

- аспекты // Вестник Российской Академии наука. 2009. Т. 79. № 7. С. 595.
4. Варфоломеев С.Д., Калюжный С.В., Медман Д.Я. Химические основы биотехнологии получения топлив // Успехи химии. 1988. Т. 57. Вып. 7. С. 1201.
  5. Варфоломеев С.Д., Ефременко Е.Н., Крылова Л.П. Биотоплива // Успехи химии. 2010. Т. 79. Вып. 6.
  6. Холькин Ю.И. Технология гидролизных производств. М.: Лесная промышленность, 1989.

УДК 662.754

## КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ БИОЭТАНОЛА В УГЛЕВОДОРОДНЫЕ ТОПЛИВА

© 2010 г. **В.Ф. Третьяков**<sup>1</sup>,  
**Ю.И. Макаرفи**<sup>2</sup>,  
**К.В. Третьяков**<sup>1</sup>,  
**Н.А. Французова**<sup>2</sup>,  
**Р.М. Талышинский**<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

<sup>2</sup> Московская академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова

### Введение

Увеличение цен на нефть, в связи с истощением ее мировых природных ресурсов, а также ужесточение экологических требований к топливам диктует необходимость поиска альтернативных источников сырья для их производства. Использование угля и природного газа в качестве возможных невозобновляемых источников получения синтетического моторного топлива приводит к выбросам диоксида углерода и токсичных газов в атмосферу. Применение наиболее перспективного источника, отвечающего современным экологическим требованиям к топливному и химическому сырью, которым является

биоэтанол из биомассы, затруднено в связи с необходимостью изменения конструкции двигателей и ограниченностью использования его в холодных регионах. Поэтому стратегическим направлением исследования является создание технологических основ каталитической конверсии биоэтанола для получения олефинов, углеводородов ароматических и бензинового ряда.

Промышленным источником получения современного биотоплива служит биомасса разного происхождения. К химическому составу и виду топлив предъявляется ряд технико-экономических требований. Факторы, влияющие на внедрение биотоплива в повседневный быт и промышленность, условно подразделяются на четыре группы: 1 — технические, связанные с выбором исходного сырья, оптимизацией его переработки, конструкцией двигателей и преобразователей топлива, а также инфраструктурой производства и потребления; 2 — экономические, определяемые ценой биотоплива по сравнению с традиционным топливом; 3 — законодательные, к которым относится ужесточение экологических законов в регионах; 4 — факторы, связанные с государственными субсидиями, а также зависимостью страны от внешних энергоресурсов. В производстве альтернативного топлива для транспортных целей

**Третьяков В.Ф.** — докт. хим. наук, профессор, зав. отделом Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (119991, Москва, Ленинский пр-т, 29). Тел.: (495) 955-42-71. E-mail: tretjakov@ips.ac.ru.

**Макаرفи Ю.И.** — аспирант Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова (119571, Москва, пр-т Вернадского, 86).

**Третьяков К.В.** — канд. хим. наук, науч. сотрудник Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (119991, Москва, Ленинский пр-т, 29). Тел.: (495) 955-42-23.

**Французова Н.А.** — канд. хим. наук, доцент Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова (119571, Москва, пр-т Вернадского, 86).

**Талышинский Р.М.** — докт. хим. наук, вед. науч. сотрудник Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (119991, Москва, Ленинский пр-т, 29). Тел.: (495) 955-42-71.

главным, кроме технических характеристик, является исключение значительной реконструкции двигателей внутреннего сгорания, а также автозаправочных станций, поскольку масштабная замена двигателей и инфраструктуры с экономической точки зрения практически не реальна.

Основные виды существующего транспортного биотоплива, — биоэтанол, биобутанол и биодизельное топливо, получаемые прямой конверсией биомассы. В перспективе планируется использования обгазованных фракций ожижения древесины и продуктов вторичной переработки газификации биомассы. Несмотря на неизбежное удорожание продуктов вторичной переработки биоспиртов или биодизельного топлива, по сравнению с биосырьем, данные процессы могут быть выгодны, поскольку возможно производство бензина более дорогих марок или авиационного керосина.

Сопоставление [1] возможностей использования биодизельного топлива, биоэтанола, биобутанола указывает на необходимость решения технологических проблем, связанных с их применением.

В случае биоэтанола, прежде всего, следует отметить необходимость предварительной очистки этанола от воды. Кроме того, необходимо модифицировать двигатель для работы на чистом этаноле или обязательно смешивать с бензином для использования в двигателях без модификации. Важно также учитывать высокое давление паров, и как следствие, высокую испаряемость, высокую коррозионную активность из-за неминуемого присутствия воды, а также возможность ее вымерзания в условиях низких температур.

Кроме этого, следует отметить низкую энергоемкость этанола 21,2 МДж/л (бензина 32,5 МДж/л), требующую увеличения объема бензобака для сохранения среднего пробега автомобиля.

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 очень больших объемах, сопоставимых с 0,1 количества потребляемого топлива, также нуждается в проработке [2].

Недостатки биодизельного топлива — высокая гигроскопичность и способность медленно растворять материалы трубопроводов и отдельных деталей из резины или пластика [3].

Перспективные природные источники биотоплива — древесина, морские водоросли, злаковые и другие крахмалсодержащие растения, а также различные культуры. Весьма важна переработка отходов сельского хозяйства, лесной и пищевой промышленности, торговых сетей. Большинство стадий первичной переработки лигнинсодержащей биомассы (древесины, высушенных водорослей, жмыха, шелухи злаковых культур) включают ее газификацию с получением синтез-газа или метана, которые используются как топливо или перерабатываются по известным реакциям.

Другое направление переработки биомассы — 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 — биотехнологическая переработка, к которой можно отнести сбраживание биомассы в спирты, получение метана при помощи специальных бактерий, производство уксусной кислоты и некоторые другие процессы на основе процессов жизнедеятельности простейших организмов.

Все вышеупомянутые способы имеют плюсы и минусы, обусловленные выбором исходного сырья или технологической схемы процесса. Например, выделение ряда ценных продуктов тонкого органического синтеза резко снижает себестоимость основного процесса, но имеет специфические недостатки, связанные с нежелательными побочными продуктами, относительными скоростями процессов и со сложностью выращивания той или иной биологической культуры.

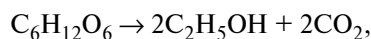
Составляющие древесины можно использовать как твердое топливо, но эффективность сжигания их (как и древесины) невелика, а количество выделяющихся при этом вредных веществ во много раз больше, чем при сжигании нефтяных фракций. Перспективными путями переработки целлюлозы считаются газификация, пиролиз, ожижение и гидролиз. К процессам газификации относятся пиролиз и ожижение древесины при ее нагревании в инертной среде или в водороде. В ходе такой обработки разрываются многочисленные связи, удерживающие мономеры в составе полимера, что приводит к образованию широкой гаммы химических продуктов.

Расчет показывает, что при крупнотоннажном производстве, использующем древесную щепу в качестве основного сырья, рентабельность данно-

го процесса достигалась при цене на нефть 80 долл. США за баррель. При ужесточении экологических требований с учетом удорожания аппаратного оформления и капитальных затрат создание крупнотоннажного производства на базе данной технологии в ближайшие 20 лет маловероятно. Детально перспективы развития рассмотренной технологической проблемы изложены в нескольких больших обзорах, посвященных перспективам производств топлив и продуктов тонкой химии из древесины [5, 6] и другого целлюлозолигнинсодержащего биосырья [7,8].

Мировое производство этанола базируется на нефтехимическом и биотехнологическом (с использованием ферментов или бактерий) методах. Нефтехимический метод — гидратация этилена в присутствии неорганических кислот. Простота технологического оформления и высокая производительность делает его чрезвычайно привлекательным в условиях низкой стоимости используемого сырья. Однако из-за негативного баланса цен между этанолом и этиленом данный метод практически полностью вытеснен процессами на основе переработки биомассы [9—25]. Ферментация глюкозы — 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 проводят при комнатной, или слегка повышенной температуре в отсутствие кислорода, поскольку наличие последнего приводит к окислению спирта в уксусную кислоту. Согласно общему уравнению процесса:



на каждую молекулу получаемого этанола приходится молекула  $CO_2$ .

При повышении концентрации этанола в смеси до 14 % происходит массовая гибель дрожжей. 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 88—92 %, побочных продуктов — глицерина 3—5 %, твердых, состоящих из триглицеридов и жиров, 3—8 %. Полученную смесь перегоняют для повышения концентрации этанола и доведения продукта до требуемого товарного. Ведутся многочисленные

работы по повышению жизнестойкости бактерий и оптимизации производства.

Организацию современных процессов производства биоэтанола удобно проследить на примере одного из заводов. Одним из самых современных является проект «Inbicon A/S» (Дания), базирующийся на переработке пшеничной соломы, поддерживаемый рядом ведущих европейских фирм [27]. Процесс состоит из нескольких стадий переработки, включающих 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 — как питание для домашнего скота. Выход этанола на 1 т соломы 143 кг, в процессе также 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.

На заводе, работающем по схеме «Inbicon A/S» в США при ежедневной переработке 1000 т соломы, стоимость этанола на конец 2007 г. составляла 0,43 евро за литр при стоимости его на рынках США и Европы 0,35 и 0,55 евро/л соответственно. Данный процесс чрезвычайно перспективен в странах 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 сырья разных видов в 2008 г. [28], себестоимость производства этанола из крахмало-сахаросодержащих продуктов — зерна и сахарной свеклы в Европе до стадии его конечной переработки в топливо составляет 0,53 и 0,45 евро/л соответственно. При использовании лигнинсодержащего сырья (древесина, солома) себестоимость этанола колеблется от 0,56 до 0,46 евро/л. При переработке пентоз стоимость этанола из лигнинсодержащего сырья снижается на 5—20 % [29]. Себестоимость биоэтанола в развивающихся странах с меньшим уровнем жизни и более подходящим климатом для выращивания сахарного тростника естественно

ниже. Себестоимость этанола в Бразилии в 2006 г. составляла 0,22 долл./л, а в США — 0,35 долл./л. К настоящему времени соотношение цен на этанол в США и Бразилии несколько уменьшилось за счет государственного стимулирования данной отрасли и последующего подъема производства.

По данным Market Research Analyst, мировое производство биоэтанола в 2008 г. составило 49 млн т [30]. Увеличение объемов производства до 2012 г., по прогнозу того же агентства, — до 65 млн т/год. Для сравнения только экспорт нефти странами ОПЕК в конце 2008 г. составлял около 30 млн баррелей в сутки или 1500 млн т/год. Согласно этим данным, производство этанола покрывает лишь незначительную долю мировых потребностей в нефти, однако в будущем его доля может возрасти при благоприятной ценовой конъюнктуре и государственных субсидиях.

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

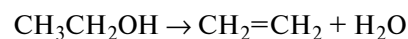
Биотопливо менее нефти подвержено ценовым колебаниям. По сравнению с разбросом цен на нефть в 2008 г. на рынке биотоплива наблюдались колебания цен в пределах 30—50 % относительно январских. В ноябре 2008 г. тонна биодизельного топлива — метилового эфира из рапсового масла стоила 1150 долл., а тонна биоэтанола — около 600 долл, т.е. почти вдвое дешевле. Прогнозы аналитиков по непрерывному росту цен на биотопливо в течение 2008 г. по сравнению с ростом цен на продукты питания не оправдались: падение цен на биотопливо в конце года оказалось значительнее, чем на пшеницу или на растительное масло.

Использование биоэтанола в топливных целях во многом ограничено холодным климатом, главным образом, из-за высокой гигроскопичности и возможного вымерзания растворенной воды при понижении температуры. В северных странах этанол смешивают с горючим и используют как присадку (5—15 %) к бензинам. Перспективным считается дальнейшая переработка этанола в органические вещества и их смеси с лучшими топливными характеристиками, такими как большая удельная энергоемкость, низкая коррозионная активность, малое давление насыщенных паров и т.д.: повышается степень соответствия биотоплива нефтяному, и, как следствие, его конкурентоспособность на мировом рынке. Большинство проектов по переработке эта-

нола еще не реализованы промышленностью, однако ведутся исследования с целью получения полупродуктов нефтяного синтеза и для производства чистого топлива. В стратегии разработок в мировом масштабе доминируют три направления: синтез этилена, синтез ароматических углеводородов, производство биотоплива.

## Синтез этилена

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



давно известна и катализируется твердыми и жидкими неорганическими кислотами.

Перспективные катализаторы этого процесса — устойчивые в воде оксиды алюминия и титана, алюмосиликаты, цеолиты, сульфатированные оксиды 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 1980-х гг. конъюнктура цен на этанол и этилен на мировых рынках привела к его нерентабельности и вытеснению «нефтяного» этанола биоэтанолом.

Согласно исследованиям 2007 г. [33], получение этилена из этанола рентабельно даже при закупке этанола из внешних источников. Доходность процесса можно резко повысить при организации работы завода по двухстадийной схеме: биомасса → биоэтанол → этилен. Достаточно высокая рентабельность процесса уже привлекла мировых промышленных гигантов: в 2008 г. в Бразилии фирмы «DOW Chemical» и «Braskem» [34] начали строить заводы с плановой мощностью 350 и 200 тыс. т полиэтилена в год соответственно, базирующиеся на производстве этилена из биоэтанола. Важная особенность — чистота получаемого этилена, являющегося единственным непредельным продуктом дегидратации, поскольку нефтяной этилен часто содержит примеси других непредельных углеводородов, мешающие получению высокочистого и повышенной плотности полиэтилена.

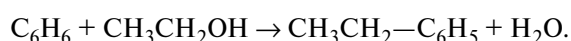
Современные процессы делают возможной реакцию дегидратации этанола при 200—400 °С в

проточных реакторах непрерывного действия с выходом 99 % при использовании 95 % этанола в качестве сырья. Поиск новых схем организации процесса ведется в направлении снижения температуры конверсии, уменьшения количества этанола в водноэтанольных смесях и снижения требований к их чистоте (последнее актуально для удешевления процесса, так как дистилляция этанола самая энергетическая).

## Синтез ароматических соединений и их гидрирование в продукты биотоплива

Этилбензол — продукт алкилирования бензола, используемый в основном для производства стирола по реакции дегидрирования. Мировое производство этилбензола составляло в 2002 г. 28 млн т. Основным методом получения этилбензола в промышленности — прямое алкилирование бензола этиленом как в газофазном на твердых неорганических кислотах, так и в жидкофазном по Фриделю-Крафтсу на кислотах Льюиса [49] состояниях.

Известна возможность алкилирования бензола и других ароматических соединений в газовой фазе этанолом также на твердых не растворимых в воде неорганических кислотах или цеолитах:



Данную реакцию трудно остановить на стадии образования этилбензола. Алкилирование может идти и дальше, приводя к образованию ди- и триэтилбензолов.

Например, на катализаторе  $\text{MnAPO-5}$  при 400 °C выход их при 47 %-ной 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; парадиэтилбензол — также важный полупродукт синтеза 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 важный из которых — параметилэтилбензол, использующийся в производстве параметилстирола. Структура цеолита HZSM-5 обеспечивает высокую селективность образова-

ния параизомеров и препятствует их дальнейшему алкилированию.

Взаимодействие эквимольных количеств толуола с этанолом на цеолите Ga-MFI (аналог ZSM) при 350 °C приводит к образованию метилэтилбензолов с селективностью 96 %, содержание пара- и метаизомеров составляет соответственно 73,9 и 26 % [51].

Промышленных реализаций процессов алкилирования ароматических соединений этанолом нет, но известна пилотная установка, на которой реализован синтез парадиэтилбензола из этанола и этилбензола на цеолитных катализаторах. При относительно невысокой конверсии реагентов (15—20 %) селективность по парадиэтилбензолу составляет 97 % [52]; данный процесс рассматривается как перспективный для дальнейшего масштабирования.

При пропускании этанола через цеолиты со структурой HZSM-5 образуется ряд ароматических и алифатических углеводородов разного строения. Это процесс ETG (по аналогии с процессом конверсии метанола MTG — methanol-to-gasoline). Промышленной реализации процесса, как и пилотных установок, пока нет, несмотря на экономическую целесообразность, поэтому рассмотрим результаты экспериментов в разных лабораториях мира.

Сразу после открытия цеолита ZSM-5 в 1970-х гг. и обнаружения его активности в реакции конверсии метанола в жидкое топливо в ряде лабораторий были проверены возможности данной системы в конверсии других спиртов. В 1978 г. было показано [53], что в интервале 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 алифатические  $\text{C}_5\text{—C}_6$  углеводороды), а также кислоты и толуол.

Были исследованы [54] влияние воды и возможность перевода водноэтанольных смесей в ароматические углеводороды. При содержании воды около 30 % и скоростях подачи этанола 0,07 ч<sup>-1</sup> вода практически не влияет на выход ароматической фракции, доля которой при  $t > 320$  °C составляет до 45 % 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 проведенных экспериментах далека от промышленной, составля-

ющей в подобных реакциях  $1\text{--}10\text{ ч}^{-1}$ , при ее увеличении до  $2\text{ ч}^{-1}$  конверсия этанола начинает падать через сутки после начала эксперимента, количество ароматических углеводородов также снижается.

При исследовании влияния температуры и условий перевода  $\text{NH}_4\text{--ZSM-5}$  в кислотную форму на процессы конверсии метанола, этанола и крекинга углеводородов показано [55], что ароматические соединения в ходе конверсии этанола образуются на сильных кислотных центрах. Оптимальные температуры деаммонирования  $500\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$ , скорость нагрева в ходе процесса и используемый газ на реакцию практически не влияют. При более высоких температурах структура цеолита разрушается, и конверсия этанола снижается.

Реакцией при  $400\text{ }^\circ\text{C}$  в импульсном режиме обеспечивались выходы ароматических соединений  $25\text{--}30\%$ , при этом доля толуола среди них достигала  $40\%$ , а ксилолов —  $30\%$ .

Отравление сильных кислотных центров в ходе необратимой адсорбции пиридина при  $400\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$  [56] приводило к резкому (с  $28$  до  $1\text{--}5\%$ ) уменьшению выхода ароматических соединений в ходе конверсии этанола при  $370\text{ }^\circ\text{C}$  на цеолите HZSM-5.

Было показано, что за процесс образования ароматических углеводородов ответственны сильные кислотные центры, а основным интермедиатом реакции, вероятно, является этилен. Авторы [57] исследовали влияние ответственного за кислотность отношения  $\text{Si}:\text{Al}$  в цеолите HZSM-5 на его селективность по ароматическим углеводородам в реакции конверсии этанола. На чистом силикалите, не содержащем алюминия, образования ароматических соединений в ходе конверсии этанола не наблюдается. На цеолите HZSM-5 с  $\text{Si}:\text{Al} = 40$  выход ароматических углеводородов в ходе импульсных экспериментов по конверсии этанола (при  $400\text{ }^\circ\text{C}$ ) составляет  $20\%$ . Дальнейшее увеличение содержания алюминия до  $\text{Si}:\text{Al} = 13$  увеличивает выход ароматических углеводородов до  $30\%$ . Композиционный состав ароматической фракции в интервале  $\text{Si}:\text{Al} = 40\div 10$  практически не меняется: содержание бензола  $10\text{--}11\%$ , толуола  $40\text{--}45\%$ , ксилолов  $30\%$ , этилбензола  $5\%$ , высших ароматических углеводородов  $5\text{--}7\%$ . Исследование механизма превращения этанола в импульсном микрореакторе показало, что наиболее вероятно образование ароматических соединений посредством олигомеризации и ароматизации этилена и его олигомеров на кислотных центрах цеолита [58]. Конечный состав ароматичес-

кой фракции зависит от большого числа параметров реакции, влияющих на стадию изомеризации и деалкилирования продуктов, получающихся при ароматизации этиленовых олигомеров. С ростом температуры скорость этих стадий увеличивается, приводя к снижению средней молекулярной массы ароматической фракции.

Динамика зависимости выделения разных продуктов реакции на катализаторе HZSM-5 с  $\text{Si}:\text{Al} = 18$  приведена в [59]. Отметим, что концентрация пропанобутановой фракции практически не меняется в интервале от  $300$  до  $440\text{ }^\circ\text{C}$  и составляет  $60\%$ , концентрация  $\text{C}_3$ -углеводородов возрастает с  $20$  до  $40\%$ , а концентрация бутановых — падает. При дальнейшем повышении температуры основным продуктом реакции становится этилен, наблюдается выделение метана. Среди жидких продуктов реакции большую долю составляют ароматические углеводороды, максимум их выделения — в пределах от  $340$  до  $360\text{ }^\circ\text{C}$ . 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  $7\%$  от массы катализатора.

Изучение влияния скорости потока этанола, температуры и давления [60] показало, что в проточном реакторе при скорости потока  $2,4\text{ ч}^{-1}$  наибольшие выходы жидкой фракции углеводородов ( $70\%$ ) достигаются при  $350\text{ }^\circ\text{C}$ . Доля ароматических продуктов составляет  $45\text{--}50\%$ . Варьирование скорости потока от  $1$  до  $12\text{ ч}^{-1}$  приводит к быстрому снижению доли жидких продуктов конверсии до  $5\%$ . Повышение давления до  $150\text{ кПа}$  практически никак не сказывается на распределении продуктов конверсии абсолютного этанола, тогда как в случае  $95\%$  спирта выход жидких соединений повышается от  $33$  до  $50\%$  по алифатическим углеводородам и от  $20$  до  $25\%$  по ароматическим. К сожалению, авторы не приводят сведений о составе использованного цеолита и продолжительности эксперимента, что не позволяет сопоставить их результаты с результатами других групп, однако указанные выходы жидких

углеводородов, скорее всего, соответствуют непродолжительным экспериментам. В этой работе впервые сопоставлены составы смеси углеводородов и бензина, получаемого каталитическим крекингом нефти, показано сходство их химического состава. Итог данной работы — 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 (0,5 мДж/л) гораздо ниже энергозатрат на применение этанола в качестве добавки к топливу (5,9 мДж/л). В данном расчете выход жидких углеводородов в процессе конверсии принимался за 100 % и не учитывалась необходимость реактивации цеолитного катализатора.

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 резкое снижение активности цеолита через 3–5 ч реакции. Наибольший выход ароматических соединений — 90 %, был отмечен в случае конверсии смеси *n*-бутанол/ацетон/этанол (6:3:1), соответствующей анаэробному сбраживанию биомассы. Высокие выходы ароматических углеводородов (75–80 %) были отмечены при конверсии сивушного масла в 89 %-ный раствора спиртов  $C_2-C_5$  в воде. В экспериментах по конверсии этанола при 400 °С и скорости потока  $1\text{ ч}^{-1}$  выход жидких углеводородов составил около 70 %, при содержании в них ароматических соединений 90 %.

Было проведено комплексное изучение влияния режимных параметров реакции конверсии биоэтанола и состава цеолита типа HZSM-5 [62]. При конверсии водно-этанольных смесей на катализаторе HZSM-5 (400 °С, скорость потока  $1\text{ ч}^{-1}$ ) 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 % этанола показало наличие необратимых изменений в его структуре. При конверсии 96 % этанола оптимальный выход жидких продуктов достигался на цеолитах с  $Si:Al = 30\div 50$ , при 350–400 °С. Содержание отдельных ароматических углеводородов меняется с изменением температуры реакции от 300 до 500 °С. С увеличением температуры конверсии возрастает содержание фракции

БТК с 47 до 85 %. Повышение давления в реакторе до 0,2–0,3 МПа практически не сказывается на распределении продуктов конверсии, тогда как его снижение до 50–5 кПа ведет к резкому увеличению выхода газообразных олефинов и уменьшению конверсии этанола. Авторами [62] были также проведены эксперименты по рециркуляции газообразных продуктов в ходе конверсии этанола при 360 °С и скорости потока  $0,5\text{ ч}^{-1}$ . В результате 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 °С сопровождается поглощением тепла (370 Дж), а при образовании ароматических и алифатических соединений из олефинов выделяется до 1,7 кДж свободной энергии. Таким образом, в ходе реакции необходимо обеспечивать теплоотвод, например, рециркуляцией газообразных продуктов. Исследование кинетики процесса показало, что с достаточной степенью точности выход жидких продуктов конверсии, газообразных олефинов и парафинов может быть описан посредством трех основных параметров: двух констант образования жидких и газообразных парафинов из олефинов и продолжительности образования этилена из этанола, зависящей от числа эффективных активных центров на катализаторе. Выход углеводородов при повышенном давлении исследовался и в [63]. Выход ароматических продуктов конверсии этанола на катализаторе при 1,1 МПа, 350 °С составил 30 %. При меньшем давлении достичь такой конверсии не удалось.

Модификация цеолита ZSM-5 марганцем или цинком приводит к получению селективного катализатора дегидратации этанола в этилен [64]. Отличительная особенность данных систем — возможность конверсии сильно разбавленных водно-этанольных смесей; содержание этилена на выходе из реактора составляло 98–99 %, а ароматических углеводородов 0,5–1,5 %. Введение данных элементов в состав цеолита обеспечивает продление срока работы катализатора и увеличение селективности всего процесса. В [64] проведены эксперименты по конверсии этанола на чистом цеолите HZSM-5. При 400 °С 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 %. Повышение содержания воды до 75 % приводит к тому, что основным продуктом конверсии становится этилен — 98 %.

Следующим этапом данной работы [65] стала модификация катализатора HZSM-5 трифторметансульфоновой кислотой для увеличения кислотности цеолита, что привело к увеличению выхода этилена до 99 % и росту конверсии разбавленных водноэтанольных смесей. Кроме того, удалось снизить температуру процесса от 400 до 185 °С.

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

Аналогичные данные были получены и другой группой исследователей, изучавших конверсию 20 %-ного этанола при 400 °С на катализаторах HZSM-5 с Si:Al = 35÷15000 [69]. Полная конверсия биоэтанола при скорости потока  $3,4 \text{ ч}^{-1}$  была достигнута на цеолитах с Si:Al > 1000, содержание этилена в продуктах синтеза составляло 98—99,6 %.

Методами инфракрасного диффузного отражения [70] было показано, что в случае низкого содержания алюминия биоэтанол дегидрируется на активных центрах, содержащих силанольные группы  $\text{Si}(\text{OH})_2(\text{SiO})_2$ , которые не могут далее адсорбировать этилен, обеспечивая высокую селективность его образования. При увеличении содержания алюминия появляются сильные кислотные центры  $\text{AlOH}$ , ответственные как за обратную реакцию гидратации этанола, так и за образование других углеводородов. Природа активных центров адсорбции и дегидратации спиртов на цеолите HZSM-5 исследовалась методами ИК спектроскопии, термической десорбции и дейтерообмена [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 в виде как исходного спирта, так и соответствующего продукта дегидратации в зависимости от степени кислотности Al-содержащего центра. Подтверждение существования этокси-интермедиата на брэнстедовых центрах — морденитах было получено в исследовании [73]. Этокси-интермедиаты, образующиеся при 150 °С, связаны с атомами Al и Si ковалентно, что было показано на основании ИК спектров. 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 при конверсии метанола.

Авторами [75] было найдено, что потеря селективности катализатора HZSM-5 (Si:Al = 25) по жидким продуктам реакции вследствие накопления углеродных отложений не связана с потерей активности по дегидрированию этанола в этилен. Катализатор, практически полностью потерявший селективность, способен длительно обеспечивать дегидратацию этанола, на основании чего сделано предположение о разной природе центров дегидратации этанола и ароматизации этилена. В ходе нескольких циклов «реакция—регенерация» было установлено, что в присутствии значительных количеств воды происходит деалюминирование цеолита, приводящее к выходу из строя катализатора. Тем не менее, при работе с 96 %-ным этанолом данный эффект не наблюдался. Конверсия этанола в смеси с уксусной кислотой и ацетальдегидом приводит к быстрой потере каталитической активности, а наличие данных веществ в подаваемом этаноле нежелательно. Скорость дезактивации катализатора зависит от скорости подачи сырья: при скорости подачи этанола  $5 \text{ ч}^{-1}$  потеря 80 % селективности по жидким продуктам наступает через 5 ч после начала реакции, а при  $30 \text{ ч}^{-1}$  уже через час.

Введение в катализатор Na-ZSM-5 меди или кобальта [76] приводит к получению диэтилового эфира, ацетальдегида, этилена и оксидов углерода. Данные катализаторы, полученные методом ионного обмена, даже в частичной H-форме, не пригодны



для получения жидкой углеводородной фракции из этанола во всем диапазоне температур. Необходимое условие конверсии этанола в углеводороды — наличие сильных кислотных центров. Однако, если вместо Na-формы цеолита на этапе ионного обмена взять аммониевую модификацию:  $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$  ( $\text{Si:Al} = 25$ ), 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. Например, добавка Cr или Ni 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 [77] (табл. 1).

Появление больших количеств (30—40 %) пропана и пропилена в газообразных продуктах реакции конверсии этилового спирта на катализаторе HZSM-5 ( $\text{Si:Al} = 22$ ) при 350—450 °C изучалось в [78]. По результатам длительных экспериментов удалось установить, что уменьшение концентрации пропилена связано со снижением селективности по жидким продуктам реакции. Тем самым было показано, что  $\text{C}_3$ -углеводороды являются продуктами крекинга более высоких углеводородов, а не промежуточными продуктом образования бутилена из этилена. Отношение пропан:пропилен уменьшается от 2 до 0,5 за первые 10 ч реакции, указывая, что водород,

выделяющийся в результате образования ароматических соединений, может гидрировать пропилен в ходе реакции.

Оптимальные, по данным [79], скорости потока 96 %-ного этанола при 450 °C для катализатора H-ZSM-5 ( $\text{Si:Al} = 25$ ) 1—2 ч<sup>-1</sup>. В ходе 60-ч эксперимента нарастает концентрация этилена практически линейно 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. В кинетической модели, предложенной для этого процесса, учитывается дезактивация катализатора из-за образования углеродных отложений и влияние избыточных концентраций воды [80]. На том же катализаторе при превращении растворимого в воде продукта, получаемого при ожижении 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, потерявшего селективность по жидким углеводородам, приводятся в [82]. Выделяют обратимую и необратимую

Таблица 1

**Выход углеводородов, мас.%, при конверсии этанола на катализаторах  $\text{Me}^{+n}$ -ZSM-5, полученных методом ионного обмена [77]**

| Ион $\text{Me}$  | $\text{C}_2$ | $\text{C}_3\text{--C}_4$ олефины | Парафины | $\text{C}_{5+}$ | Ароматические углеводороды |
|------------------|--------------|----------------------------------|----------|-----------------|----------------------------|
| $\text{Cu}^{2+}$ | 52,40        | 21,19                            | 6,11     | 7,60            | 12,70                      |
| $\text{Fe}^{3+}$ | 36,30        | 27,35                            | 10,85    | 10,60           | 14,90                      |
| $\text{Zn}^{2+}$ | 35,30        | 25,54                            | 11,06    | 9,00            | 19,10                      |
| $\text{Pd}^{2+}$ | 34,90        | 26,28                            | 12,42    | 10,50           | 15,90                      |
| $\text{Al}^{3+}$ | 32,40        | 21,21                            | 19,89    | 8,40            | 18,10                      |
| $\text{Co}^{2+}$ | 28,30        | 29,24                            | 12,46    | 11,10           | 18,90                      |
| $\text{Mn}^{2+}$ | 25,30        | 30,45                            | 14,55    | 13,00           | 16,70                      |
| $\text{La}^{3+}$ | 22,10        | 24,91                            | 19,99    | 10,40           | 22,60                      |
| $\text{Ce}^{4+}$ | 20,50        | 25,80                            | 19,50    | 12,30           | 21,90                      |
| $\text{Ni}^{2+}$ | 14,70        | 16,48                            | 19,22    | 7,10            | 42,50                      |
| $\text{Cr}^{3+}$ | 13,00        | 18,48                            | 28,02    | 6,40            | 34,10                      |

(старение) дезактивации катализатора: первая обусловлена образованием углеродсодержащих продуктов уплотнения, вторая — деалюминированием цеолита. Процедура выжигания углеродных отложений при продувке катализатора воздухом, нагретым до 550 °С, практически не сказывается на его активности в последующих циклах.

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 в первые 8 ч реакции не превышает 10 %. Оптимальная концентрация железа в цеолите 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 активность гораздо дольше [85].

Другой способ модификации цеолита — введение в его состав добавок карбида молибдена, увеличивающих выход ароматических углеводородов при 600 °С с 14 до 25 % [86]. Основной компонент жидкого продукта — толуол (30—40 %). Однако данный результат наблюдается только при малых скоростях потока (0,25 ч<sup>-1</sup>) и десятикратном разбавлении аргоном. Увеличение скорости потока приводит к быстрому уменьшению селективности до 2—3 % по ароматическим соединениям и этилену, как главному продукту реакции. Согласно результатам испытания активности содержащих по 2 % оксидов рения, галлия, цинка и карбида молибдена катализаторов HZSM-5 [87] в тех же условиях, 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 при 450 °С и скорости потока 9 ч<sup>-1</sup> на катализаторе HZSM-5 (Si:Al = 11), остающихся в его порах, определен в [88]. Оказалось, что кроме основных продуктов фракции БТК, среди продуктов уплотнения присутствуют моно-, ди-, триметил-этиленбензолы, диэтилдиметилбензолы, ди-, три- и тетраэтилбензолы. Данные продукты, наиболее вероятно, получают по реакции этилирования бензола или его замещенных аналогов.

В [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 400 °С, 0,3 МПа и скорости потока 5 ч<sup>-1</sup>. В [90] предложено использовать катализаторы на основе цеолита ЦКЕ-Г, 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 с Al не линейна: был обнаружен минимум селективности (25 %), соответствующий Si:Al = 50. На катализаторах с Si:Al = 90 и 30 значения селективности по жидким углеводородам составили 31 и 30 % соответственно. По сопоставлению концентраций газообразных продуктов C<sub>2</sub>—C<sub>4</sub> на разных цеолитах было сделано предположение о зависимости скорости реакции крекинга и, следовательно, 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 на примере конверсии простых спиртов на H-формах цеолитов семейства ZSM была показана возможность конверсии этанола во фракцию жидких углеводородов. В контакте этанола с HZSM-5 при 310 °С образуется фракция C<sub>5+</sub>-углеводородов, а с повышением температуры до 370 °С — более тяжелая фракция, состоящая в основном из ароматических углеводородов.

В патенте, полученном той же фирмой [92], указывается, что при  $t < 577$  °С на алюмосиликатных катализаторах с Si:Al > 30 и > 0,5-нм порами простые спирты, диметилловый эфир, и их смеси превращаются в жидкую углеводородную фракцию, богатую ароматическими соединениями и не содержащую диолола. Однако экспериментальных данных по конверсии этанола патент не содержит, ограничиваясь конверсией метанола, как и другие патенты «Mobil Oil», предлагающие конструкцию реактора, обогреваемого парами реагентов, для конверсии низших спиртов на HZSM-5 [93] и контроль распределения частиц цеолита HZSM-5 по размерам [94].

Патент [95] содержит описание выделения этанола из сбраживаемой массы посредством его адсорбции на цеолите HZSM-5 (Si:Al = 70). В ходе нагревания цеолита с адсорбированным этанолом до 370 °С при атмосферном давлении (0,1 МПа) 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 °С и 0,5 МПа соответственно. В следующем патенте, защищенном фирмой «Mobil Oil» [96], рассматривается совместная конверсия спиртов и олефинов на цеолите HZSM-5 как утилизация непрореагировавших реагентов синтеза простых эфиров.

В патенте «Purdue Research Foundation» [97] приводятся данные по конверсии этанола и водно-этанольных смесей на катализаторе HZSM-5 при 400 °С. Соотношение жидких продуктов и газообразных продуктов синтеза меняется от 0,5 при конверсии 96 %-ного этанола до 6 при переходе к 30 %-ной водно-этанольной смеси. Авторы указывают близость состава получающейся смеси жидких углеводородов к товарному бензину. В формуле изобретения патентуется процесс конверсии этанола в углеводороды на катализаторе HZSM-5 при 400—450 °С, 2—2,5 МПа и скорости потока 1—15 ч<sup>-1</sup>, а также возможность контроля распределения углеводородов с изменением концентрации водно-этанольной смеси. Патент [98] демонстрирует способы модификации цеолита HZSM-5 для повышения выхода этилена из этанола и водно-этанольных смесей. Модификация цеолита марганцем и/или цинком приводит к почти 100 %-ной конверсии этанола в этилен при 300—450 °С, 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 добавок 5 % Ti и 3,5 % Sn в виде сульфата и хлорида соответственно приводит к получению образца катализатора, активного в ходе конверсии этанола. При 420 °С и скорости потока этанола 2 ч<sup>-1</sup> его конверсия в жидкие углеводороды C<sub>5+</sub> 74 %. Подобные результаты были получены при уменьшении вдвое содержания титана и олова. На Ag- и Cu-содержащем катализаторах основными продуктами конверсии этанола были этилен и диэтиловый эфир. В формуле изобретения авторы указывают более 20 переходных металлов, однако исследованы в конверсии этанола были только вышеупомянутые. Той же фирмой был запатентован довольно интересный процесс синтеза бутанола, бутадиена или высокооктанового топлива на металлнанесенных катализаторах, носителем

которых является фосфат кальция с развитой поверхностью [100]. В составе полученного на фосфате кальция высокооктанового топлива, кроме оксигенатов — спиртов и эфиров, содержалось до 50—70 % углеводородов. Вводя добавки разных оксидов металлов, селективность процесса можно менять в сторону увеличения выхода бутадиена или бутанола.

Среди патентов других стран, не являющихся аналогами вышеприведенных, необходимо упомянуть патент [101], в котором изложены возможности получения этилена или жидких углеводородов на катализаторах HZSM-5, а также 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 в патенте IFP [102] является процесс конверсии этанола в жидкую бензиноподобную фракцию на мезопористых катализаторах с сильными кислотными центрами. Выход жидкого продукта увеличивается в несколько раз при введении в систему рециркуляции газовых продуктов синтеза. Снижения содержания ароматических соединений до 20 % от жидкой фракции достигается опциональным гидрированием жидких продуктов в отдельном реакторе, содержащем Pd- или Ni-катализатор гидрирования и работающий при 2—5 МПа, 100—250 °С. Получаемый на выходе продукт близок по составу к дизельным топливам.

Способ получения 25—65 % парафиновых продуктов синтеза из этанола и диоксида углерода описан в патенте РФ [103]. В качестве катализатора авторы используют смесь оксида алюминия и гидрида интерметаллида при 350 °С. Спирт подают со скоростью 0,5 ч<sup>-1</sup> при  $p_{\text{CO}_2} = 1$  МПа. Кроме парафинов, в продуктах реакции содержится 40 % или более диэтилового эфира. Данных по дезактивации катализатора в ходе синтеза в патенте не приводится.

В патенте РФ [104, 105] описывается способ получения многокомпонентного катализатора, активного в конверсии метанола или этанола в углеводороды бензинового ряда. Основной компонент катализатора — цеолит типа HZSM-5, промотированный в ходе синтеза оксидом железа. Получившийся железосодержащий цеолит смешивают механически с солями цинка, меди, олова и борной кислотой, а затем формуют со связующим оксидом алюминия. Степень превращения спирта в жидкие углеводоро-

ды при 375—400 °С и скорости потока этанола 2 ч<sup>-1</sup> достигает 77—85 % при рециркуляции газовых продуктов. Октановое число полученной жидкой фракции от 88 до 95 пунктов.

В подавляющем большинстве работ конверсия этилового спирта в жидкие углеводороды, по аналогии с конверсией метанола, проводилась на катализаторе HZSM-5 или на его аналогах. Механизм реакции включает дегидратацию этанола, олигомеризацию образующегося этилена с последующим крекингом и ароматизацией получающихся олефинов или олефиновых фрагментов. Первая стадия дегидратации этанола идет с высокой скоростью и практически не зависит от селективности катализатора по жидким продуктам реакции. По-видимому, центры, ответственные за нее, находятся на внешней поверхности гранул цеолита или на связующем фрагменте многокомпонентного катализатора. Дополнительным доказательством этого 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).

Отметим, что на деалюминированном цеолите, не обладающем центрами Льюиса, также идет реакция дегидратации. Этилен или другие олефины активируются в ячейках цеолита, и в данном случае ключевым показателем становится величина Si:Al, определяющая его кислотность. В разных работах в качестве селективных по жидким углеводородам указываются цеолиты с Si:Al = 13÷100. По-видимому, главный показатель, от которого зависит селективность по жидким продуктам, — распределение кислотных центров (атомов алюминия) по ячейкам цеолита [106—110]. При их числе от одной до трех достигается оптимальная конверсия и высокий выход ароматических соединений. Способов значительного смещения равновесия к образованию жидких парафинов и олефинов практически нет, так как структура элементарной ячейки цеолита HZSM-5 предполагает высокую селективность по ароматическим углеводородам, как при конверсии этанола, так и при крекинге углеводородов или конверсии других спиртов. Переход к другим цеолитам с большей или меньшей элементарной ячейкой, как правило, ведет к резкому повышению выхода этилена.

Оптимальные параметры реакции: 350—420 °С, давление от 0,1 до 1,0 МПа, скорость потока 1—2 ч<sup>-1</sup>.

Повышение температуры 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. С ростом давления селективность по жидким продуктам увеличивается, но одновременно увеличивается и скорость потери селективности. При повышении скорости потока наблюдается снижение выхода углеводородов, а использование меньших скоростей не приводит к значительному повышению селективности.

В исследованиях конверсии водно-этанольных смесей существует двойственность, поскольку некоторые авторы указывают на неизменность основных показателей конверсии, а по мнению других даже незначительное разбавление приводит к смещению селективности катализатора в сторону образования пропанобутановой фракции. По-видимому, данный эффект связан со временем проведения и схемой эксперимента: в коротких или импульсных экспериментах с разбавлением потока реагентов инертными газами эффект дезактивации сильных центров из-за присутствия воды менее заметен, нежели чем в продолжительных многочасовых экспериментах с подачей жидких реагентов. Вода, несомненно, негативно воздействует на селективность катализатора, понижение ее концентрации в системе за счет рециркуляции газообразных продуктов конверсии приводит к значительному повышению селективности и выхода жидкой фракции. Тем не менее, рециркуляцией газообразных продуктов реакции можно уменьшить 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 крайне отрицательно сказывается на его селективности по жидким углеводородам. Среди нейтральных добавок, увеличивающих срок работы катализаторов, отметим железо, вводимое в ходе или после синтеза цеолита, а также цинк, галлий или медь. Для понижения концентрации углеводородов в продукте реакции необходимо использовать процессы гидрирования, поскольку выход ароматических соединений определяется 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

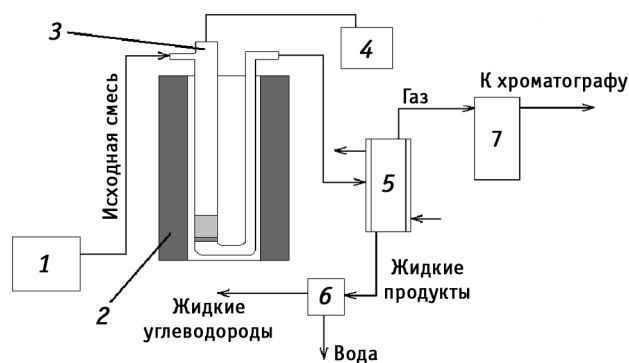
и выражается в потере селективности по жидкой фракции. Лучший метод регенерации — отдувка катализатора воздухом при 500–550 °С, при такой регенерации практически не происходит заметного снижения начальной активности, а углеродные отложения выжигаются уже через 4–7 ч пропускания воздуха. Регенерация водяным паром приводит к деалюминированию цеолита, а при регенерации в токе инертного газа часть отложений остается в цеолите.

Экономическая эффективность процесса зависит от многих факторов, а 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 характеризуется высокими октановыми числами и может быть использован как присадка к топливам более низких марок. Для его использования в качестве бензинового топлива необходимо гидрирование ароматических соединений, поскольку современные требования предполагают снижение их концентрации в бензине до 30 %.

## Экспериментальная часть

Высококремнеземные цеолиты (ВКЦ) синтезированы из щелочных алюмокремнегелей с использованием органических структурообразующих добавок: гексаметилендиамина (ЦКЕ-Г), спиртовой фракции (ЦКЕ-СФ) и «Х-масла» (ЦКЕ-ХМ) — побочных продуктов производства капролактама (с целью утилизации последних). Для получения модифицированных высококремнеземных цеолитов ВКЦ обрабатывали растворами нитратов цинка, железа, галлия и циркония.

Физико-химические свойства катализаторов выявляли ИК спектроскопией (спектрофотометр «Perkin-Elmer» в области 4000–400 см<sup>-1</sup>), рентгенографическим анализом («Дрон-3» с Cu-анодом и Ni-фильтром), электронной сканирующей микроскопией (ЭСМ), адсорбционными методами (термопрограммированной десорбцией аммиака, с использованием адсорбционной вакуумной установки для изучения адсорбции газов и паров), определяя кислотность поверхности образцов. Удельные поверхности полученных ВКЦ и цеолитсодержащих катализаторов (ЦСК) определяли прибором «SorbtoMeter M» производства



**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

«Катакон» (ИК СО РАН) по тепловой десорбции азота.

Превращение этилового спирта исследовали на установке с проточным реактором (рис. 1). Газовая фаза после реактора направлялась на хроматографический анализ. Жидкие и газообразные продукты конверсии этанола анализировались на хроматографе «Кристаллюкс 4000М», хроматомасс-спектрометрией.

Продукты конверсии биоэтанола гидрировали в реакторе автоклавного типа объемом 250 см<sup>3</sup> при 250–300 °С, 10 МПа.

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

Механохимическая активация цеолитных катализаторов 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 см<sup>3</sup>/г, причем наибольший вклад в эту величину вносит объем микропор 0,08 см<sup>3</sup>/г.

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 см<sup>3</sup>/г. Почти вдвое увеличивался объем микропор цеолита

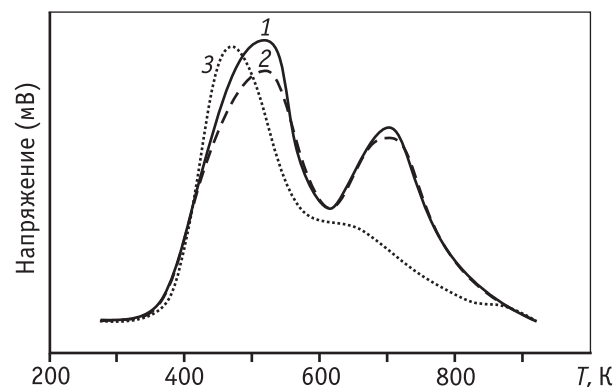
(0,14 см<sup>3</sup>/г), а объем переходных пор увеличивался незначительно (0,05 см<sup>3</sup>/г):

| Катализатор .....                                          | ЦКЕ-Г | ЦКЕ-Г* | Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +<br>ЦКЕ-Г* |
|------------------------------------------------------------|-------|--------|--------------------------------------------|
| Предельная адсорбционная емкость, см <sup>3</sup> /г ..... | 0,11  | 0,19   | 0,15                                       |
| Объем переходных пор, см <sup>3</sup> /г .....             | 0,03  | 0,05   | 0,06                                       |
| Объем микропор, см <sup>3</sup> /г ....                    | 0,08  | 0,14   | 0,09                                       |

Кислотные свойства поверхности катализатора определялись методом температурно-программированной 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.

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 центров Льюиса, существенно уменьшает число бренстедовых центров катализатора, что можно легко объяснить блокированием атомами галлия решетки цеолита, в результате которого возрастала селективность по жидким углеводородам. По-видимому, центры Бренстеда участвуют в большинстве элементарных актов, за исключением актов олигомеризации, для осуществления которых достаточно льюисовых центров.

На всех синтезированных катализаторах достигалась практически полная конверсия этанола, однако, судя по выходу жидких углеводородов (УВж), их селективности существенно разнились. Как видно из табл. 2, наибольший выход жидких углеводородов достигается на катализаторе ЦКЕ-Г. При этом отмечено, что содержание этилена в газообраз-



**Рис. 2.** Термодесорбционные спектры аммиака, адсорбированного при 100 °С на модифицированных цеолитных катализаторах ЦКЕ-Г (1), ЦКЕ-Г\* (2), ЦКЕГ (3) + Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Образцы (2) и (3) активированы механохимическим методом 24 ч

ных продуктах реакции со временем увеличивалось с 0,1 % через 20 мин реакции, до 10 % после 2 ч работы, и затем оставалось на том же уровне. Катализатор ЦКЕ-ХМ практически с первых минут работы обеспечивал 90 %-ную селективность в реакции дегидратации этанола в этилен при низкой олигомеризующей активности.

Катализатор ЦКЕ-ХМ высоко активен в реакции дегидратации этанола в этилен, обеспечивает выход этилена до 99 мас.%, 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 этилена (см. табл. 2) в течение 2 ч. Добавка гексаметилендиамина в ходе синтеза цеолита ZSM обеспечивает высокую олигомеризующую активность его декатионированной формы в реакции конверсии этанола. Это позволяет осуществить последовательные реакции вслед за олигомеризацией этилена. Цеолиты, син-

Таблица 2

**Соотношение продуктов реакции конверсии этанола на цеолитах группы HZSM-5 (Si:Al = 50), приготовленных с разными структурообразующими добавками (400 °С, WHSV = 10 ч<sup>-1</sup>)**

| Катализатор | Суммарный состав продуктов, мас. %, за 2 ч реакции |       |        |      |                |                | Этилен в газовой фракции через 2 ч, об. % |
|-------------|----------------------------------------------------|-------|--------|------|----------------|----------------|-------------------------------------------|
|             | УВ <sub>ж</sub>                                    | метан | этилен | этан | C <sub>3</sub> | C <sub>4</sub> |                                           |
| 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                                        |

тезированные с добавкой гексаметилендиамина, не уступают по активности традиционным цеолитам HZSM-5, синтезированным с добавкой солей тетрапропиламмония.

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



Результаты конверсии этанола на катализаторе ЦКЕ-Г с разным силикатным модулем (структурообразующая добавка — гексаметилендиамин):

|                              |       |       |       |
|------------------------------|-------|-------|-------|
| Si:Al .....                  | 30    | 50    | 90    |
| Углеводороды $C_5-C_7$ ..... | 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  |
| м, п-Ксилолы .....           | 5,31  | 4,84  | 5,72  |
| о-Ксилол .....               | 1,53  | 1,14  | 1,64  |
| Метилэтилбензол .....        | 2,90  | 2,61  | 3,07  |
| Другие АгН .....             | 2,12  | 0,67  | 1,33  |
| Нафталин .....               | 1,23  | 0,27  | 1,17  |

Как видно из приведенных данных, изменение силикатного модуля в исходном образце ЦКЕ-Г не влияет существенно на распределение ключевых продуктов в жидкой углеводородной фазе. Введение галлия, а также других структурирующих добавок, как показано специальными опытами, независимо от введения железа в систему, также незначительно влияет на выход ароматических углеводородов. Однако введение оксида цинка в образец, структурированный гексаметилендиамин, повышает чувствительность катализатора к силикатному модулю. Нами установлена наивысшая эффективность Zn—Al—Fe—ЦКЕ-Г при модуле 50. Из табл. 3 видно, что предпочтительность цинксоодержащего катализатора подтверждается опытами, в которых сопоставлены (при модуле 50) образцы, структурированные гексаметилендиамин. На образце, промотированном цинком, при этом достигается наибольший выход ароматических углеводородов.

Суммарное содержание в жидких продуктах толуола, этилбензола и ксилолов при силикатном модуле 50 на образце Zn—Al—Fe, Г50 достигает 61,7 %, тогда как этот показатель для ЦКЕ-Г,  $SiO_2/Al_2O_3$  Г50

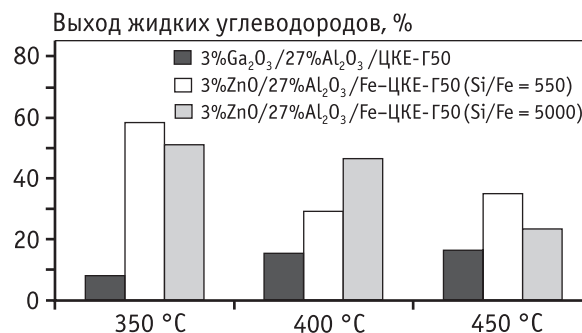
Таблица 3

**Распределение жидких углеводородов на ЦКЕ-Г 50 с разными добавками металлов, мас. %**

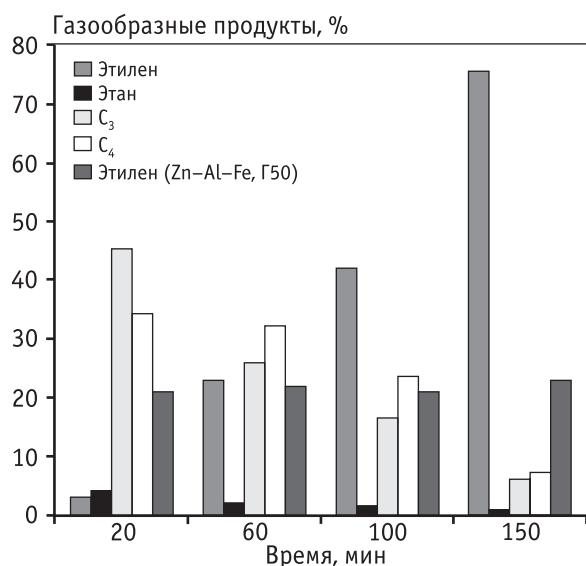
| Состав             | ЦКЕ-Г,<br>$SiO_2/Al_2O_3$ ,<br>Г50 | Zn—Al—Fe,<br>Г50 | Ga—Al—<br>ВКЦ-Г50 |
|--------------------|------------------------------------|------------------|-------------------|
| $C_{5-7}$          | 18,55                              | 4,17             | 17,52             |
| $C_{8+}$           | 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              |
| Мета-, параксиллол | 4,84                               | 24,67            | 8,18              |
| о-Ксилол           | 1,14                               | 6,41             | 1,76              |
| Метилэтилбензол    | 2,61                               | 12,52            | 16,95             |
| Другие бензолы     | 0,67                               | 6,28             | 13,9              |
| Нафталин           | 0,27                               | 0,75             | 8,02              |

составляет 12,1 %, а для образца, промотированного галлием, 17,5 %.

Сопоставляя выход жидких углеводородов на разных катализаторах со связующим ингредиентом, отметим, что каталитические системы, содержащие оксиды железа и 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% $Al_2O_3$ /Fe—ЦКЕ-Г50 (Si:Fe = 550) при 350 °С. Это позволяет рекомендовать указанный катализатор к промышленной реализации. Динамика изменения состава газообразных продуктов рассматривалась нами для всех образцов катализа-



**Рис. 3.** Влияние температуры на выход жидких углеводородов на катализаторах со связующим ингредиентом в процессе конверсии этанола при атмосферном давлении (0,1 МПа); объемная скорость подачи биозтанола 1 ч<sup>-1</sup>

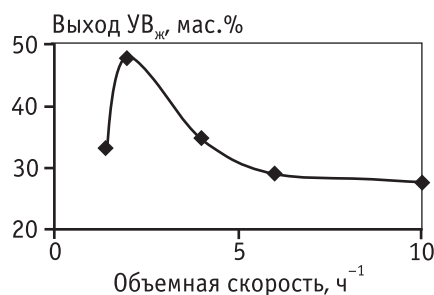


**Рис. 4.** Текущая концентрация газообразных продуктов в газовой фракции конверсии биоэтанола при 400 °С, объемная скорость подачи биоэтанола 10 ч<sup>-1</sup> на катализаторах ЦКЕ-Г50 + 2 % ZrO<sub>2</sub> и 3%Zn/27%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe-ЦКЕ-Г50 (Si:Fe = 550)

торов, однако особых изменений в составе газообразных продуктов во времени в течение 2 ч отмечено не было.

Добавка 2 % ZrO<sub>2</sub> в каталитическую систему ЦКЕ-Г50 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. 5 показан выход этилена на наиболее стабильном образце



**Рис. 5.** Влияние объемной скорости подачи биоэтанола на выход жидких углеводородов в процессе конверсии на катализаторе 3%Zn/27%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe-ЦКЕ-Г50 (Si/Fe = 550) при 350 °С

3%Zn/27%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe-ЦКЕ-Г50. Из динамических характеристик образцов следует, что введение циркония в катализатор, структурированный гексаметилендиамином, позволяет получать в процессе конверсии биоэтанола этилен с большим выходом (75 %) в газовой углеводородной фазе.

На катализаторе 3%Zn/27%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe-ЦКЕ-Г50 (Si:Fe = 550) наблюдался наибольший выход жидких углеводородов при 350 °С, поэтому для данного катализатора было исследовано влияние объемной скорости подачи этанола на выход и состав продуктов его конверсии в указанных температурных условиях.

Конверсия этанола во всех случаях идет практически полностью, при этом содержание этанола в водной фракции не превышает 0,2 % даже при высоких скоростях подачи. Видно, что объемная скорость 2 ч<sup>-1</sup> оптимальна для получения жидких углеводородов. При малых объемных скоростях подачи этанола и при ее повышении выход жидких продуктов уменьшается, указывая на то, что при очень низких объемных скоростях с увеличением времени контакта с каталитической поверхностью образование углеводородов тормозится другими реакциями. При очень высоких объемных скоростях потока не хватает времени контакта реакционной смеси с катализатором для полной олигомеризации этилена.

Результаты конверсии водноэтанольных смесей на катализаторе ZnO/FeO<sub>x</sub>/HZSM-5 (объемная скорость 2 ч<sup>-1</sup>) представлены в табл. 4.

Видно, что с повышением концентрации воды меняется соотношение между жидкими и газообразными продуктами реакции. Так при концентрации этанола 50–75 % основными продуктами конверсии являются углеводороды C<sub>3</sub>–C<sub>4</sub>, а при понижении концентрации этанола образуется до 70 % этилена от превращенного этанола. Таким образом, показано, что, варьируя соотношение этанола с водой на входе в реактор, можно, не меняя конструкции реактора и состав катализатора, получать разные 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. Чистый бензол не взаимодействует с цеолитным катализатором в условиях конверсии этанола при 350 °С. При добавлении 2–3 % этилового спирта к бензолу основным продуктом в данных условиях является этилбензол. При дальнейшем



Таблица 4

**Влияние воды на состав, мас.%, продуктов конверсии биоэтанола на  $ZnO/FeO_x/HZSM-5$  (350 °С, 0,1 МПа)**

| Этанол (96 %): Вода | УВ <sub>ж</sub> | C <sub>2</sub> <sup>(1)</sup> | C <sub>2</sub> <sup>(4)</sup> | C <sub>3</sub> <sup>(1)</sup> | C <sub>3</sub> <sup>(4)</sup> | C <sub>4</sub> <sup>(1)</sup> | C <sub>4</sub> <sup>(4)</sup> |
|---------------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 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                            |

Примечание. (1), (4) – время, ч, реакции.

увеличении содержания этанола в бензоле до 10 % в продуктах реакции присутствует этилбензол и следовые количества диэтилбензолов. По результатам данных экспериментов, можно сделать вывод, что этилбензол, так же как бензол, стабилен 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 этил- и диэтилбензолов (рис. 6).

При добавлении в реакционную смесь бензола соотношение толуола к ксилолам остается неизменным. Однако при этом соотношение образующегося толуола с этилароматическими углеводородами уменьшается на порядок. Это дает возможность сделать вывод о том, что конверсия этанола и этилирование бензола — независимые реакции. Кроме того, данный состав продуктов позволяет исклю-

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

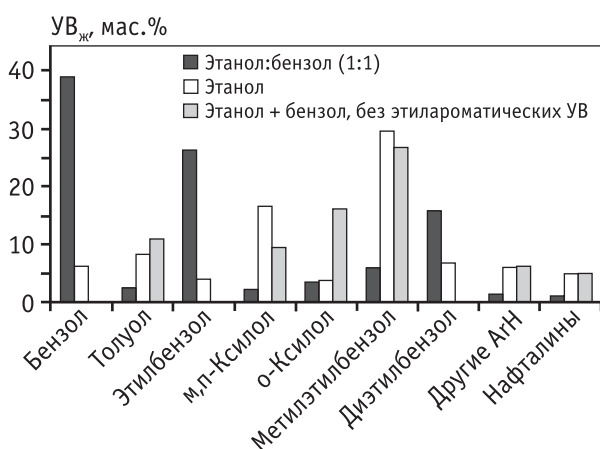
Конверсия этилена, подаваемого после дегидратации биоэтанола на этих же катализаторах, достигает 98 %, указывая, что вода при адсорбции этилена блокирует активные центры катализатора, ответственные за олигомеризацию [111, 112]. При использовании оптимального катализатора наблюдается довольно низкое содержание 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<sub>3</sub>. Появление большого количества продуктов с нечетным числом атомов углерода в остове говорит о разрывах С—С-связей в ходе конверсии биоэтанола. Однако данный разрыв может происходить и при расщеплении этильных фрагментов на катализаторе, и при крекинге углеводородных остатков содержащих большее число атомов углерода, например C<sub>10</sub> или C<sub>12</sub>. Очевидно, что при конверсии этанола толуол может образовываться по механизмам (рис. 7):

1. Алкилирование бензола метильными фрагментами распада биоэтанола;

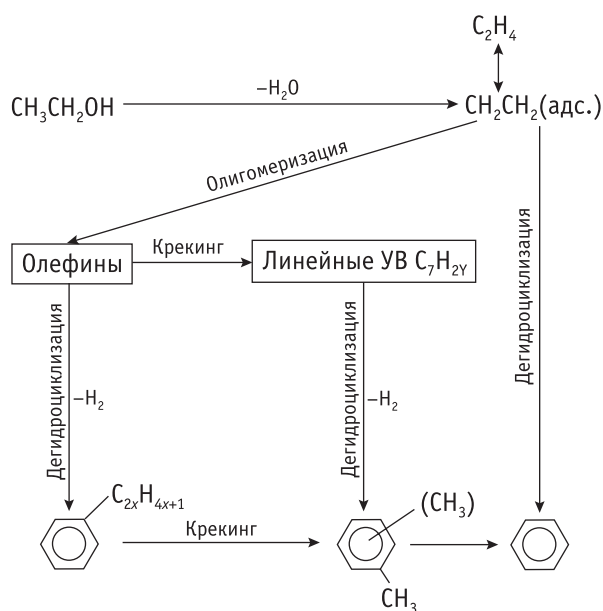
2. Расщепление производных бензола, образующихся в результате циклизации алкильных фрагментов;

3. Дегидроциклизация C<sub>7+</sub>-углеводородов — продуктов крекинга более длинных цепей.

Для снижения содержания ароматических углеводородов жидкие продукты конверсии этанола подвергли гидрированию, что позволило умень-



**Рис. 6.** Влияние присутствия бензола на состав жидкой фракции продуктов конверсии биоэтанола на катализаторе ЦКЕ 730



**Рис. 7.** Схема превращения биоэтанола на цеолитных катализаторах

шить относительное содержание ароматических углеводородов в жидкой фракции на 50 %, доведя при этом содержание бензола практически до нуля. Это дало возможность в двухстадийном технологическом процессе получать реальное моторное топливо из биоэтанола с содержанием ароматических углеводородов 12–35 мас.%. Те же эксперименты на укрупненной пилотной установке показали идентичные результаты.

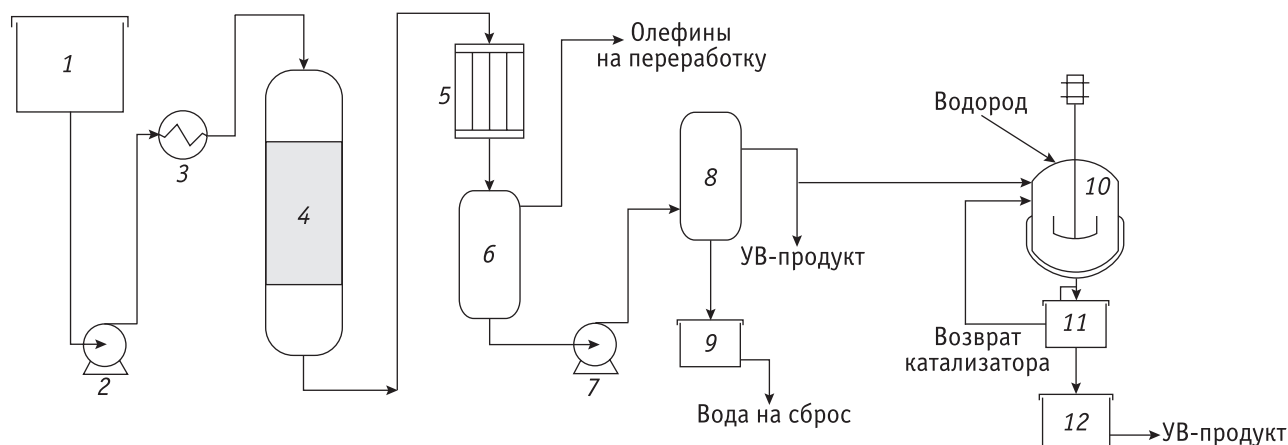
Резюмируя результаты конверсии биоэтанола и гидрирования полученной углеводородной жидкой фракции, можно полагать, что для получения мо-

торного 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 основные группы:

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 (МЭБ);
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 числом углеродных атомов в боковой цепи более трех.

Анализ экспериментальных результатов показал, что олигомеры этилена являются первичными продуктами его превращения, тогда 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.



**Рис. 8.** Принципиальная технологическая схема конверсии биоэтанола в углеводороды: 1 – емкость с биоэтанолом, 2, 7 – насосы, 3 – теплообменник, 4 – реактор, 5 – конденсатор, 6, 8 – сепараторы, 9 – емкость с водой, 10 – реактор гидрирования, 11 – фильтр, 12 – сборник продуктов

При гидрировании углеводородной фракции, полученной на стадии конверсии биоэтанола на нанокатализаторе, содержащем платину и родий, в первую очередь задействуются легкие непредельные алифатические соединения и ароматические углеводороды с меньшей молекулярной массой. На это указывает резкое падение давления в начале реакции. Уже при 100 °С давление падает в первые минуты от 10 до 7 МПа. Непредельные соединения и ароматические углеводороды с большей молекулярной массой гидрируются при более высоких температурах (до 280—300 °С), что подтверждается хроматографическим и хроматомасс-спектрометрическим анализами.

## Заключение

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) [113, 114].

Изучено влияние структурообразующих компонентов (X-масла, спиртовой фракции и гексаметилендиамина) 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 и воспроизводимость его в ходе синтеза. Срок службы предложенного катализатора — 200 ч без заметного снижения активности.

Основной фактор, влияющий на технологические показатели процесса, — кислотность поверхности, обеспечиваемая выбором оптимального промотора [115].

Опытами по изучению влияния бензола и гептана в ходе конверсии биоэтанола на катализаторах серии ЦКЕ показано, что биоэтанол превращается в толуол через стадии циклизации и дегидроциклизации образующихся C<sub>7+</sub>-углеводородов. Установлено, что бензол не влияет на выход толуола, а при введении в систему гептана выход толуола заметно возрастает.

Изучено влияние объемной скорости подачи биоэтанола на степень его превращения в каталити-

ческом процессе. Установлено оптимальное время контакта реакционной смеси с катализатором, при котором выход жидких углеводородов достигает максимума [116].

Предложены возможные маршруты образования толуола при конверсии этанола [117—118].

Рекомендован метод повышения качества жидких продуктов конверсии биоэтанола, используемых для получения моторного топлива, заключающийся в снижении содержания ароматических углеводородов гидрированием продуктов конверсии биоэтанола на Re- Pt-содержащих катализаторах. Октановое число полученного моторного топлива составляет 96—98 пунктов, согласно [119].

В результате 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 действие синтезированных каталитических систем, позволяет целенаправленно управлять процессом конверсии биоэтанола [120].

## Литература

1. Dürre P. // J. Biotechnol. Vol. 2. № 12. 2007. P. 1525.
2. Qureshi N., Ezeji T.C. // Biofuels, Bioprod. Bioref. Vol. 2. № 4. 2008. P. 319.
3. Festel G.W. // Chem. Eng. Technol. 2008. Vol. 31. № 5. P. 715.
4. Kruse A., Biofuels, Bioprod. Bioref. 2008. Vol. 2. P. 415.
5. Maki-Arvela P., Holmbom B., Salmi T., Murzin D.Yu. // Catal. Rev. 2007. Vol. 49. P. 197.
6. Murzin D.Yu., Mäki-Arvela P., Salmi T., Holmbom B. // Chem. Eng. Technol. 2007. Vol. 30. № 5. P. 569.
7. Corma A., Iborra S., Veltz A. // Chem. Rev. 2007. Vol. 107. P. 2411.
8. Huber G.W., Iborra S., Corma A. // Chem. Rev. 2006. Vol. 106. № 9. P. 4044.
9. Zhao Z. // Ind. Eng. Chem. Res. 2006. Vol. 45. № 20. P. 6874.
10. Dias Q. J.M., Alvim-Ferraz M.C.M., Almeida M.F. // Energy Fuels. 2008. Vol. 22. № 6. P. 3889.
11. Allen C.A.W., Watts K.C., Ackman R.G. // J. Amer. Oil Chem. Soc. 1999. Vol. 76. № 3. P. 317.
12. Hossain A.B.M.S., Salleh A., Boyce A.N. et al. // Amer. J. Biochem. Biotech. 2008. Vol. 4. № 3. P. 250.
13. Hara M. // ChemSusChem. 2009. Vol. 2. P. 129.

14. Canakci M., Van Gerpen J. // Trans ASAE. 2003. Vol. 46. P. 945.
15. Cao F., Chen Y., Zhai F. et al. // Biotech. Bioeng. 2008. Vol. 101. № 1. P. 93.
16. Kulkarni M.G., Gopinath R., Meher L.C., Dalai A.K. // Green Chem. 2006. Vol. 8. P. 1056.
17. Aimaretti N., Manuale D.L., Mazzieri V.M. et al. // Energy Fuels. 2009. Vol. 23. № 2. P. 1076.
18. Pinnarat T., Savage P.E. // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. Vol. 47. № 18. P. 6801.
19. Fjerbaek L., Christensen K.V., Norddahl B. // Biotech. Bioeng. 2009. Vol. 102. № 5. P. 1298.
20. Haas M.J., McAloon A.J., Yee W.C., Foglia T.A. // Bioresour. Technol. 2006. Vol. 97. № 4. P. 671.
21. Behzadi S., Farid M.M. // Asia-Pac. J. Chem. Eng. 2007. Vol. 2. P. 480.
22. Snare M., Kubickova I., Maki-Arvela P. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2006. Vol. 45. P. 5708.
23. Maki-Arvela P., Kubickova I., Snare M. et al. // Energy Fuels. 2007. Vol. 21. № 1. P. 30.
24. Twaiq F.A., Zabidi N.A.M., Bhatia S. // Ind. Eng. Chem. Res. 1999. Vol. 38. № 9. P. 3230.
25. Siswanto D.Y., Salim G.W., Wibisono N. et al. // ARPN J. Eng. Appl. Sci. 2008. Vol. 3. № 6. P. 42.
26. Basso L.C., de Amorim H.V., de Oliveira A.J., Lopes M.L. // FEMS Yeast Research. 2008. Vol. 8. № 7. P. 1155.
27. Larsen J., Østergaard Petersen M., Thirup L. et al. // Chem. Engineer. Tech. 2008. Vol. 31. № 5. P. 765.
28. Petrou E.C., Pappis C.P. // Energy Fuels. 2009. Vol. 23. № 2. P. 1055.
29. Sassner P., Galbe M., Zacchi G. // Biomass Bioenergy. 2008. Vol. 32. № 5. P. 422.
30. <http://www.marketresearchanalyst.com/2008/01/26/world-ethanol-production-forecast-2008-2012/>.
31. Dornburg V., Hermann B.G., Patel M.K. // Environ. Sci. Technol. 2008. Vol. 42. № 7. P. 2261.
32. Biofuels, Bioproduction // Bioref. 2009. Vol. 3. P. 7.
33. [http://www.sriconsulting.com/PEP/Public/Reports/Phase\\_2007/RP235/](http://www.sriconsulting.com/PEP/Public/Reports/Phase_2007/RP235/).
34. Banholzer W.F., Watson K.J., Jones M.E. // Chem. Eng. Prog. 2008. Vol. 104. № 3. P. 7.
35. Ashley M. // INGENIA. 2006. 29 Dec. P. 46.
36. Inui K., Kurabayashi T., Sato S. // Appl. Catal. A. 2002. Vol. 237. P. 53.
37. Fawcett C.R., Tuck M.W.M., Rathmell C., Colley S.W. // WO 0020375. 2000.
38. Li X., Iglesia E. // Chem. Eur. J. 2007. Vol. 13. P. 9324.
39. Obana Y., Uchida H., Sano K. // WO 2000061535. 2000.
40. Sim J.H., Kamaruddin A.H., Long W.S., Najafpour G. // Enzyme Microbial Tech. 2007. Vol. 40. № 5. P. 1234.
41. Bailey B., Eberhardt J., Goguen S., Erwin J. // Diethyl ether (DEE) as a renewable diesel fuel, SAE Transaction 972978. 1997.
42. Sneesby M.G., Tadé M.O., Datta R., Smith T.N. // Ind. Eng. Chem. Res. 1997. Vol. 36. № 5. P. 1855.
43. Mehlman M.A. // Amer. J. Ind. Med. 2001. Vol. 39. № 5. P. 505.
44. Plentz Meneghetti S.M., Meneghetti M.R., Wolf C.R. et al. // J. Amer. Oil Chem. Soc. 2006. Vol. 83. № 9. P. 819.
45. Kalscheuer R., Stölting T., Steinbüchel A. // Microbiology. 2006. Vol. 152. № 9. P. 2529.
46. Bernardes O.L., Bevilacqua J.V., Leal M.C.M.R. et al. // Appl. Biochem. Biotech. 2007. Vol. 137. P. 105.
47. Bhattacharyya S.K., Avasthi B.N. // Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 1963, 2 (1), pp 45—51.
48. Haveren J. van, Scott E.L., Sanders J. // Biofuels, Bioproduction, Bioref. 2008. Vol. 2. P. 41.
49. Weissmermel K., Arpe H.-J. Industrial Organic Chemistry: Important Raw Materials and Intermediates. Wiley-VCH. 2003.
50. Vijayaraghavan V.R., Raj K.J.A. // J. Molec. Catal. A. 2004. Vol. 207. № 1. P. 41.
51. Parikh P.A., Subrahmanyam N., Bhat Y.S., Halgeri A.B. // Ind. Eng. Chem. Res. 1992. Vol. 31. № 4. P. 1012.
52. Das J., Halgeri A.B. // Catal. Surv. Asia. 2003. Vol. 7. № 1. P. 3.
53. Derouane E.G., Nagy J.B., Dejaifve P. et al. // J. Catal. 1978. Vol. 53. P. 40.
54. Oudejans J.C., Oosterkamp P.F. van den, Bekkum H. van. // Appl. Catal. 1982. Vol. 3. P. 109.
55. Nayak V.S., Choudhary V.R. // J. Catal. 1983. Vol. 81. P. 26.
56. Nayak V.S., Choudhary V.R. // Appl. Catal. 1984. Vol. 9. P. 251.
57. Choudhary V.R., Nayak V.S. // Zeolites. 1985. Vol. 5. P. 325.
58. Choudhary S.D. Sansare // Appl. Catal. 1984. Vol. 10. P. 147.
59. Chaudhuri S.N., Halik C., Lercher J.A. // 1990. J. Molec. Catal. Vol. 62. P. 289.
60. Whitcraft D., Verykios X.E., Mutharasan R. // Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1983. Vol. 22. P. 452.
61. Aldridge G.A., Verykios X.E., Mutharasan R. // Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 1984. Vol. 23. P. 733.
62. Costa E., Ugulna A., Aguado J., Hernandez P.J. // Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1985. Vol. 24. P. 239.
63. Vestberg T., Landberg L.-E. // Acta Acad. Aboensis B. 1985. Vol. 45. № 2. P. 1.
64. Mao R. le van, Levesque P., McLaughlin G., Dao L.H. // Appl. Catal. 1987. Vol. 34. P. 163.
65. Mao R. le van, Nguyen T.M., McLaughlin G.P. // Appl. Catal. 1989. Vol. 48. P. 265.
66. Mao R. le van, Nguyen T.M., Yao J. // Appl. Catal. 1990. Vol. 61. P. 161.

67. *Nguyen T.M., Mao R. le van* // Appl. Catal. 1990. Vol. 58. P. 119.
68. *Tynjala P., Pakkanen, T.T. Mustamaki S.* // J. Phys. Chem. B 102. 1998. P. 5280.
69. *Moser W.R., Thompson R.W., Chiang C.-C., Tong H.* // J. Catal. 1989. Vol. 117. P. 19.
70. *Moser W.R., Chiang C.-C., Thompson R.W.* // J. Catal. 1989. Vol. 115. P. 532.
71. *Aronson M.T., Gorte R.J., Farneth W.E.* // J. Catal. 1986. Vol. 98. P. 434.
72. *Aronson M.T., Gorte R.J., Farneth W.E.* // J. Catal. 1987. Vol. 105. P. 455.
73. *Kondo J., Ito K., Yoda E. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2005. Vol. 109. P. 10969.
74. *Novakova J., Kubelkova L., Dolejsek Z.* // J. Molec. Catal. 1988. Vol. 45. P. 365.
75. *Schulz J., Bandermann F.* // Chem. Eng. Tech. 1994. Vol. 17. P. 179.
76. *Bun S., Nishiyama S., Tsuruya S., Masai M.* // Appl. Catal. 1990. Vol. 59. P. 13.
77. *Schulz J., Bandermann F.* // Chem. Eng. Technol. 1993. Vol. 16. P. 332.
78. *Ingram C.W., Lancashire R.J.* // Catal. Lett. 1995. Vol. 31. P. 395.
79. *Aguayo A.T., Gayubo A.G., Tarrio A.M. et al.* // J. Chem. Tech. Biotech. 2002. Vol. 77. P. 211.
80. *Gayubo A.G., Tarrio A.M., Aguayo A.T. et al.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2001. Vol. 40. P. 3467.
81. *Gayubo A.G., Aguayo A.T., Atutxa A. et al.* // Energy & Fuels. 2004. Vol. 18. P. 1640.
82. *Aguayo A.T., Gayubo A.G., Atutxa A. et al.* // Catal. Today. 2005. Vol. 107–108. P. 410.
83. *Machado N.R.C.F., Calsavara V., Astrath N.G.C. et al.* // Fuel. 2005. Vol. 84. P. 2064.
84. *Machado N.R.C.F., Calsavara V., Astrath N.G.C. et al.* // Appl. Catal. A. 2006. Vol. 311. P. 193.
85. *Calsavara V., Baesso V.L., Camargo N.R.C.F.* // Fuel. 2008. Vol. 87. № 8–9. P. 1628.
86. *Széchényi A., Barthos R., Solymosi F.* // Catal. Lett. 2006. Vol. 110. № 1–2. P. 85.
87. *Barthos R., Széchényi A., Solymosi F.* // J. Phys. Chem. B. 2006. Vol. 110. № 43. P. 21816.
88. *Johansson R., Hraby S.L., Rass-Hansen J., Christensen C.H.* // Catal. Lett. 2009. Vol. 127. P. 1.
89. *Третьяков В.Ф., Мастюгина Т.Н., Лермонтов А.С., Бурдейная Т.Н.* // Катализ в промышленности. 2006. Т. 2. № 4. С. 12.
90. *Третьяков В.Ф., Лермонтов А.С., Макаффи Ю.И. и др.* // Химия и технология топлив и масел. 2008. Т. 44. № 6. С. 30.
91. *Pat. 3.894.107 (USA). S.A. Butter, A.T. Jurewicz, W.W. Kaeding.* 1975.
92. *Pat. 3.928.483 (USA). C.D. Chang, A.J. Silvestri, R.L. Smith.* 1975.
93. *Pat. 4.138.440 (USA). C.D. Chang, S.M. Jacob, A.J. Silvestri.* 1979.
94. *Pat. 4.550.217 (USA). K.R. Graziani, A.V. Sapre.* 1985.
95. *Pat. 4.690.903 (USA). N.Y. Chen, J.N. Miale.* 1987.
96. *Pat. 5.001.292 (USA). M.N. Harandi, H. Owen.* 1991.
97. *Pat. 4.621.164 (USA). M.M. Chang, G.T. Tsao, A.W. Anderson.* 1986.
98. *Pat. 4.698.452 (USA). R. Le Van Mao, L.H. Dao.* 1987.
99. *Pat. 5.545.791 (USA). S. Sakuma, K. Atsumi, A. Inose, H. Koyama.* 1996.
100. *Pat. 6.323.383 (USA). T. Tsuchida, K. Atsumi, S. Sakuma, T. Inui.* 2001.
101. *Pat. 0022640 (EP). J.R. Anderson, R.A. Rajadhyaksha, D.E. Weiss, T. Mole, K.G. Wilshier, J.A. Whiteside.* 1981.
102. *Pat. 2901804 (FR). V. Coupard, S. Maury, F. Capuano, M. Bengrine.* 2007.
103. *Пат. 2220941 (РФ). М.В. Цодиков, В.Я. Кугель, Ф.А. Яндиева, Е.В. Сливинский, Н.А. Платэ, В.П. Мордовин, И.И. Моисеев, А.Е. Гехман.* 2002.
104. *Пат. 2.33.719 (РФ). В.И. Ерофеев, В.Ф. Третьяков, Л.М. Коваль, Н.В. Тихонова, А.С. Лермонтов, Т.Н. Бурдейная.* 2007.
105. *А.с. 1527154 (РФ). Способ получения высококремнеземного цеолита ZSM-5/ В.И. Ерофеев, Н.В. Антонова, Ю.В. Рябов, Л.Л. Коробицына.* 1987.
106. *Брек Д.* Цеолитные молекулярные сита. М.: Мир, 1976.
107. *Кислюк М.У., Розанов В.В.* Термопрограммированная десорбция и термопрограммированная реакция — методы изучения кинетики и механизма гетерогенных каталитических процессов // Кинетика и катализ. 1995. Т. 36. № 1. С. 89.
108. *Ющенко В.В., Захаров А.Н., Романовский П.В.* О применении метода ТПД к исследованию кислотных свойств ВКЦ // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. №. 2. С. 474.
109. *Ющенко В.В.* Расчет спектров кислотности катализаторов по данным термопрограммированной десорбции аммиака // ЖФХ. 1997. Т. 71. № 4. С. 628.
110. *Lucke B., Martin A., Gunschel H., Nowak S.* // Microporous and Mesoporous Materials. 1999. Vol. 29. P. 145.
111. *Коваль Л.М., Гайворонская Ю.И.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1999. Т. 42. Вып. 6. С. 121.
112. *Ерофеев В.И., Трофимова А.С., Коваль Л.М., Рябов Ю.В.* // ЖПХ. 2000. Т. 73. Вып. 12. С. 1969.
113. *Makarfi Y.I.* The potentials of Bio-Energy in the Nigerian

- Energy Sector // Proceedings of the 1<sup>st</sup> National Engineering Technology Conference (NETeC2008), Zaria, 1<sup>st</sup>–4<sup>th</sup> april 2008. Book of proceedings. P. 21.
114. *Makarfi Y.I.* Bioethanol conversion on zeolite catalyst: effect of water to ethanol ratio // XVIII International Conference on Chemical Reactors CHEMREACTOR-18., Malta, 29<sup>th</sup> september–3-d october 2008.: abstracts. P. 477.
115. *Makarfi Y.I.* Ethanol Conversion to toluene over HZSM-5 // 21<sup>st</sup> NAM, San Francisco California. June 7–12, 2009: abstracts. P. 34.
116. *Tretyakov V. Ph.* Formation of alkyl benzenes during ethanol conversion over HZSM-5 Zeolites // VIII international Conference, Mechanisms of catalytic reactions. Novosibirsk Russia, June 29-july 2, 2009: book of abstracts. Vol. 2. P. 74.
117. *Makarfi Y.I.* Effects of temperature and speed velocity on product distribution of ethanol conversion over HZSM-5 zeolites // 42<sup>nd</sup> IUPAC world chemistry congress, Glasgow 2–7<sup>th</sup> August, 2009: abstracts. P. 432.
118. *Макарфи Ю.И., Трушин А.А., Третьяков В.Ф.* Распределение газовых продуктов при конверсии этанола на цеолитных катализаторах // I Международная конференция Российского химического общества им. Д.И. Менделеева. Ресурс- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности, Москва, 2009. С. 48.
119. *Макарфи И.Ю.* Конверсия этанола и водноэтанольных смесей на промышленном катализаторе HZSM-5 // Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4. № 5. С. 52.
120. *Makarfi Y.I.* Conversion of Bioethanol over zeolites // Chemical Engineering Journal. 2009. Vol. 154. P 396.

УДК 541.128 + 542.943.7 +  
+ 662.754

## ПЕРЕРАБОТКА ПРОДУКТОВ БИОМАССЫ В ЭНЕРГОНОСИТЕЛИ В ПРИСУТСТВИИ НАНОРАЗМЕРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И МЕМБРАННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

© 2010 г. **М.В. Цодиков**<sup>1</sup>,  
**А.В. Чистяков**<sup>1</sup>, **Ф.А. Яндиева**<sup>1</sup>,  
**В.В. Жмакин**<sup>1</sup>, **А.Е. Гехман**<sup>2</sup>,  
**И.И. Моисеев**<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

<sup>2</sup> Институт общей и неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

### Введение

На недавно прошедшем конгрессе Eurocat-09, посвященном проблемам устойчивого развития общества, было отмечено, что в ближайшем столетии

автомобильный парк будет потреблять, главным образом, органические виды топлив, базирующиеся на углеводородных продуктах [1].

Поэтому разработка стратегии рационального использования сырья является одной из важнейших задач в энергетике сегодняшнего дня и ближайшего будущего. В рамках этой концепции для получения важнейших энергоносителей, таких как водород и компоненты органических топлив, особое внимание уделяется разработке эффективных процессов, ориентированных на использование органических сырьевых источников, альтернативных углеродсодержащим природным депозитам. Особая роль отводится органическим источникам энергоносителей, получаемым из возобновляемой биомассы [1–5]. Анализ показывает, что органи-

**Цодиков М.В.** – докт. хим. наук, профессор, зав. лабораторией каталитических нанотехнологий Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (119991, Москва, Ленинский проспект, 29). Тел.: (495) 955-43-04. E-mail: tsodikov@ips.ac.ru.

**Чистяков А.В.** – мл. науч. сотрудник того же института. Тел.: (495) 955-42-22. E-mail: chistyakov@ips.ac.ru.

**Яндиева Ф.А.** – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник того же института. Тел.: (495) 955-43-47. E-mail: yand@ips.ac.ru.

**Жмакин В.В.** – аспирант того же института. Тел.: (495) 955-42-22.

**Гехман А.Е.** – докт. хим. наук, чл-корр РАН, зав. лабораторией металло-комплексного катализа Учреждения Российской Академии Наук Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (119991, г. Москва, Ленинский проспект, 31). Тел.: (495) 955-48-65. E-mail: gekhman@igic.ras.ru.

**Моисеев И.И.** – докт. хим. наук, академик РАН, гл. науч. сотрудник того же института. Тел.: (495) 955-43-04. E-mail: imois@mail.ru.