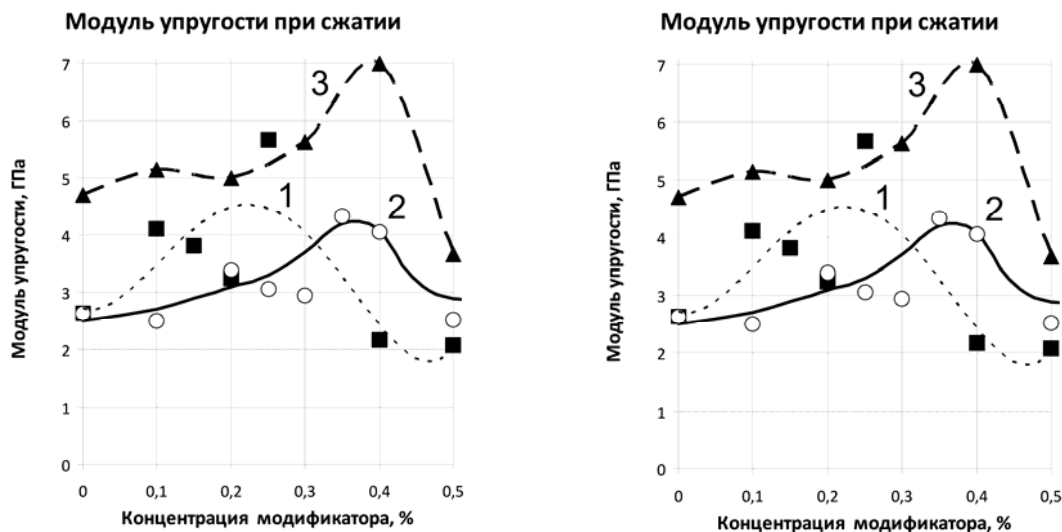


Рис. 1. Зависимость прочности и модуля упругости при сжатии от концентрации модификаторов. Состав смеси 1: ЭД-20 + ЭТС-40; 2: ЭД-20 + ТЭОС; 3: НПС + ЭТС-40.

По нашему мнению, в результате протекания реакций гидролитической конденсации, в композитах образуются твердые кремнеобразные частицы нанометрового размера. В диапазоне концентраций, дающих максимум эффекта упрочнения, достигается предельная концентрация твердых частиц в матрице композита. За счет этого и происходит значимое возрастание физико-механических свойств. Полученные зависимости очень похожи на ранее обнаруженные зависимости для композитов, содержащих углеродные нанотрубки [1]. При этом предельная рассчитанная концентрация наполнителя для частиц нанометрового размера (ϕ_{lim}) составила 0.2%.

Закключение:

- Обнаружено значительное влияние малых концентраций модификатора на физико-механические свойства. Так, прочность и модуль упругости возрастают на 20-30% при содержании 0.3-0.5% ТЭОС и 0.1-0.2% ЭТС-40 в эпоксидной матрице, и на 40-50% в полиэфирной – при содержании ЭТС-40 0.4%.

- Подобные зависимости для термореактивных олигомеров, которые определяются нанометровым размером частиц наполнителя, сформированных за счет реакции золь-гель синтеза в отвержденной матрице, следует искать в диапазоне концентраций, не превышающих ϕ_{lim} (обычно – менее 1%).

• Показано что результаты настоящей работы хорошо коррелируют с ранее полученными данными по исследованию композитов на основе эпоксидной матрицы, модифициро-

ванной углеродными нанотрубками, как по величине наблюдаемого эффекта, так и по диапазону концентраций.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Получение композитов на основе эпоксидных связующих, модифицированных малыми концентрациями углеродных нанотрубок и исследование их физико-механических свойств / И. Ю. Скворцов, Л. Б. Кандырин, П. В. Суриков, В. Н. Кулезнев // Вестник МИТХТ. – 2010. – Т. 5, № 3. – С. 108–109.
2. Mark, J. E. Hybrid organic–inorganic composites / J. E. Mark, C. Lee, P. A. Bianconi. – Washington : ACS, 1995.
3. Ajayan, P. M. Nanocomposite science and technology / P. M. Ajayan, L. S. Schadler, P. V. Braun. – New York : Wiley; 2003. –112 p.
4. Matsoukas, T. Dynamics of Growth of Silica Particles from Ammonia-Catalyzed Hydrolysis of Tetra-ethyl-orthosilicate / T. Matsoukas, E. J. Gulari // Colloid Interface Sci. – 1988. – Vol. 124. – P. 252–254.
5. Свойства эпоксидных композиций, модифицированных кремнийорганическими эфирами / Л. Б. Кандырин, Е. В. Тараненко, П. В. Тимошков, В. Н. Кулезнев // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 2007. – Т. 50, вып. 3. – С. 36–41.
6. Кулагина, Г. С. Фазовая структура в органо-неорганических гибридных гелях на основе поли-N-винилкапролактама и аморфного кремнезема / Г. С. Кулагина, В. К. Герасимов, А. Е. Чалых // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 2006. – Т. 49, вып. 2, 2006. – С. 40–44.

Вестник МИТХТ

Журнал выходит один раз в два месяца и публикует обзоры и статьи по актуальным проблемам химической технологии и смежных наук. Журнал основан в 2006 году. Учредителем журнала является Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова (МИТХТ).

Журнал входит в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертации на соискание ученой степени доктора (кандидата) наук.

• К публикации принимаются материалы, содержащие результаты оригинальных исследований, в виде полных статей, кратких сообщений, а также авторские обзоры и прогнозно-аналитические статьи по актуальным вопросам химической науки, в том числе по:

1. Теоретическим основам химической технологии
2. Химии и технологии органических веществ
3. Химии и технологии лекарственных препаратов и биологически активных соединений
4. Синтезу и переработке полимеров и композитов на их основе
5. Химии и технологии неорганических материалов
6. Химии и технологии редких и рассеянных элементов
7. Математическим методам и информационным технологиям в химии и химической технологии
8. Эколого-экономическим проблемам химических технологий.

- С правилами для авторов можно ознакомиться по адресу: www.mitht.ru
- Электронная версия журнала выходит с февраля 2006 г.
- Хорошо подготовленные статьи выходят в свет не более чем через 4 месяца после поступления в редакцию.
- Плата за публикации, в том числе с аспирантов не взимается.

Журнал в розничную продажу не поступает. Он распространяется на территории Российской Федерации и стран СНГ по каталогу агентства «Роспечать», индекс **36924**. Подписка на журнал принимается в любом почтовом отделении.