

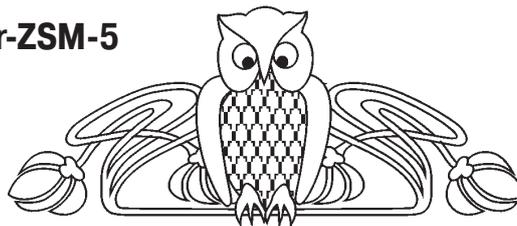


УДК 542

КОНВЕРСИЯ ЭТАНОЛА НА КАТАЛИЗАТОРЕ Zr-ZSM-5

А. Ю. Пилипенко, Р. И. Кузьмина, Е. В. Зюмченко

Саратовский государственный университет
E-mail: kuzminaraisa@mail.ru



Проведено исследование превращения этанола на высококремнистом цеолите типа ZSM-5, модифицированного цирконием, в интервале температур 300–500°C. Установлено, что процесс превращения этанола включает в себя реакции олигомеризации, крекинга, изомеризации и ароматизации.

Ключевые слова: этиловый спирт, олигомеризация, ZSM-5, высококремнистый цеолит, этилен.

Ethanol Conversion over Catalyst Zr-ZSM-5

A. Y. Pilipenko, R. I. Kuzmina, E. V. Zjumchenko

A study of ethanol conversion was carried out over high-silica zeolite ZSM-5 modified with zirconium, at temperatures of 300–500°C. It was established that ethanol conversion process involves oligomerization, cracking, isomerization and aromatization.

Key words: ethyl alcohol, oligomerization, ZSM-5, high-silica zeolite, ethylene.

Введение

В настоящее время в связи с растущим мировым потреблением углеводородного топлива и сокращением нефтяных запасов ведется активный поиск замены традиционного углеводородного сырья. Использование альтернативных видов сырья для производства химической продукции и синтетических углеводородных топлив позволит снизить их зависимость от нефти и сократить выбросы вредных веществ в окружающую среду [1–3].

Одним из доступных альтернативных источников сырья является биомасса, основным традиционным способом превращения которой является ее ферментация в биоэтанол. При превращении биоэтанола на цеолите со структурой HZSM-5 образуется ряд ароматических и алифатических углеводородов различного строения. Этот процесс по аналогии с процессом конверсии метанола MTG (methanol-to-gasoline) известен под названием ETG (ethanol-to-gasoline) [4, 5].

Этанол рассматривается как один из главных заменителей нефти для получения компонентов моторных топлив, олефинов (в основном этилена) и ароматических углеводородов. Для процесса конверсии этанола 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. Механизм реакции включает в себя дегидратацию этанола, олигомеризацию образующегося этилена с последующим крекингом и ароматизацией получающихся олефинов или олефиновых фрагментов. Первая стадия дегидратации этанола проходит с высокой скоростью и практически не зависит от селективности катализатора по жидким продуктам реакции. А ключевой лимитирующей стадией конверсии этанола является олигомеризация этилена, образующегося на первом этапе процесса из этанола [6–8].

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 углеводородов. Снижение температуры ведет к понижению выхода целевых продуктов и повышению выхода диэтилового эфира и этилена. При повышении давления селективность по жидким продуктам увеличивается. При повышении объемной скорости потока наблюдается снижение выхода углеводородов, а использование меньших скоростей не приводит к значительному повышению селективности [9, 10].

Экспериментальная часть

С целью изучения каталитической активности цеолита типа ZSM-5 (M=80 моль/моль) модифицированного цирконием (1мас.% Zr). Исследования проводили на лабораторной установке проточного типа (рис. 1) в интервале температур 300–500°C с шагом в 50°C, при атмосферном давлении с объемной скоростью подачи этанола 1 ч⁻¹.

Образцы порошкообразного катализатора предварительно спрессованы (P = 15 атм),

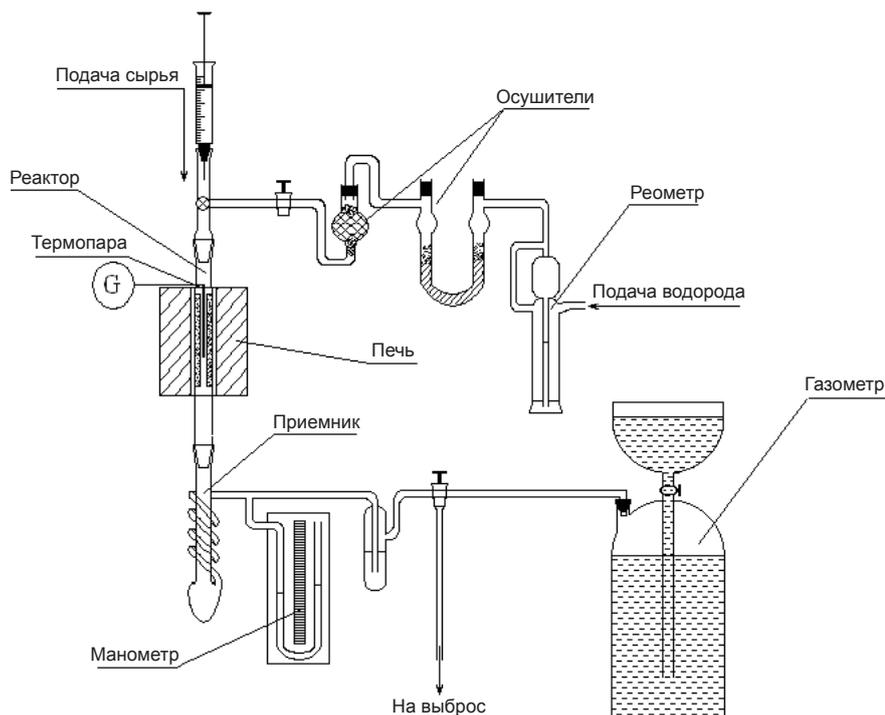


Рис. 1. Схема лабораторной установки

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^oC 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^oC. Хроматограф оснащен колонкой DB-1

длинной 100 м, 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 концентраций компонентов (вес. %, объем. %, мол. %), средняя молекулярная масса, относительная плотность, давление насыщенных паров, октановые числа по ИМ и ММ, температура выкипания, проводятся с помощью программы «Хроматэк-Аналитик», специально разработанной для детального углеводородного анализа.

Результаты и их обсуждение

Опыты проводились на высококремнистом цеолите типа ZSM-5 (M=80 моль/моль) модифицированным цирконием. Каталитическая активность цеолитов типа ZSM-5 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 (табл. 1).



Таблица 1

Общий углеводородный состав жидких и газообразных продуктов
(кат. Zr-ZSM-5, M = 80 моль/моль, объемная скорость подачи сырья 1 ч⁻¹)

Продукт	Массовое содержание, %				
	300°C	350°C	400°C	450°C	500°C
C ₁ -C ₂	0,0	0,8	1,7	3,5	4,6
C ₂ H ₄	1,4	0,9	0,3	0,9	1,3
C ₃ H ₈	7,7	5,6	14,8	16,2	18,8
n-C ₄ -C ₅	1,8	3,3	0,7	0,6	0,4
n-гексан	0,7	0,5	0,1	0,0	0,0
i-C ₄ -C ₆	16,9	19,0	13,6	9,5	8,3
i-C ₇ -C ₁₄	3,7	5,8	1,3	0,8	0,2
n-C ₇ -C ₁₄	0,6	0,2	0,2	0,1	0,0
Алкены C ₄ -C ₆	3,6	1,5	0,1	0,2	0,2
Алкены C ₇ -C ₁₄	1,4	0,7	0,0	0,0	0,0
Ar-C ₆ -C ₈	3,3	8,0	19,0	17,0	18,8
Ar-C ₉ -C ₁₄	3,5	3,8	1,9	1,3	0,8
Нафтены C ₅ -C ₆	0,6	1,0	0,1	0,1	0,0
Нафтены C ₇ -C ₁₄	2,0	1,6	0,5	0,4	0,3
H ₂ O	50,5	47,2	45,6	49,2	46,1

С увеличением температуры протекания реакции глубина превращений этанола достигает 99,9%. С увеличением температуры наблюдается рост содержания пропана, что свидетельствует об усилении крекирующей способности катализатора. Катализатор проявляет активность в реакциях изомеризации и ароматизации. Максимальный выход изоалканов наблюдается при температуре процесса 350°C. Также с увеличением температуры увеличивается выход ароматических углеводородов.

Детальный хроматографический анализ состава образующихся ароматических углеводородов указывает на превалирование толуола и ксилолов. Максимальное содержание толуола и ксилола в продуктах реакции наблюдается при температуре 400°C. При 400°C наблюдается максимальный выход толуола, очевидно, можно предположить, что толуол может образовываться по ряду механизмов (рис. 2) [9]:

1) алкилирование бензола метильными фрагментами распада этанола;

2) расщепление производных бензола, образующихся в результате циклизации алкильных фрагментов;

3) дегидроциклизация C₇₊-углеводородов – продуктов крекинга более длинных цепей.

Анализ экспериментальных результатов показал, что олигомеры этилена, вероятно, 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.

С увеличением температуры увеличивается октановое число полученного катализата за счет увеличения содержания ароматических углеводородов и углеводородов изо-строения (табл. 2).

Таблица 2

Октановое число катализата

Температура, °C	300	350	400	450	500
ОЧИМ	94	100	115	117	118
ОЧММ	81	83	96	97	97

Наилучший углеводородный состав был отмечен при 350°C, изопарафины 24,8% масс, арены 11,8% масс. Исходя из этого провели опыт с объемной скоростью подачи сырья 2 ч⁻¹ (табл. 3).

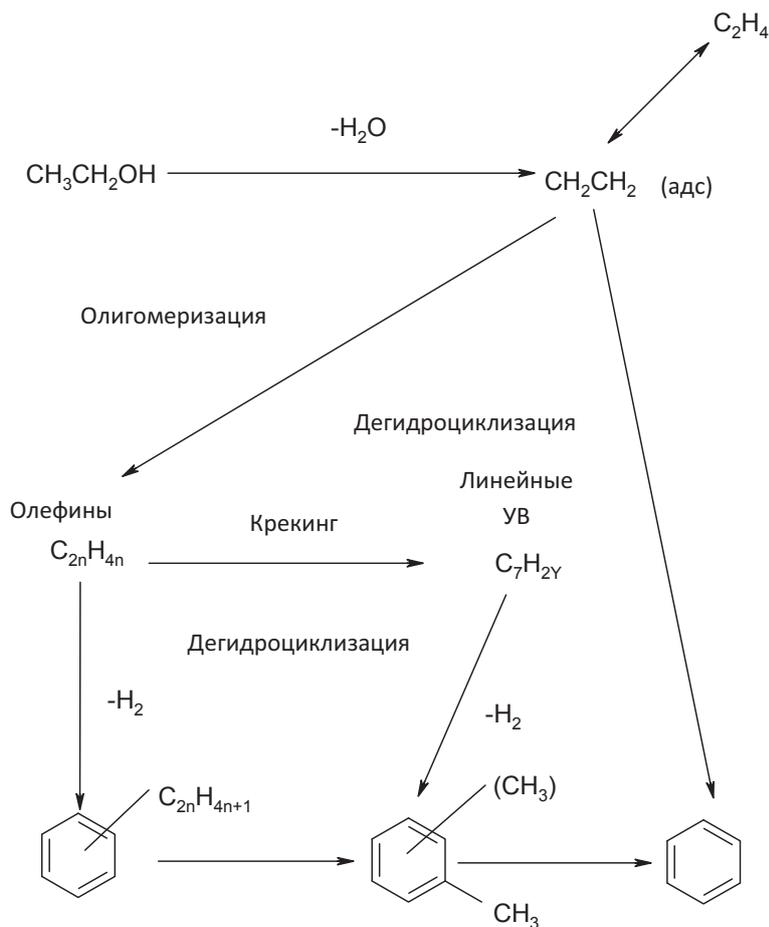


Рис. 2. Схема превращения этанола на цеолитном катализаторе

Таблица 3

Общий углеводородный состав жидких и газообразных продуктов при температуре 350°C (кат. Zr-ZSM-5, M=80 моль/моль, объемная скорость подачи сырья 1–2ч⁻¹)

Продукт	Массовое содержание, %	
	Объемная скорость подачи сырья 1ч ⁻¹	Объемная скорость подачи сырья 2ч ⁻¹
C ₁ -C ₂	0,8	0,1
C ₂ H ₄	0,9	2,7
C ₃ H ₈	5,6	7,9
n-C ₄ -C ₅	3,3	0,7
n-гексан	0,5	1,2
i-C ₄ -C ₆	19,0	13,2
i-C ₇ -C ₁₄	5,8	10,5
n-C ₇ -C ₁₄	0,2	0,5
Алкены C ₄ -C ₆	1,5	2,4
Алкены C ₇ -C ₁₄	0,7	0,9
Аг-C ₆ -C ₈	8,0	0,1
Аг-C ₉ -C ₁₄	3,8	4,3
Нафтены C ₅ -C ₆	1,0	1,0
Нафтены C ₇ -C ₁₄	1,6	3,3
H ₂ O	47,2	51,2



Из полученных данных можно сделать предположение, что бензол образуется путем дегидроциклизации n-гексана, а производные бензола, вероятно, образуются путем дегидрирования нафтенов C₇₊ и алкилированием бензола.

Максимальный выход жидких углеводородов достигается при объемной скорости потока 2 ч⁻¹. С увеличением объемной скорости подачи этанола происходит снижение октанового числа (ОЧММ) с 83 до 74 и со 100 до 96 по (ОЧИМ) соответственно. Концентрация этилена возрастает с увеличением скорости потока. При больших скоростях потока содержание этилена возрастает. Концентрация фракции C₃ с увеличением скорости потока возрастает. Возрастание концентрации этилена с увеличением скорости подачи этанола, вероятно, связано в первую очередь с высокой скоростью протекания реакции дегидратации эта-

нола. Этилен является основным интермедиатом данного процесса. Можно предположить дальнейшие стадии – это его олигомеризация, крекинг и ароматизация полученных олигомеров. Данные стадии проходят во внутреннем объеме цеолита с гораздо меньшей скоростью, чем дегидратация этилена, проходящая как во внутреннем объеме, так и на внешней поверхности гранул. Избыток этилена препятствует выходу продуктов синтеза из внутреннего объема катализатора, приводя к неэффективному использованию цеолитной составляющей и к его частичной дезактивации, что проявляется при высоких скоростях потоков. При повышенной скорости подачи процессы крекинга играют более значительную роль, не давая образоваться олигомерам достаточной длины и приводя к повышению выхода пропан-бутановой фракции (рис. 3, 4).

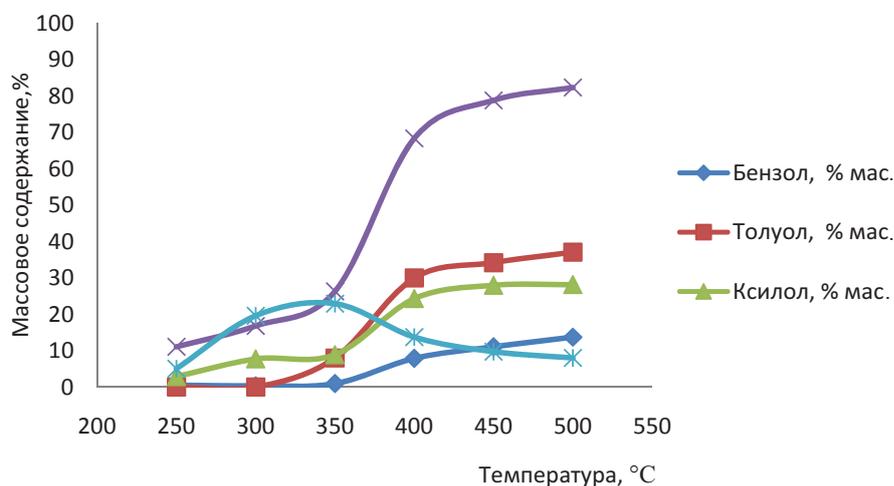


Рис. 3. Массовое содержание продуктов основных направлений реакций (кат. Zr-ZSM-5, M = 80 моль/моль)

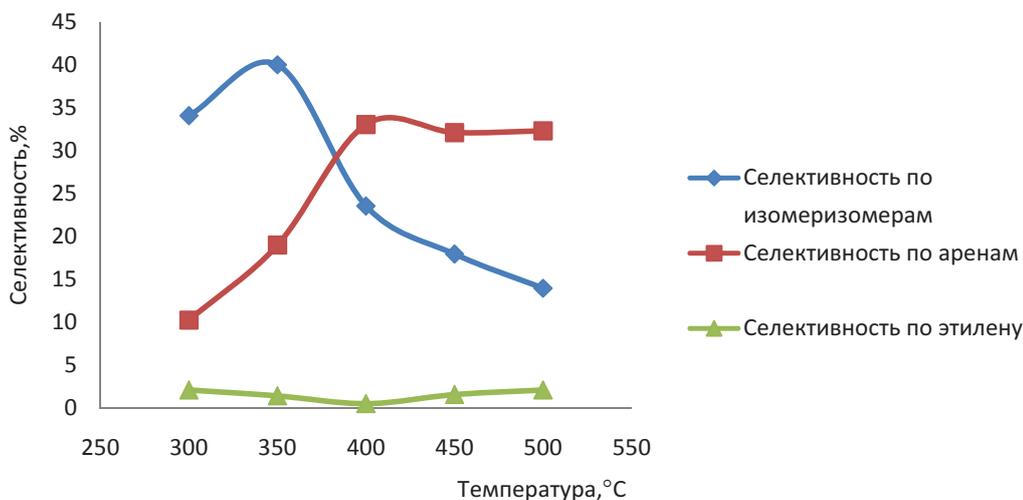


Рис. 4. Селективность по целевым реакциям (кат. Zr-ZSM-5, M=80 моль/моль)



Заклучение

В ходе проведенной работы показана селективность катализатора по ароматическим углеводородам и изоалканам. Наилучшие данные были получены при температуре 350°C. Полученный катализатор соответствует стандарту Евро-5 по содержанию бензола и олефинов в топливе. Установлено, что максимальный выход жидких углеводородов достигается при объемной скорости потока 2 ч⁻¹.

Список литературы

1. Третьяков В. Ф. Биоэтанол – стратегия развития топливного и нефтехимического комплекса // Хим. техника. 2008. № 1. С. 8–12.
2. Van Haveren J., Scott E. L., Sanders J. Bulk chemicals from biomass // Biofuels, Bioprod. Bioref. 2008. Vol. 2. P. 41–57.
3. Третьяков В. Ф., Чан Тхи Куинь Ньы и др. Каталитическая конверсия биоэтанола в ароматические углеводороды в присутствии перекиси водорода // Вестн. МИТХТ. 2013. Т. 8, № 6. С. 37–41.
4. Schulz J., Bander mann F. Conversion of ethanol over zeolite H-ZSM-5 // Chem. Eng. Technol. 1994. Vol. 17. P. 179–186.
5. Aguayo A. T., Gayubo A. G., Tarro A. M., Atutxa A., Bilbao J. Study of operating variables in the transformation of aqueous ethanol into hydrocarbons on an HZSM-5 zeolite // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2002. Vol. 77. P. 211–216.
6. Третьяков В. Ф., Макаرفи Ю. И., Тальшинский Р. М. Каталитические превращения биоэтанола. Обзор // Вестн. МИТХТ. 2010. Т. 5, № 4. С. 5–22.
7. 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.
8. Третьяков В. Ф., Лермонтов А. С., Макаرفи 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. Т. 44, № 6. С. 30–34.
9. Третьяков В. Ф., Макаرفи Ю. И., Тальшинский Р. М. Каталитические превращения биоэтанола // Вестн. МИТХТ. 2010. Т. 5, № 4. С. 77–86.
10. Третьяков В. Ф., Масютина Т. Н., Лермонтов А. С., Бурдейная Т. Н. Биоэтанол-сырье для получения компонентов моторных топлив и нефтехимических продуктов // Катализ в промышленности. 2006. Т. 2, № 4. С. 12–17.

УДК 547.814.1

3-(1, 3-ДИОКСОБУТАН-1-ИЛ)-2Н-ХРОМЕН-2-ОН В РЕАКЦИЯХ С КАРБАМИДАМИ

И. В. Страшила, О. А. Мажукина, О. В. Федотова, С. М. Р. Аль Мансури

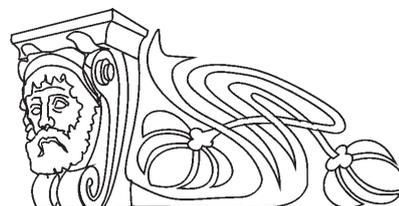
Саратовский государственный университет
E-mail: chem_dreamer@mail.ru

Впервые изучены реакции 3-ацетоацетил-2Н-хромен-2-она с карбамидами в термическом и микроволновом варианте. Получены нового типа гетеросистемы дигидрооксазинилхроменового, дигидрохроменопиримидин(тион)ового рядов. Обнаружена возможность димеризации посредством простой эфирной связи пиранохроменового и хроменотетрагидропиридинового фрагментов. Предложены вероятные схемы превращений. **Ключевые слова:** 2Н-хромен-2-он, карбамиды, дигидрооксазинилхроменон, дигидрохроменопиримидин(тион).

3-(1, 3-dioxobutan-1-il)-2H-chromen-2-one in Reactions with Ureas

I. V. Strashilina, O. A. Mazhukina,
O. V. Fedotova, S. M. R. Al Mansoori

First studied the reaction of 3-acetoacethyl-2H-chromen-2-one with ureas in thermal- and microwave-assisted embodiment. A new type of dihydrooxazinylchromenone and dihydrochromenpyri-



midinon(thione) heterosystems were obtained. The possibility of dimerization through the ether linkage between pyranochromene and chromentetrahydropyridine fragments was found. Probable transformations schemes were suggested.

Key words: 2H-chromen-2-one, ureas, dihydrooxazinylchromenone dihydrochromenpyrimidinon(thione).

Замещенные 2Н-пиран-2-оны и их бензанелированные аналоги обладают широким спектром физиологической активности [1–5], что привлекает внимание к изучению их свойств. Полиоксосоединения бензопиран-2-онового (хромен-2-онового) ряда также являются ценными субстратами с высоким химическим потенциалом в органическом синтезе, обусловленным наличием карбонильных групп различного характера (кетонной и лактонной), гетероциклической системы,