



УДК 662.754:547.26

Каталитическая конверсия этилового спирта на цеолитных катализаторах

Р. И. Кузьмина, И. И. Хорошилов, С. А. Чеботарев



Кузьмина Раиса Ивановна, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой нефтехимии и техногенной безопасности Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, kuzminaraisa@mail.ru

Хорошилов Илья Игоревич, аспирант кафедры нефтехимии и техногенной безопасности Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, horoshilovilya93@mail.ru

Чеботарев Станислав Андреевич, студент кафедры нефтехимии и техногенной безопасности Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, stasik203@yandex.ru

В статье рассмотрена возможность использования биоэтанола в качестве заменителя традиционного топлива из нефтяного сырья. Биоэтанол, полученный путем брожения из биомассы, рассматривается не только как аналог бензина или топливной добавки, но и как источник сырья для производства олефинов, ароматических углеводородов и углеводородов бензинового ряда путем каталитической конверсии. В настоящее время считается, что конверсия этанола на цеолитах протекает в несколько этапов. Механизм реакции включает дегидратацию этанола, олигомеризацию полученного этилена с последующим крекингом и ароматизацией полученных олефинов или олефиновых фрагментов. Оптимальными параметрами для проведения реакции конверсии этанола являются температура 350–420° С, давление от 0,1 до 10 МПа и расход 1–2 ч⁻¹. С увеличением давления растет селективность жидких продуктов. Проведено исследование превращения этилового спирта на отечественных цеолитных катализаторах NH₄-ЦВМ и Na-ЦВМ, а также модифицированных каталитических системах 1%Gd/NH₄-ЦВМ и 1%Gd/Na-ЦВМ. Исследования проводились на лабораторной установке проточного типа со стационарным слоем катализатора в диапазоне температур 350–500° С. Экспериментально установлено, что при использовании катализаторов NH₄-ЦВМ и 1%Gd/NH₄-ЦВМ получается продукт с высоким содержанием изопарафина, соответствующий стандарту моторного топлива Евро-5. Продукт, полученный на катализаторах Na-ЦВМ и 1%Gd/Na-ЦВМ, из-за высокого содержания ароматических углеводородов, в том числе бензола, может быть использован для повышения октанового числа моторного топлива.

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

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-2-165-169>

Введение

В настоящее время в связи со снижением мировых запасов природных энергоресурсов,

нестабильностью цен на нефтяном рынке, а также ужесточением экологических требований к моторным топливам важной задачей становится поиск альтернативных возобновляемых источников сырья. Наиболее перспективным источником возобновляемого сырья для химической и топливной промышленности является биоэтанол, полученный из биомассы. При использовании биоэтанола в качестве моторного топлива необходимо модернизировать двигатель, а также увеличивать запас топлива для сохранения среднего пробега автомобиля. Для использования в двигателях без модернизации необходимо смешение с бензином. В качестве недостатков биоэтанола можно отметить высокую коррозионную активность из-за содержания воды, а также усложнение использования в регионах с низкими температурами из-за замерзания топлива. Для решения этих проблем в последние годы внимание исследователей сосредоточено на дальнейшей переработке биоэтанола в углеводороды бензинового ряда, а также олефинов и ароматических углеводородов – сырья для нефтехимической промышленности [1–3].

Конверсия этанола на цеолитах протекает несколько стадий, первой из которых является дегидратация спирта с последующей олигомеризацией образующегося этилена, крекингом и ароматизацией получающихся олефинов или олефиновых фрагментов. Стадия дегидратации этанола проходит с высокой скоростью и практически не зависит от селективности катализатора по жидким продуктам реакции. А лимитирующей стадией конверсии этилового спирта является олигомеризация этилена, образующегося на первом этапе процесса из этанола [4–6]. Оптимальными параметрами проведения реакции конверсии этанола являются температура 350–420° С, давление от 0,1 до 10 МПа и объемная скорость потока 1–2 ч⁻¹. Изменение температурных значений в большую сторону приводит к интенсификации реакций крекинга, за счет чего увеличивается выход газообразных парафинов, в основном метана и этилена. При уменьшении температуры снижается выход целевого продукта и увеличивается выход этилена



и диэтилового эфира. При увеличении давления значительно возрастает выход жидких углеводородов [7, 8].

Жидкий продукт конверсии этанола обладает высокими значениями октанового числа, его можно использовать в качестве октанповышающих присадок для бензинового топлива. Для использования катализата в качестве моторного топлива необходимо дополнительно проводить гидрирование аренов, так как согласно экологическому стандарту топлива Евро-5 содержание ароматических углеводородов не должно превышать 30% [9].

Материалы и методы

В работе исследованы отечественные катализаторы NH_4 -ЦВМ и Na -ЦВМ, а также модифицированные каталитические системы 1%Gd/ NH_4 -ЦВМ и 1%Gd/ Na -ЦВМ.

Исследования проводили на лабораторной установке проточного типа (рис. 1) в интервале температур 350–500° С с шагом в 50° С, при атмосферном давлении с объемной скоростью подачи этанола 1 ч⁻¹. Образцы порошкообразного катализатора предварительно спрессованы ($P = 15$ атм), прокалены ($T = 500^\circ \text{C}$) и раздроблены. Для загрузки в лабораторную установку использована фракция с размером зерна 2–3 мм, объем загрузки катализатора – 11 см³. Перед опытом катализатор активировали в токе воздуха при температуре 500° С в течение 2 ч при скорости подачи газа 2 л/ч. Сырье поступает в реактор через систему подачи, снабженную трехходовым краном. Реактор представляет собой трубку из

кварцевого стекла, заполненную катализатором. Нагрев реакционной зоны реактора производится электрической печью, температура реактора контролируется при помощи термопары. Прореагировавшее сырье поступает в приемник, охлаждаемый водой со льдом. В приемнике пары продуктов реакции частично конденсируются. Несконденсированные газообразные продукты поступают в газометр, заполненный насыщенным раствором NaCl . О давлении газа в системе судят по показаниям манометра. Система отбора газов снабжена трехходовым краном, что позволяет направлять газовый поток в газометр или на выброс. Хроматографический анализ продуктов проводили методом газожидкостной и газоадсорбционной хроматографии на аналитическом стационарном лабораторном хроматографе «Кристалл 5000», предназначенном для анализа органических соединений с температурой кипения до 250° С. Хроматограф оснащен колонкой ДВ-1 длиной 100 м и диаметром 0.25 мм, неподвижной жидкой фазой является полиметилсилоксан. Газ-носитель – гелий. Анализ компонентного состава проводится с помощью пламенно-ионизационного детектора (ПИД). Идентификация компонентов осуществлялась с использованием стандартов «Алкилаты», «Нафта», «Риформат». Расчет концентрации компонентов (вес. %, объем. %, мол. %), средней молекулярной массы, относительной плотности, давления насыщенных паров, октановых чисел по ИМ и ММ, температуры выкипания проводится с помощью программы «Хроматэк-Аналитик», специально разработанной для детального углеводородного анализа [5].

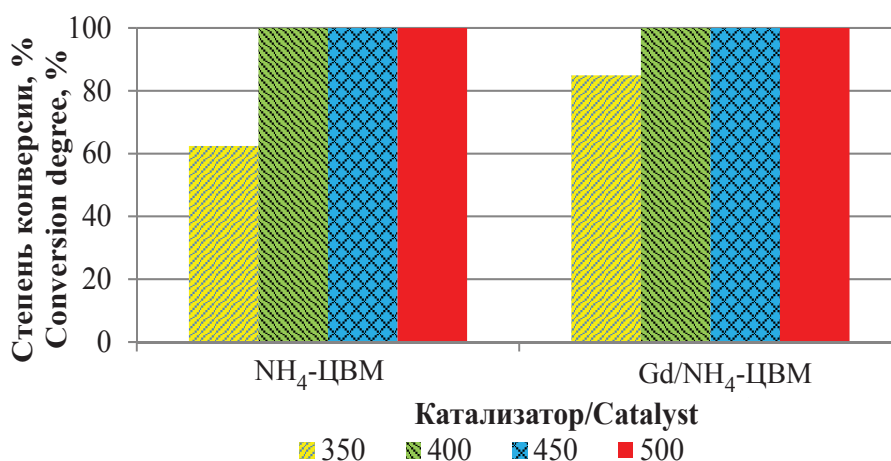


Рис. 1. Зависимость степени конверсии этилового спирта от температуры на катализаторах NH_4 -ЦВМ и 1%Gd/ NH_4 -ЦВМ

Fig. 1. Dependence of ethanol conversion on the temperature over catalysts NH_4 -CVM and 1%Gd/ NH_4 -CVM



Результаты и их обсуждение

Опыты проводились на высококремнистых цеолитах типа NH₄-ЦВМ и Na-ЦВМ, а также каталитических системах модифицированным гадолинием. Каталитическая активность цеолитов типа ЦВМ в процессах превращения углеводородов различных классов обусловлена как молекулярно-ситовыми, так и кислотными свойствами, что, в свою очередь, определяется такими факторами, как варьирование соотношения алюминия и кремния в реакционной смеси на стадии гидротермального синтеза

(силикатный модуль), методы предварительной обработки и модифицирование цеолита различными элементами.

С увеличением температуры протекания реакции глубина превращений этанола на катализаторах NH₄-ЦВМ и 1%Gd/NH₄-ЦВМ достигает 99.9% (см. рис. 1).

С увеличением температуры наблюдается рост содержания пропана, что свидетельствует об усилении крекирующей способности катализатора. Катализатор проявляет активность в реакциях изомеризации и ароматизации (табл. 1).

Таблица 1 / Table 1

Групповой углеводородный состав жидкого продукта превращения этилового спирта при разных температурах на катализаторах NH₄-ЦВМ и 1%Gd/NH₄-ЦВМ
Hydrocarbon-type content of liquid product of ethanol change in various temperatures over catalysts NH₄-CVM and 1%Gd/NH₄-CVM

Компонент, % мас. / Component, % wt	Катализатор / Catalyst							
	NH ₄ -ЦВМ / NH ₄ -CVM				1%Gd/NH ₄ -ЦВМ / 1%Gd/NH ₄ -CVM			
	350	400	450	500	350	400	450	500
Парафины / Paraffins	3.0	1.8	1.0	0.7	0.7	0.8	1.1	2.4
Изопарафины / Isoparaffins	49.6	23.9	23.3	19.2	17.3	22.4	28.2	52.4
Ароматика, в том числе бензол / Aromatic, including benzene	23.6 0.1	42.2 3.4	62.0 7.5	28.9 3.4	15.3 0.1	47.0 4.9	68.8 7.2	24.9 11.9
Нафтыны / Naphthenes	4.4	2.8	0.9	19.4	16.5	6.7	0.7	0.7
Олефины / Olefins	1.6	5.7	3.0	4.6	8.2	4.7	1.2	3.3
Октановое число (ИМ)	104	108	117	102	95	112	117	97
Октановое число (ММ) Octane number (RM)	81	78	86	75	76	82	86	77

Содержание парафинов изо-строения на катализаторе NH₄-ЦВМ с ростом температуры снижается, а наибольшее значение наблюдается при температуре 350° С и составляет 49.6%. При введении в состав катализатора модифицирующей добавки гадолиния с ростом температуры содержание изопарафинов возрастает и составляет 52.4% при 500° С. Содержание ароматических соединений с ростом температуры возрастает и достигает максимума при температуре 450° С на обоих катализаторах. За счет высокого содержания ароматических и изопарафиновых углеводородов при температуре 450° С наблюдается наибольшее значение октанового числа. Согласно стандарту качества топлива Евро-5, продукт, полученный при температуре 350° С на обоих катализаторах, возможно использовать в качестве автомобильного топлива.

При превращении этилового спирта на цеолитных катализаторах Na-ЦВМ и 1%Gd/Na-ЦВМ с ростом температуры степень конверсии возрастает и достигает 99.9% (рис. 2).

При превращении этилового спирта на цеолитных катализаторах Na-ЦВМ и 1%Gd/Na-ЦВМ с ростом температуры наблюдается увеличение содержания нафтенных и олефинов, а также ароматических углеводородов, в том числе и бензола. Содержание изопарафинов на катализаторе Na-ЦВМ с ростом температуры снижается, а на катализаторе с добавлением 1% гадолиния, наоборот, наблюдается незначительное увеличение. Из-за высокого содержания ароматических углеводородов полученный продукт возможно использовать в качестве октановышающей добавки к моторному топливу (табл. 2).

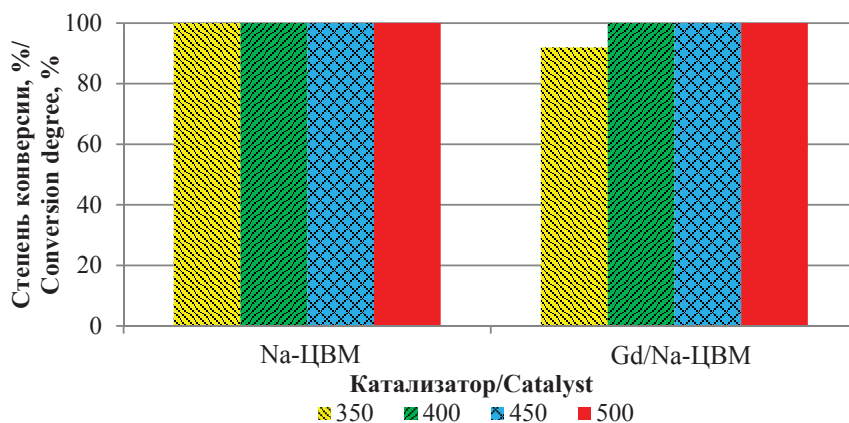


Рис. 2. Зависимость степени конверсии этилового спирта от температуры на цеолитных катализаторах Na-ЦВМ и 1%Gd/Na-ЦВМ

Fig. 2. Dependence of ethanol conversion on the temperature over zeolite catalysts Na-CVM and 1%Gd/Na-CVM

Таблица 2 / Table 2

Групповой углеводородный состав жидкого продукта превращения этилового спирта при разных температурах на катализаторах Na-ЦВМ и 1%Gd/Na-ЦВМ
Hydrocarbon-type content of liquid product of ethanol change in various temperatures over catalysts Na-CVM and 1%Gd/Na-CVM

Компонент, % мас. / Component, % wt	Катализатор / Catalyst							
	Na-ЦВМ / Na-CVM				1%Gd/Na-ЦВМ / 1%Gd/Na-CVM			
	350	400	450	500	350	400	450	500
Парафины / Paraffins	1.5	3.1	5.5	1.3	1.6	6.3	2.6	1.5
Изопарафины / Isoparaffins	28.9	25.6	22.8	20.1	26.9	26.9	27.8	28.2
Ароматика, в том числе бензол / Aromatic, including benzene	37.6 2.1	52.2 5.7	56.1 10.7	64.2 12.4	15.5 0.1	41.1 2.0	50.4 3.1	52.5 8.2
Нафтены / Naphthenes	4.3	1.8	0.8	0.7	10.6	7.8	2.4	1.7
Олефины / Olefins	8.7	2.9	1.2	0.2	14.5	6.7	4.0	3.2
Октановое число (ИМ) / Octane number (MM)	105	112	115	113	85	106	110	113
Октановое число (ММ)	80	85	81	86	74	91	79	79

Выводы

1. При превращении этилового спирта при температуре 350° С на всех каталитических системах достигается наибольшая селективность по жидким углеводородам, которая составляет 34%.

2. Экспериментально доказано, что при температуре 350° С идет превращение этилового спирта на катализаторе NH₄-ЦВМ с образованием моторного топлива с высоким показателем октанового числа (104 и 81 – по исследовательскому и моторному методам соответственно), а на каталитической системе 1%Gd/NH₄-ЦВМ – топлива (с октановым числом 94 и 76 – по исследовательскому и моторному методам соответственно), которое соответствует стандарту Евро-5.

Список литературы

1. Варфоломеев С. Д., Моисеев И. И., Мясоедов Б. Ф. Энергоносители из возобновляемого сырья // Вестник Российской академии наук. 2009. Т. 79, № 7. С. 595–607.
2. Моисеев И. И., Платэ Н. А., Варфоломеев С. Д. Альтернативные источники органических топлив // Вестник Российской академии наук. 2006. Т. 76, № 5. С. 427–437.
3. Чернова Н. И., Коробкова Т. П., Киселева С. В. Биомасса как источник энергии // Вестник Российской академии естественных наук. 2010. № 1. С. 54–60.
4. Третьяков В. Ф., Макаревич Ю. И., Тальшинский Р. М., Французова Н. А., Третьяков К. В. Каталитические превращения биоэтанола. Обзор // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5, № 4. С. 5–22.
5. Karthikeyan K. R., Yong W. Ethanol conversion to hydrocarbons on HZSM-5 : Effect of reaction conditions



- and Si/Al ratio on the product distributions // *Catalysis Today*. 2014. Vol. 1. P. 203–217.
6. Третьяков В. Ф., Лермонтов А. С., Макаrfи Ю. И., Якимова М. С., Французова Н. А., Коваль Л. М., Ерофеев В. И. Синтез моторных топлив из биоэтанола // *Химия и технология топлив и масел*. 2008. № 6. С. 30–34.
 7. Кузьмина Р. И., Пилипенко А. Ю., Хорошилов И. И., Фролов М. П. Конверсия этанола на цеолитах // *Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология*. 2015. Т. 15, вып. 4. С. 30–41.
 8. Третьяков В. Ф., Макаrfи Ю. И., Талышинский Р. М., Французова Н. А., Торховский В. Н., Антонюк С. Н., Третьяков К. В. Каталитические превращения биоэтанола // *Вестник МИТХТ*. 2010. Т. 5, № 4. С. 77–86.
 9. Третьяков В. Ф., Масюткина Т. Н., Лермонтов А. С., Бурдейная Т. Н. Биоэтанол-сырьё для получения компонентов моторных топлив и нефтехимических продуктов // *Катализ в промышленности*. 2006. Т. 2, № 4. С. 12–17.

Образец для цитирования:

Кузьмина Р. И., Хорошилов И. И., Чеботарев С. А. Каталитическая конверсия этилового спирта на цеолитных катализаторах // *Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология*. 2019. Т. 19, вып. 2. С. 165–169. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-2-165-169>

Catalytic Conversion of Ethyl Alcohol on Zeolite Catalysts

R. I. Kuz'mina, I. I. Khoroshilov, S. A. Chebotarev

Raisa I. Kuz'mina, <https://orcid.org/0000-0001-6850-4510>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, kuzminaraisa@mail.ru

Ilya I. Khoroshilov, <https://orcid.org/0000-0001-9492-245X>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, horoshilovilya93@mail.ru

Stanislav A. Chebotarev, <https://orcid.org/0000-0003-0610-6888>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, stasik203@yandex.ru

This article describes the possibility of using bioethanol as a substitute for conventional fuel from petroleum feedstocks. Bioethanol obtained by fermentation from biomass is considered not only as an analogue of gasoline or a fuel additive, but also as a source of raw materials for the production of olefins, aromatic hydrocarbons and gasoline range hydrocarbons by means of catalytic conversion. At present, it is believed that the conversion of ethanol on zeolites proceeds in several stages. The reaction mechanism includes dehydration of ethanol, oligomerization of the resulting ethylene, followed by cracking and aromatization of the resulting olefins or olefinic moieties. The optimal parameters for carrying out the ethanol conversion reaction are a temperature of 350–420 °C, a pressure of 0.1 to 10 MPa and a flow rate of 1–2 h⁻¹. With increasing pressure, the selectivity for liquid products increases. The domestic catalysts NH₄-CVM and Na-CVM, as well as the modified catalytic systems of 1%Gd/NH₄-CVM and 1%Gd/Na-CVM were studied. The investigations were carried out on a laboratory flow-type plant with a stationary catalyst bed, in the temperature range 350–500 °C. It has been experimentally established that a product with a high isoparaffin content and corresponding to the EURO-5 motor fuel standard is formed on NH₄-CVM catalysts and 1Gd/NH₄-CVM. The product obtained with Na-CVM catalysts and 1%Gd/Na-CVM due to the high content of aromatic hydrocarbons, including benzene, can be used to increase the octane number of motor-fuel.

Keywords: bioethanol, gasoline hydrocarbons, olefins, aromatic hydrocarbons, synthetic transport fuel, zeolite catalysts.

Cite this article as:

Kuz'mina R. I., Khoroshilov I. I., Chebotarev S. A. Catalytic Conversion of Ethyl Alcohol on Zeolite Catalysts. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2019, vol. 19, iss. 2, pp. 165–169 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-2-165-169>

References

1. Varfolomeev S. D., Moiseev I. I., Myasoedov B. F. Energonositeli iz vozobnovlyаемого syr'ya [Energy from renewable raw materials]. *Vestnik RAN*, 2009, vol. 79, no. 7, pp. 595–607 (in Russian).
2. Moiseev I. I., Plate H. A., Varfolomeev S. D. Al'ternativnye istochniki organicheskikh topliv [Alternative sources of organic fuels]. *Vestnik RAN*, 2006, vol. 76, no. 5, pp. 427–437 (in Russian).
3. Chernova N. I., Korobkova T. P., Kiseleva S. V. Biomassa kak istochnik energii [Biomass as a power source]. *Vestnik RAEN*, 2010, no. 1, pp. 54–60 (in Russian).
4. Tretyakov V. F., Makarfi Y. I., Talyshinsky R. M., Frantsuzova N. A., Tretyakov K. V. Catalytic conversion of bio-ethanol. Review. *Vestnik MITHT*, 2010, vol. 5, no. 4, pp. 5–22 (in Russian).
5. Karthikeyan K. R., Yong W. Ethanol conversion to hydrocarbons on HZSM-5: Effect of reaction conditions and Si/Al ratio on the product distributions. *Catalysis Today*, 2014, vol. 1, pp. 203–217.
6. Tretyakov V. F., Lermontov A. S., Makarfi Yu. I., Yakimova M. S., Frantsuzova N. A., Koval' L. M., Erofeev V. I. Motor Fuel Synthesis on the Base of Bioethanol. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2008, no. 6, pp. 30–34 (in Russian).
7. Kuz'mina R. I., Pilipenko A. Y., Khoroshilov I. I., Frolov M. P. Ethanol Conversion on Zeolites. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2015, vol. 15, iss. 4, pp. 30–41 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2015-15-4-30-41
8. Tretyakov V. F., Makarfi Yu. I., Talyshinsky R. M., Frantsuzova N. A., Torhovskiy V. N., Antonuk S. N., Tretyakov K. V. Catalytic conversion of ethanol to hydrocarbons. *Vestnik MITHT*, 2010, vol. 5, no. 4, pp. 77–86 (in Russian).
9. Tretyakov V. F., Masyutina T. N., Lermontov A. S., Burdeynaya T. N. Bioethanol-syr'e dlya polucheniya komponentov motornyh topliv i neftekhimicheskikh produktov [Bioethanol-raw material for the production of motor fuel components and petrochemical products]. *Catalysis in industry*, 2006, vol. 2, no. 4, pp. 12–17 (in Russian).