

УДК 620.95.003;330.34:338.2:504.03;662.6/9:678.04

ПОЛУЧЕНИЕ АВИАЦИОННОГО ТОПЛИВА КОНВЕРСИЕЙ БИОЭТАНОЛА НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

© 2016 г. В. Ф. Третяков, Р. М. Тальшинский, А. М. Илолов, А. Д. Будняк

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: tretjakov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 16.11.2015 г.

Изучен каталитический процесс двухстадийного превращения этилового спирта в авиационное топливо, при котором на второй технологической стадии осуществляется гидрирование ароматических углеводородов, полученных на первой стадии. Показано, что при 400°C и объемной скорости этилового спирта $LHSV = 2 \text{ ч}^{-1}$ получают ароматические углеводороды, которые подвергаются гидрированию в автоклаве на катализаторе Pt/C при 80–100 атм, $T = 200\text{--}250^\circ\text{C}$ в течение 1.5 ч с итоговым выходом нафтеновых углеводородов на пропущенный этиловый спирт 15–20%.

Ключевые слова: альтернативная энергетика, экология, этанол, авиационное топливо, зеленая масса.

DOI: 10.7868/S0028242116030138

Энергетический кризис в конце прошлого века возродил интерес к использованию альтернативного сырья для производства моторных топлив [1]. Известно, что большие мировые запасы угля и попутного газа являются наиболее перспективными природными источниками. Однако с экологической точки зрения наиболее перспективной считается зеленая масса – рапс, топинамбур, водоросли, из которых получают этанол [2]. С экономической точки зрения полный революционный переход от бензиновых двигателей на этанольные требует значительных капитальных вложений на их реконструкцию. В этой связи представляется рациональным частично конвертировать этанол в автомобильные и авиационные топлива [3].

По инициативе Центрального института авиационного моторостроения им. П.И. Баранова (ЦИАМ) проводились исследования отечественных технологий получения авиационных керосинов из угля, природного газа, биомассы (через этанол). В соответствии с техническими требованиями ЦИАМ, были разработаны образцы реактивных топлив, соответствующие по физико-химическим и эксплуатационным свойствам топливу РТ (ГОСТ 10227-86), допущенному к применению на всех отечественных гражданских и военных самолетах и вертолетах [4].

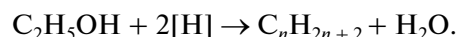
В Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева (ИНХС РАН) совместно с МИТХТ им. М.В. Ломоносова разработан двухстадийный процесс получения авиационного керосина, на первой стадии которого происходит превращение этилового спирта в ароматические углеводороды на цеолитном катализаторе типа HZSM-5. При

этом в зависимости от структурирующей добавки, используемой в производстве катализатора, меняется распределение продуктов конверсии. Полученная жидкая углеводородная фракция на второй технологической стадии гидрируется с превращением ароматических углеводородов в нафтеновые углеводороды, обладающие большей теплотворной способностью и октановым числом.

В зависимости от природы катализатора на первой стадии процесса реакция превращения спирта может протекать по различным маршрутам образования целевых веществ. Так, на биметаллических двухфункциональных оксидных катализаторах, согласно классическим представлениям, спирт превращается через стадии дегидрирования и дегидратации с образованием бутадиена [5]:



По вопросу механизма превращения этанола на гетерогенных катализаторах мнения различных авторов расходятся. Авторы [6–8] отмечают, что реакция восстановительной дегидратации, заключающаяся в превращении спиртов в алканы, имеющих в своем скелете, как минимум, удвоенное количество атомов углерода по сравнению с исходным спиртом, изучалась на полиметаллических интерметаллидах, плавленом железе, промышленном алюмоплатиновом катализаторе, обладающих выраженной гидрирующей функцией:



Авторы работ [9, 10] отмечают, что превращение спиртов на наноразмерных металлооксидных катализаторах с образованием олефинов идет по

двум направлениям: конденсации и кроссконденсации.

В работе [11] показано, что при температуре 400°C, этиловый спирт через образующийся на первой стадии этилен подвергается дальнейшей олигомеризации с образованием олефинов и ароматических углеводородов по схеме: а) $\text{ROH} \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n} \rightarrow \text{ArH}$. При температуре ниже 400°C образование продуктов проходит через диэтиловый эфир: б) $\text{ROH} + \text{OHR}_1 \rightarrow \text{R-O-R}_1 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n-6}$.

Нами установлено [12], что превращение этилового спирта на цеолитах типа HZSM-5 (ZSM-5) в зависимости от температуры проходит по этим двум направлениям; при этом преимущественно направление (а) с образованием этилена и последующей его: олигомеризацией и дегидроциклизацией олигомеров, приводящее к образованию ароматических углеводородов.

В задачу исследования входило изучение основных закономерностей реакции превращения этанола в ароматические углеводороды и дальнейшего их гидрирования с целью получения авиационного топлива. Изучение структурных характеристик цеолитного катализатора HSZM-5 с различными модифицирующими добавками позволило разработать активный катализатор для данного процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Высокремнеземный цеолит типа HZSM-5 (H-5) был синтезирован исходя из щелочных алюмокремнегелей. В качестве структурообразующих добавок были использованы побочные продукты производства капролактама: гексаметилендиамин (H-5-G), спиртовая фракция (H-5-SF) и “X-масло” (H-5-XM) [13].

Модификацию цеолита осуществляли растворами азотнокислых солей цинка, железа, галлия и циркония, методом пропитки по влагоемкости с дальнейшей сушкой и прокаливанием из расчета 0.025–0.03 мас. % модификатора на носитель.

Физико-химические свойства исследовали с помощью ИК-спектроскопии (спектрометр Perkin–Elmer, в области 4000–400 cm^{-1}), рентгенографического анализа (прибор “Дрон-3” с Cu–анодом и Ni–фильтром), электронной сканирующей микроскопии. Для определения кислотно-основных свойств поверхности цеолитных катализаторов использовали хроматографический вариант термодесорбции, заключающийся в том, что образец катализатора с предварительно адсорбированными на нем молекулами вещества-зонда подвергался нагреванию с постоянной скоростью в токе газа-носителя, проходящего с десорбированными молекулами-зондами через детектор. При десорбции сигнал детектора записывали на диаграммном листе потенциометра.

Удельные поверхности полученных катализаторов определяли на приборе “Sorbtometer M” производства “Катакон” Института СО РАН по тепловой десорбции азота. Анализ жидких и газообразных продуктов проводили на газовом хроматографе “Кристалл 2000M” и хроматомас – спектрометре “Finnigan MAT 95 XL”.

Реакцию конверсии этанола проводили на проточной установке (рис. 1).

Гидрирование продуктов конверсии этанола (жидкой углеводородной фракции) осуществляли в реакторе блочного типа (автоклаве) объемом 250 cm^3 при температуре 250–300°C и при давлении 80–100 атм. Для данного процесса применяли дисперсные катализаторы гидрирования: ренийсодер-

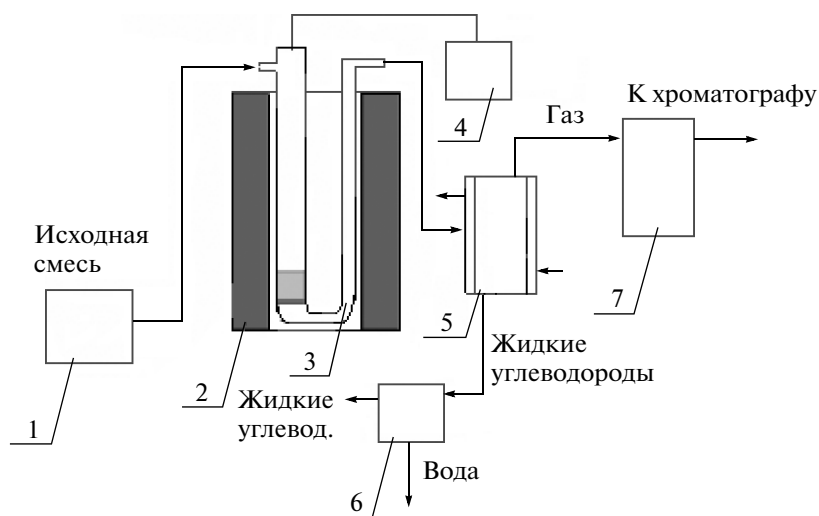


Рис. 1. Схема лабораторной установки процесса превращения этанола в ароматические углеводороды: 1 – насос-дозатор, 2 – печь, 3 – кварцевый реактор, 4 – термометр, 5 – обратный холодильник, 6 – сепаратор, 7 – расходомер.

жашие и промышленные платиносодержащие, никельхромоксидные, в также $\text{Co}(\text{Ni})\text{-Mo/W-Al}_2\text{O}_3$ катализаторы, промотированные полигетеросоединениями Mo и W [4]. Наиболее эффективными оказались рений- и платиносодержащие катализаторы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ИК-спектрах синтезированных образцов катализаторов наблюдаются полосы поглощения, соответствующие литературным данным [3] для цеолитов семейства MFI (HZSM-5).

Механохимическая активация цеолитных катализаторов, проводимая в шаровой мельнице с введением модифицирующей добавки на стадии синтеза, приводила к существенным изменениям их пористой структуры, тем самым оказывая влияние на каталитические свойства цеолитов. В связи с этим, мы определяли структурные характеристики катализаторов до и после модифицирования. Оценка микропористой структуры цеолитсодержащих катализаторов показала, что образец H-5-G характеризуется минимальной адсорбционной емкостью по бензолу среди исследованных образцов — $0.11 \text{ см}^3/\text{г}$ (табл. 1). При этом наибольший вклад вносит объем микропор — $0.08 \text{ см}^3/\text{г}$.

В соответствие с работой [3] выявлено, что для исходного цеолита характерно образование мезопор трех размеров — с диаметром 17, 35 и 72 Å, причем объем средних пор преобладает над объемом мелких и крупных.

Механохимическая активация образцов в течение 24 ч приводила к значительному увеличению адсорбционной емкости. Для H-5-G(обр.*), приготовленного механохимической активацией исходного цеолита, эта величина составляла $0.19 \text{ см}^3/\text{г}$. Почти вдвое увеличивался объем микропор цеолита (с 0.08 до $0.14 \text{ см}^3/\text{г}$), в то время как объем переходных пор увеличивался незначительно (с 0.03 до $0.05 \text{ см}^3/\text{г}$). Размеры диаметра мезопор изменялись от 17, 35, 72 до 14, 45, 80 Å. Возможно, это связано с некоторым разрушением цеолитной основы, влекущее за собой перераспределение размера микропор.

Как видно из данных, приведенных на рис. 2, механохимическая обработка в течение 24 ч незначительно сказывается на кислотности образца (2). Модифицирование каталитической системы оксидом галлия, не снижая количества льюисовских центров, существенно уменьшает число бренстедовских центров катализатора. По-видимому, бренстедовские центры участвуют в большинстве элементарных актов, за исключением актов олигомеризации, для осуществления которых достаточно льюисовских центров.

Тестирование кислотных свойств поверхности цеолитных катализаторов проводили методом температурно-программированной десорбции (ТПД)

Таблица 1. Структурные характеристики модифицированных цеолитных катализаторов

Образец	W_s	Ип.п.	Им.п.
H-5-G	0.11	0.03	0.08
H-5-G (обр.*)	0.19	0.05	0.14
H-5-G + Ga_2O_3 (обр.*)	0.15	0.06	0.09

* Механохимическая обработка, W_s — предельная адсорбционная емкость; Ип.п. — объем переходных пор; Им.п. — объем микропор.

аммиака. Исследования кислотных свойств цеолитов (табл. 2, рис. 2) указывает на наличие двух форм десорбции аммиака на термодесорбционном спектре, низкотемпературный пик 523 К для H-5-G относится к процессу десорбции аммиака преимущественно с льюисовских кислотных центров, а высокотемпературный пик в области 723 К характеризует преимущественную десорбцию с бренстедовских кислотных центров [12, 13]. Суммарная концентрация кислотных центров, определенная по количеству десорбционного аммиака, составляет $1.07 \text{ ммоль}/\text{г}$.

Введение галлия до измельчения цеолита и последующая механическая обработка резко снижают силу и концентрацию кислотных центров (табл. 2). Это, возможно, объясняется тем, что катионы галлия, имеющие больший радиус сольватной оболочки, не могут проникнуть в каналы цеолита и локализуются преимущественно на внешней поверхности кристаллов, образуя класте-

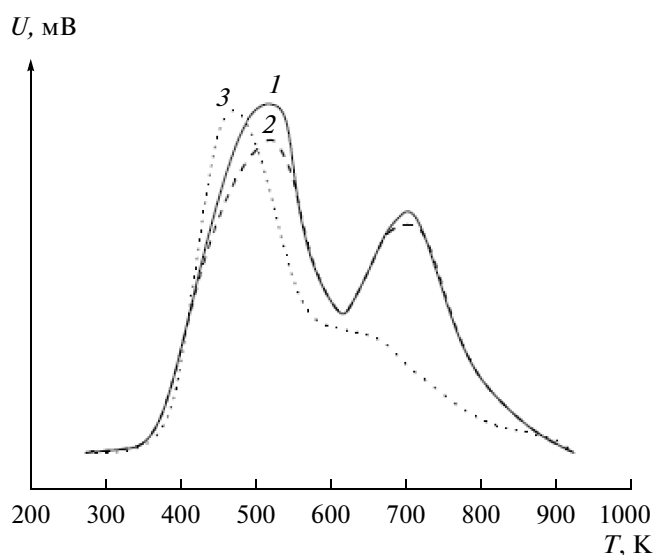


Рис. 2. Термодесорбционные спектры аммиака, адсорбированного при $T = 373 \text{ К}$ на модифицированных цеолитных катализаторах H-5-G (1), H-5-G (обр.) (2), H-5-G + Ga_2O_3 (обр.) (3). Образцы (2) и (3) активированы механохимическим методом в течение 24 ч.

Таблица 2. Кислотные свойства цеолитсодержащих катализаторов

Образец	$T_{\max}, ^\circ\text{C}$		Количество кислотных центров, моль/г		
	I	II	I	II	Σ
H-5-G	523	723	0.66	0.41	1.07
H-5-G (обр.*)	523	728	0.52	0.40	0.92
H-5-G + Ga ₂ O ₃ (обр.*)	503	673	0.71	0.23	0.94

Таблица 3. Состав продуктов в жидкой углеводородной фракции, полученной в результате конверсии этанола на катализаторах H-5-G (Si/Al = 50) с различными добавками

Продукты реакции, мас. %	Катализаторы		
	H-5-G (Si/Al = 50)	H-5-G + Zn + Fe(Si/Al = 50)	H-5-G + Ga (Si/Al = 50)
Углеводороды C ₅ –C ₇	18.55	4.17	17.52
Бензол	0.91	2.21	15.38
C ₈ + фракция	1.58	3.9	1.7
Толуол	5.07	25.43	5.31
Этилбензол	1.03	5.19	2.26
<i>m, n</i> -Ксилолы	4.48	24.67	8.18
<i>o</i> -Ксилол	1.14	6.41	1.76
Метилэтилбензол	2.61	12.52	16.95
Алкилбензолы	0.67	6.28	13.9
Нафталин	0.27	0.75	8.02
Сумма ароматических углеводородов	17.76	61.7	10.5

ры типа Ga³⁺–O²⁻. Под воздействием механической обработки происходит разрушение не только структуры цеолита, но и образующихся на внешней поверхности формирований галлия, в результате этого происходит увеличение степени блокировки уменьшенных устьев входных пор цеолита кластерами, содержащими галлий, и уменьшение доступа к активным центрам реагирующих молекул.

В ходе синтеза HZSM цеолита структурирующая добавка гексаметилендиамина обеспечивала высокую олигомеризационную активность его декатионированной формы в процессе конверсии этанола.

В качестве добавок в катализатор использовали цинк, железо, галлий. Наиболее эффективным по выходу ароматических углеводородов и чувствительным к силикатному модулю оказался образец содержащий Fe и Zn. В (табл. 3) приведены выходы целевых продуктов на различных образцах катализаторов при силикатном модуле 50.

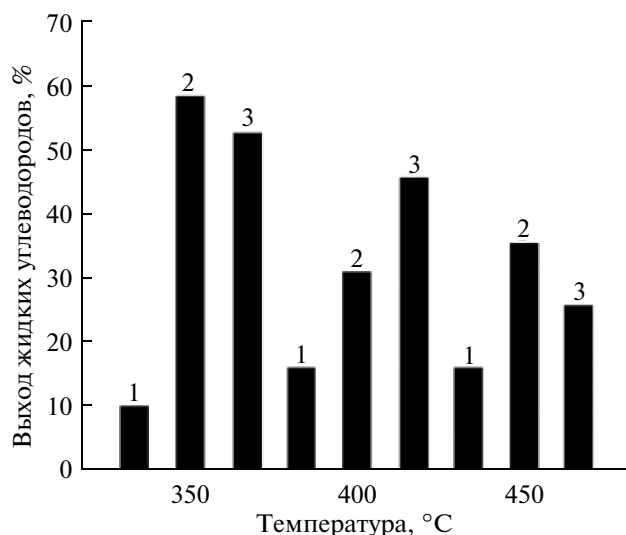
Как видно, наиболее эффективным оказался образец катализатора, промотированный железом и цинком H-5-G + Zn + Fe. Сумма ароматических углеводородов (бензол, толуол, этилбензол, ксилолы) при силикатном модуле 50 на образце H-5-G + Zn+Fe составляет 61.7%, в то

время как на образце H-5-G 12.1% и на H-5-G + Ga (Si/Al = 50) 10.5%, соответственно.

Сопоставляя выход жидких углеводородов на различных катализаторах при температурном диапазоне 350–450°C, необходимо отметить, что образец, допированный оксидом галлия, обеспечивает более высокий выход жидких углеводородов в процессе конверсии этанола, чем каталитические системы, содержащие оксиды железа или цинка (рис. 3). Наибольший выход жидких углеводородов достигался на образце 2 – H-5-G + Ga (Ga₂O₃ 0.025%; Si/Al = 50).

На рис. 4 представлена зависимость выхода жидких углеводородов от объемной скорости подачи сырья. Конверсия этанола во всех случаях протекает практически полностью; при этом содержание этанола в водной части не превышает 0.2% даже при высоких скоростях подачи. Видно, что объемная скорость 2 ч⁻¹ является оптимальной для получения жидких углеводородов.

Для получения авиационного керосина ароматическую фракцию подвергали гидрированию в автоклаве (см. выше). В качестве катализатора использовали образец фирмы “Aldrich” – 3% Pt на активированном угле. Жидкий продукт, полученный



1. H-5-G (Si/Al = 50)
2. H-5-G (Ga 0.025) (Si/Al = 50)
3. H-5-G (Zn 0.01 + Fe 0.025%) (Si/Al = 50)

Рис. 3. Влияние температуры на выход жидких углеводородов на различных катализаторах в процессе конверсии этанола.

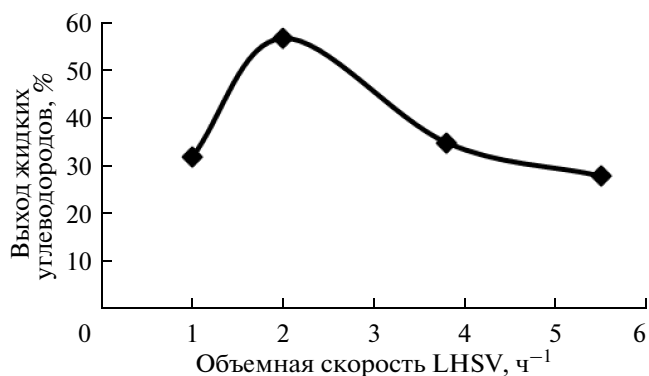


Рис. 4. Влияние объемной скорости подачи этанола на выход жидких углеводородов в процессе конверсии на катализаторе 3%ZnO/Fe H-5-G (Si/Al = 50) (Si/Fe = 550).

после первой стадии конверсии этанола, помещали в автоклав, который после продувки азотом, закрывали и через отверстие загружали мелкодисперсный катализатор. Температуру поднимали до 280–00°C, включали мешалку и подавали в реактор водород [11]. Как видно из табл. 4, глубина гидрирования зависит от времени реакции. При гидрировании в те-

Таблица 4. Результаты гидрирования смесей, полученных конверсией этанола

Результаты гидрирования смесей, полученных конверсией этанола			
состав жидкой фракции	мас. %		
	до гидрирования	после гидрирования	
		1.5 ч	3 ч
C ₁ –C ₂	4.19	1.42	1
C ₃	8.3	7.36	6.48
C ₄	3.26	5.17	4.93
C ₅	6.91	7.21	6.99
Бензол	1.08	0.01	0.01
C ₆	11.51	22.41	22.34
Толуол	4.16	0.01	0
C ₇	10.9	24.08	27.03
Этилбензол	2.26	0.96	0.63
<i>m, n</i> -Ксилолы	9.01	0.42	0.33
C ₈	0.1	1.19	1.05
<i>o</i> -Ксилол	2.03	0.25	0.21
C ₉	3.65	9.88	18.17
Метилэтилбензол	15.53	10.05	1.34
C ₁₀ ароматические	17.11	9.58	9.49
Итого:	100	100	100
Сумма ароматических	51.18	21.28	12.01

Таблица 5. Физико-химические и эксплуатационные показатели образца синтетического топлива

Показатель	Нормы ТТ	Нормы РТ по ГОСТ 102227-86	Фактические данные топлива из биоэтанола
Плотность при 200°С, кг/м ³ не менее	755	755	790
Фракционный состав			
а) температура начала перегонки °С, не ниже	135	135	135
б) температура конца кипения °С, не выше	280	280	196
Кинематическая вязкость, сСт			
а) при –20°С, не более	8.0	8.0	2.19
б) при –40°С, не более	–	–	3.7
Низшая теплота сгорания, кДж/кг, не менее	43 120	43 120	43 100
Высота не коптящего пламени, мм не менее	25	25	31
Кислотность, мг КОН на 100 см ³ не более	0.7	0.2...0.7	0.1
Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле °С, не ниже	28	28	25
Температура начала кристаллизации °С, не выше	–60	–55	Ниже –60
Термоокислительная стабильность в статических условиях при 150°С, не более			
а) концентрация осадка, мг на 100 см ³ топлива	6	6	2.0
б) концентрация растворимых смол, мг на 100 см ³ топлива	30	30	5.5
в) концентрация нерастворимых смол, мг на 100 см ³ топлива	3	3	3
Масс. доля ароматических углеводородов, % не более	22	22	6.9
Концентрация фактических смол мг на 100 см ³ топлива, не более	4	4	3.0
Масс. доля серы, % не более	0.1	0.1	–
Масс. доля меркаптановой серы, % не более	0.001	0.001	–

чение 1.5 ч сумма ароматических углеводородов составляла 21.3%, а при 3 ч данный показатель составляет 12.1%.

При гидрировании углеводородной фракции в автоклаве на катализаторе, содержащем наночастицы платины в первую очередь гидрируются, по-видимому, легкие непредельные алифатические и ароматические углеводороды с меньшей

молекулярной массой, на что указывает резкое падение давления в начале реакции. Уже при 100°С давление падает от 10 до 7 МПа. Непредельные соединения и ароматические углеводороды с большей молекулярной массой гидрируются при более высоких температурах, вплоть до 280–300°С, что наблюдается на опыте. С увеличением времени гидрирования сумма ароматиче-

ских углеводов снижается (табл. 4). Данные показатели подтверждаются хроматомас-спектрометрическим анализом.

Таким образом, процесс гидрирования жидкой углеводородной фракции конверсии этанола позволяет влиять на ее состав и свойства.

Суммируя полученные результаты по конверсии этанола и гидрированию полученной углеводородной жидкой фракции, можно полагать, что для образования продукта, отвечающего техническим требованиям реактивного топлива РТ (ГОСТ 10227-86) (табл. 5) [4], необходимо использовать двухстадийный процесс.

Таким образом, в работе изучены физико-химические свойства модифицированных цинком и железом цеолитсодержащих катализаторов типа HZSM-5. Показано, что использование галлия в качестве модификатора снижает выход ароматических углеводов (увеличивая общий выход жидких углеводов), в то время как, одновременное использование цинка и железа приводит к увеличению выхода ароматических углеводов в температурном диапазоне 350–400°C. Предполагаемый нами механизм образования ароматических углеводов, по-видимому, идет через стадию дегидратации с образованием этиленового фрагмента. Дальнейшая олигомеризация олефинов приводит к образованию ароматических углеводов. Побочно протекают реакции крекинга высших олефинов до линейных углеводов, дегидроциклизация которых также может приводить к образованию ароматических углеводов.

Гидрирование жидких продуктов конверсии этанола позволяет получить реактивное топливо, отвечающее техническим требованиям (ГОСТ 10227-86), соответствующее топливу из нефти [14].

Работа выполнена в рамках программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 25 “Фундаментальные аспекты химии углеродной энергетики”

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Караханов Э.А.* // Соросовский образовательный журнал. Химия. 1997. С. 69.
2. *Моисеев И., Тарасов В., Трусов Л.* // The Chemical J. 2009. P. 24.
3. *Третьяков В.Ф., Мастюнина Т.Н., Лермонтов А.С., Бурдейная Т.Н.* // Катализ в промышленности. 2006. Т. 2. № 4. С. 12.
4. *Яновский Л.С., Федоров Е.П., Варламова Н.И., Попов И.М., Бородако П.В., Пащина М.Н.* // Наука. № 3 (81). 2012. С. 6.
5. *Tretyakov V.F., Talyshinskiy R.M., Ilolov A.M., Maksimov A.L., Khadzhiyev S.N.* // Petrol. chemistry. 2014. V. 54. № 3. P. 195.
6. *Цодиков М.В., Кугель В.Я., Яндиева Ф.А., Сливинский Е.В., Платэ Н.А., Мордовин В.П., Моисеев И.И., Гехман А.Е.* / Пат. 2220941 РФ. МКП. 2004.
7. *Tsodikov M.V., Kugel V. Ya., Slivinskii E.V., Zaikin V.G., Mordovin V.P., Colon G., Hidalgo M.C., Navio J.A.* // Langmuir. 1999. V. 15. P. 6601.
8. *Tsodikov M.V., Kugel V.V., Yandieva F.A., Mordovin V.P., Gekhman A.E., Moiseev I.I.* // Pure Applied Chemistry. 2004. V. 76. № 9. P. 1769.
9. *Цодиков М.В., Кугель В.Я., Яндиева Ф.А., Клигер Г.А., Глебов Л.С., Микая А.И., Заикин В.Г., Сливинский Е.В., Платэ Н.А., Гехман А.Е., Моисеев И.И.* // Кинетика и катализ. 2004. Т. 45. № 6. С. 1.
10. *Чистяков А.В., Цодиков М.В., Мурзин В.Ю., Яндиева Ф.А., Зубавичус Я.В., Козицына Н.Ю., Гехман А.Е., Кривенцов В.В., Моисеев И.И.* // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52. № 2. С. 266.
11. *Megumi Inaba, Kazuhisa Murata, Masahiro Saito, Isao Takahara* // React. Kinet. Catal. Lett. 2006. V. 88. № 1. С. 135.
12. *Третьяков В.Ф., Макаrfи Ю.И., Третьяков К.В., Французова Н.А., Тальшинский Р.М.* // Катализ в промышленности. 2010. № 5. С. 10.
13. *Ерофеев В.И., Трофимова А.С., Коваль Л.М., Рябов Ю.В.* // Журн. приклад. хими. 2000. Т. 73. С. 1969.
14. *Третьяков В.Ф., Французова Н.А., Третьяков К.В., Тальшинский Р.М., Илолов А.М.* // Пат. 2510389 РФ. 2014 // МИТХТ. 2014.