

УДК 544.47

ПРЯМАЯ КОНВЕРСИИ ЭТАНОЛА И СИВУШНЫХ МАСЕЛ В АЛКАН-АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ В ПРИСУТСТВИИ ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА Pd–Zn/ЦВМ

© 2018 г. А. В. Чистяков^{*1,2}, М. В. Цодиков^{1,2}, М. В. Чудакова¹, М. А. Губанов¹,
П. А. Жарова^{1,2}, З. М. Букина¹, Н. В. Колесниченко¹, А. Е. Гехман^{2,3}, С. Н. Хаджиев¹

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

²Московский физико-технический институт (государственный университет),
Московская обл., г. Долгопрудный, Россия

³Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

* E-mail: chistyakov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 20.05.2017 г.

В работе продемонстрировано превращение этанола и сивушных масел в алкан-ароматическую фракцию C₃–C₁₂ с высокой активностью и селективностью в присутствии опытно-промышленного катализатора Pd–Zn/ЦВМ. Показано, что превращения этанола в алканы и ароматические углеводороды (УВ) в присутствии этого катализатора протекают по различным маршрутам с образованием, в качестве промежуточных продуктов этилена и диэтилового эфира, обеспечивая выход целевой фракции C₃–C₁₂ 90–95% в расчете на углерод превращенного EtOH, содержащей до 40% разветвленных алканов.

Ключевые слова: конверсия, этанол, сивушные масла, алкан-ароматические углеводороды, промышленный катализатор Pd–Zn/ЦВМ.

DOI: 10.7868/S0028242118010057

С целью рационального использования природных углеводородных депозитов одним из наиболее важных направлений энергетики сегодняшнего дня является разработка альтернативных источников получения углеводородных топлив. К наиболее экологически приемлемому, актуальному и перспективному направлению в этой области относится поиск источников энергоносителей на базе возобновляемого сырья. Этанол является самым распространенным первичным продуктом, получаемым из биомассы. По прогнозам производство этанола в ближайшее десятилетие достигнет 160 млрд л в год [1]. Столь весомое количество может рассматриваться в качестве альтернативного источника для получения углеводородных компонентов топлив.

Попытки получения углеводородных компонентов из биоэтанола берут свое начало с первой половины прошлого столетия [2–3]. В последнее время было показано, что в присутствии моно- и биметаллических систем на основе оксида алюминия, а также механической смеси интерметаллида, обладающего способностью к аккумулярованию водорода, и алюмоплатинового катализатора направленно образуются алкановые и олефиновые УВ фракции C₃–C₁₂ [4]. Главная особенность

обнаруженных реакций – протекание реакции в инертной среде; водород, потребляемый на образование алканов, выделяется в реакционную зону в результате параллельных реакций из части исходного этанола [5]. С использованием металлсодержащих катализаторов на основе γ -Al₂O₃, модифицированного Pd–Zn-активными компонентами, продемонстрирована возможность направленной конверсии этанола в алкановую, олефиновую или алкан-олефиновую фракции [6]. Основной недостаток исследуемых катализаторов на основе оксида алюминия – достаточно большой выход легких УВ C₁ и C₂, что приводит к повышенным потерям углеродной массы.

В одной из первых работ по превращению этанола в смесь алифатических и ароматических углеводородов были использованы цеолитные системы [7–13]. Наибольшей активностью обладает цеолит структурного типа HZSM-5, в присутствии которого этанол превращается во фракцию топливных компонентов, состоящую из алкановых и ароматических УВ C₃–C₁₂ [7]. Существует ряд работ, в которых показана возможность с высокой селективностью получать олефины, главным образом этилен и пропилен из этанола в присутствии либо чистого цеолита, либо модифицированного

различными металлами [8]. В [9] было показано, что на начальных стадиях реакции из этанола образуются диэтиловый эфир (ДЭЭ) и этилен, который в свою очередь по механизму “hydrocarbon pool” [10] превращается в целевые продукты. Установлено, что процесс протекает на кислотных центрах цеолита [11].

Несмотря на большой опыт, накопленный по превращению этанола в алкан-ароматические УВ и достаточно высокие показатели по выходу целевых продуктов, основным недостатком как чистого HZSM-5, а также используемых на его основе металлосодержащих систем, является быстрая дезактивация вследствие закоксовывания продуктами конденсации одного из интермедиатов процесса – этилена [12, 13]. Так, при температуре 380 °С двукратная потеря производительности происходит уже через 12 ч работы катализатора [9].

Модифицирование активных кислотных центров цеолита типа HZSM-5 ионами Zn и Pd, проявляющими высокую активность и селективность в процессе конверсии этанола в топливные компоненты и обладающими ярко выраженным сокаталитическим эффектом [6], привело к значительному увеличению выхода УВ и повышению стабильной работы катализатора.

В настоящей работе представлены результаты по изучению закономерностей конверсии этанола в алкан-ароматическую фракцию УВ в присутствии катализатора на основе цеолита ЦВМ, структурного аналога ZSM-5, модифицированного палладием и цинком, а также исследование взаимосвязи его структуры и каталитических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали опытно-промышленные образцы катализатора Pd–Zn/ЦВМ, производства ангарского завода [14] с содержанием активных компонентов 0.6 мас.% Pd и 1 мас.% Zn (образец I) и 0.6 мас.% Pd и 1.2 мас.% Zn (образец II), отношение Al/Si = 30. В качестве реагента использовали этанол марки “чда” ГОСТ 5964-93 без предварительной очистки.

Каталитические опыты проводили на лабораторной проточно-циркуляционной установке со стационарным слоем катализатора в проточном и циркуляционном режимах в среде аргона, а также в смешанной среде аргона и водорода при содержании водорода от 2–100 об.%, при температуре 310–360 °С, давлении 5–50 атм, скорости подачи спирта в интервале 0.6–6 ч⁻¹ [5, 6].

Поршневым высокоточным дозатором (НРР 5001) этанол подавали в испаритель, из которого пары спирта попадали в реактор. Продукты реакции поступали в охлаждаемый газо-жидкостной

сепаратор, после которого сконденсировавшаяся жидкую часть собирали в приемнике. После сепаратора смесь аргона с несконденсированными продуктами реакции с помощью циркуляционного насоса возвращали в реакционный объем установки.

Газообразные продукты реакции анализировали методом ГХ в режиме “on-line”. Анализ углеводородных газов C₁–C₅ проводили на хроматографе Кристалл-4000М (ПИД, He 70 см³/мин; 120 °С; P = 1.65 МПа, колонка НР-PLOT/Al₂O₃, 50 м × 0.32 мм).

Анализ CO, CO₂ и H₂ проводили на хроматографе Кристалл-4000 (ДТП, Ar (ОСЧ), колонка СКТ, 150 × 0.4 см, 130 °С, 30 мл/мин). Низкие концентрации CO (< 0.4 об.%) определяли с помощью газового анализатора Riken Keiki с ИК-ячейкой (модель RI-550A).

Жидкие органические продукты реакции в водной и органической фазах идентифицировали хромато-масс-спектрометрически (ГХ–МС) на MSD6973 (Agilent) и Automass-150 (Delsi Nermag), EI = 70 эВ, объем пробы 1 мкл, колонки: НР-5MS, 0.32 мм × 50 м, D_f = 0.52 мкм, 50 °С (5 мин), 10 град/мин, 270 °С, T_{инж} = 250 °С, постоянный поток 1 мл/мин, деление потока 1/(100–200); CPSil-5, 0.15 мм × 25 м, D_f = 1.2 мкм, 50 °С (8 мин), 10 град/мин, 270 °С, T_{инж} = 250 °С, P_{инж} = 2.2 бар, деление потока 1/300. Количественное содержание органических веществ определяли методом ГЖХ на Varian 3600, колонка: Хромтэк SE-30, 0.25 мм × 25 м, D_f = 0.3 мкм, 50 °С (5 мин), 10 град/мин, 280 °С, T_{инж} = 250 °С, P_{инж} = 1 бар, деление потока 1/200, ДИП, внутренний стандарт для органического слоя трифторметилбензол, для водного слоя – внутренняя нормализация. Содержание этилового спирта в водной фазе определяли с помощью ГХ–МС по соотношению интегральных сигналов спирта и воды методом абсолютной градуировки.

Кислотные свойства поверхности определяли методом термопрограммированной десорбции аммиака (ТПД-NH₃). Данные ТПД-NH₃ обрабатывали методом согласования экспериментальной и расчетной форм кривых согласно [14]. Это позволило найти величину общей кислотности и функцию распределения кислотных центров по энергиям активации десорбции аммиака в интервале изменения энергии активации от минимального значения (E_{мин}) до максимального (E_{макс}) и вычислить среднее значение (<E>), характеризующее среднюю кислотную силу центров для всего интервала десорбции. Интервал энергий активации десорбции разбивали на равные участки (по 5 кДж/моль), внутри которых центры считались однородными, а их силу определяли по величине среднего значения

энергии активации, соответствующего середине участка. Для получения данных по температурно-программируемой десорбции (ТПД) аммиака 0.1 г образца прокаливали в течение 4 ч при 500 °С в токе сухого воздуха, 1 ч в токе гелия при той же температуре, охлаждали и при комнатной температуре продували смесью азота и аммиака в соотношении 1/1 по объему в течение 30 мин. Затем проводили в течение 1 ч отдувку слабосвязанного аммиака при 100 °С, охлаждали до комнатной температуры и включали программируемый нагрев со скоростью 8 °С/мин. Нагрев осуществляли до полного удаления адсорбата из исследуемого образца, что фиксировали по восстановлению нулевой линии. Скорость подачи газов во всех случаях равнялась 0.5 см³/с. Газы предварительно очищали и осушали.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сравнение каталитической активности в превращении этанола проводили в присутствии двух опытных образцов катализатора на основе цеолита, структурного типа ЦВМ (Si/Al = 30) при небольшом отличии в содержании ионов цинка. Испытание катализаторов проводили в условиях, найденных ранее для Pd–Zn-содержащих систем [6]. В табл. 1 приведены результаты по конверсии этанола и выходу продуктов реакции. Из таблицы видно, что в присутствии изучаемых образцов катализатора наблюдается исчерпывающая конверсия этанола, приводящая к образованию, главным образом, алкан-ароматической фракции УВ C₃–C₁₂, выход которой составил 70–83 мас.%, в расчете на пропущенный углерод.

Полученные данные (табл. 1) показывают, что введение в цеолит структурного типа ЦВМ, являющегося

Таблица 1. Сравнительные данные конверсии этанола в присутствии катализаторов 0.6%Pd–1% Zn/ЦВМ и 0.6%Pd–1.2%Zn/ЦВМ*

| Образец катализатора | 0.6%Pd–1% Zn/ЦВМ (образец I) | 0.6%Pd–1.2%Zn/ЦВМ (образец II) |
|--|---------------------------------|-----------------------------------|
| Конверсия этанола, % | > 99 | > 99 |
| Выход, мас.% | | |
| УВ | 61.20 | 60.90 |
| вода | 38.80 | 39.10 |
| Состав углеводородных продуктов, мас. % | | |
| C ₁ | 0.64 | 0.27 |
| C ₂ | 11.98 | 26.72 |
| C ₂₌ | 3.94 | 2.03 |
| алифатика C ₃ –C ₇ | 45.87 | 28.06 |
| ароматика C ₆ –C ₁₂ | 37.57 | 42.92 |
| Состав алифатической фракции C ₃ –C ₇ | | |
| C ₃ | 34.07 | 45.47 |
| C ₄ | 33.07 | 29.91 |
| C ₅ | 21.72 | 9.60 |
| C ₆ | 7.82 | 10.12 |
| C ₇ | 3.32 | 4.90 |
| Состав ароматической фракции C ₆ –C ₁₂ | | |
| бензол | 1.16 | 0.97 |
| толуол | 16.73 | 28.61 |
| этилбензол | 7.46 | 7.52 |
| ксилолы | 24.36 | 35.83 |
| триметилбензол | 9.83 | 5.08 |
| этилметилбензол | 24.34 | 10.98 |
| диэтилбензол | 10.15 | 4.83 |
| диметилэтилбензол | 2.31 | 2.89 |
| метилнафталин | 3.66 | 3.30 |
| диметилнафталин | 0.00 | 0.97 |

* Суммарный выход воды и УВ, мас.%; состав углеводородных продуктов, мас.% (начальное давление Ag 5 ат, 330 °С, объемная скорость подачи этанола 0.6 ч⁻¹, режим рециркуляции газов).

Таблица 2. Баланс по перераспределению водорода в процессе конверсии 0.7 моль этанола в присутствии катализатора, содержащего 0.6% Pd–1% Zn (образец I)

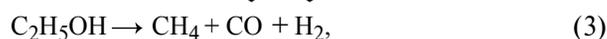
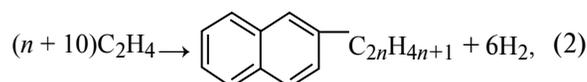
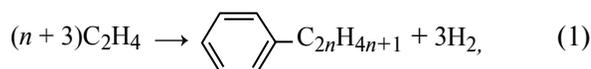
| Образование водорода | | | Расходование водорода | | |
|---------------------------|-------------------|------------------------|------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|
| компонент, донор водорода | образовалось | | компонент, акцептор водорода | образовалось компонента, ммоль | необходимо, ммоль H ₂ |
| | компонента, ммоль | H ₂ , ммоль | | | |
| Бензол | 0.96 | 2.87 | Метан | 6.75 | 6.75 |
| Толуол | 13.73 | 41.18 | Этан | 66.51 | 66.51 |
| Этилбензол | 4.54 | 13.61 | Пропан | 66.59 | 66.59 |
| Ксилолы | 17.82 | 53.46 | Бутан | 34.53 | 34.53 |
| Триметилбензол | 5.28 | 15.85 | Пентан | 25.07 | 25.07 |
| Этилметилбензол | 13.08 | 39.24 | Гексан | 8.13 | 8.13 |
| Диэтилбензол | 6.88 | 20.64 | Гептан | 3.87 | 3.87 |
| Диметилэтилбензол | 1.97 | 5.90 | Водород | 0.71 | 0.71 |
| Метилнафталин | 2.05 | 12.30 | | | |
| Монооксид углерода | 3.12 | 3.12 | | | |
| Итого | | 208.18 | | | 212.16 |

аналогом ZSM-5, Pd и Zn значительно снижает выход олефинов по сравнению с описанными в литературе данными по конверсии этанола как в присутствии чистого H-ZSM-5, так и модифицированного различными металлами [8, 10, 12, 13]. По сравнению с данными полученными для систем Pd–Zn/Al₂O₃ [6], наблюдается значительное увеличение суммарного выхода целевой фракции УВ C₃–C₁₂ с 50% до 83%; кроме того, вместо алкан-олефиновой фракции в [6] получена алкан-ароматическая фракция.

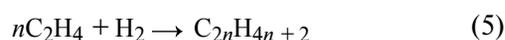
Увеличение содержания цинка на 0.2 мас.% в катализаторе приводит к заметному повышению выхода этана и ароматических соединений. При этом увеличение содержания этана коррелирует со значением уменьшения выхода фракции алифатических углеводородов C₃–C₇ с 46% до 28% и увеличением выхода ароматических соединений (табл. 1). Поскольку реакция протекает в инертной среде, водород, необходимый для образования алканов, скорее всего, поставляется непосредственно в ходе реакции, преимущественно, за счет реакции ароматизации интермедиатов, образующихся из исходного спирта [9, 10]. В присутствии образца II, содержащего 0.6% Pd и 1.2% Zn на 5 мас.% увеличивается выход ароматической фракции, что может являться причиной интенсификации процесса образования в системе водорода и, как следствие, увеличение вклада реакции гидрирования этилена в этан.

Учитывая то, что основным интермедиатом, отвечающим за рост углеродной цепи, является этилен [9, 10], процессы образования и потребления водорода в системе можно представить посредством следующей схемы:

Реакции образования водорода:



Реакции, потребляющие водород:



Согласно (1), образование одного моля бензола или алкилзамещенных производных бензола вносит в систему 3 моля водорода, образование одного моля нафталина или его алкилпроизводных вносит количество водорода, эквивалентное 6 молям (2), образование монооксида углерода эквивалентно образованию 1 моля водорода (3) и образование 1 моля диоксида углерода эквивалентно образованию 2 молей водорода, базирясь на последовательные реакции (3, 4). Потребляется водород, главным образом, согласно реакции (5) на образование 1 моля алкана требуется 1 моль водорода.

В табл. 2 и 3 представлен баланс по перераспределению водорода между продуктами реакции в результате конверсии ~0.7 моль этанола.

Из данных табл. 2 и 3 видно, что в рассчитанное согласно предложенной модели количество водорода,

Таблица 3. Баланс по перераспределению водорода в процессе конверсии 0.7 моль этанола в присутствии катализатора, содержащего 0.6 Pd–1.2 Zn (образец II)

| Образование водорода | | | Расходование водорода | | |
|---------------------------|-------------------|------------------------|------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|
| компонент, донор водорода | образовалось | | компонент, акцептор водорода | образовалось компонента, ммоль | необходимо, ммоль H ₂ |
| | компонента, ммоль | H ₂ , ммоль | | | |
| Бензол | 1.08 | 3.24 | Метан | 2.88 | 2.88 |
| Толуол | 15.42 | 46.27 | Этан | 152.69 | 152.69 |
| Этилбензол | 5.10 | 15.30 | Пропан | 54.35 | 51.35 |
| Ксилолы | 20.02 | 60.06 | Бутан | 26.36 | 24.36 |
| Триметилбензол | 5.93 | 17.80 | Пентан | 9.29 | 9.29 |
| Этилметилбензол | 14.69 | 44.08 | Гексан | 6.27 | 5.27 |
| Диэтилбензол | 7.73 | 23.19 | Гептан | 2.61 | 2.61 |
| Диметилэтилбензол | 2.21 | 6.64 | Водород | 1.07 | 1.07 |
| Метилнафталин | 3.51 | 21.03 | | | |
| Диметилнафталин | 2.30 | 13.82 | | | |
| Итого | | 251.43 | | | 249.52 |

Таблица 4. Данные зависимости выхода (мас.% в расчете на пропущенный углерод) продуктов конверсии этанола в присутствии катализатора 0.6%Pd–1% Zn/ЦВМ от содержания в реакционном газе водорода, скорость подачи этанола 0.6 ч⁻¹, T = 330 °C, режим протока

| Содержание водорода, мол.% | 0 | 2 | 10 | 20 | 50 | 100 |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Конверсия этанола, % | > 99 | > 99 | > 99 | > 99 | > 99 | > 99 |
| Выход углеводородов, мас.% | | | | | | |
| C ₁ | 0.19 | 0.42 | 0.24 | 0.18 | 0.17 | 0.12 |
| C ₂ | 3.95 | 5.44 | 8.1 | 13.79 | 27.44 | 43.57 |
| C ₂₌ | 0.42 | 1.14 | 2.12 | 1.08 | 1.64 | 0.53 |
| алифатика C ₃ –C ₇ | 54.29 | 49.45 | 45.7 | 43.61 | 31.08 | 15.47 |
| | 41.15 | 43.55 | 43.84 | 41.34 | 39.67 | 40.31 |

выделяемое при образовании найденных в продуктах реакции ароматических углеводородов, удовлетворительно совпадает с количеством водорода, пошедшим на образование фракции алканов. При этом, в присутствии образца II, содержащего 0.6%Pd–1.2% Zn, водорода вырабатывается на 25 мол.% водорода больше, чем в случае образца I.

С целью проверки влияния молекулярного водорода поданного на реакцию, а не образующегося *in situ*, была проведена серия экспериментов по варьированию его концентраций в интервале от 0 до 100 мол.%. В табл. 4 и рис. 1 представлены данные по влиянию парциального давления H₂ на состав продуктов реакции. В результате было установлено, что внешний водород, также как и образующийся *in situ*, пропорционально введённому

количеству снижает выход фракции алифатических углеводородов C₃–C₇, практически не оказывая влияния на выход ароматической фракции, который остается постоянным на всем интервале концентраций водорода (табл. 4, рис. 1).

Ранее был обнаружен эффект влияния организации потока газа на селективность процесса конверсии этанола в алифатические углеводороды C₃–C₁₂ в присутствии различных каталитических систем в т.ч. Pd–Zn-содержащих на основе γ-Al₂O₃ [15, 16]. Так, было установлено, что рециркуляция реакционных газов, содержащих такие продукты реакции, как этилен и ацетальдегид, приводит к увеличению выхода целевой алкан-олефиновой фракции C₃₊ за счет возрастания интегрального времени контакта, более чем в 100 раз. Чтобы

Таблица 5. Сравнение выхода (мас.%) продуктов, полученных в режиме циркуляции и протока (330 °С, объемная скорость подачи 0.6 ч⁻¹, начальное давление Ar 5 ат)

| Режим процесса | Циркуляция | Проток |
|---|--|--------|
| Конверсия этанола, % | >99 | >99 |
| Выход, мас. % | | |
| Углеводороды | 61.2 | 61.1 |
| вода | 38.8 | 38.9 |
| | Состав углеводородов, мас. % | |
| C ₁ | 0.64 | 0.19 |
| C ₂ | 11.98 | 3.95 |
| C ₂₌ | 3.94 | 0.42 |
| алифатика C ₃ –C ₇ | 45.87 | 54.29 |
| ароматика C ₆ –C ₁₂ | 37.57 | 41.15 |
| | Состав алифатической фракции C ₃ –C ₇ | |
| C ₃ | 29.00 | 33.82 |
| C ₄ | 24.06 | 22.35 |
| C ₅ | 27.82 | 32.04 |
| C ₆ | 13.42 | 8.50 |
| C ₇ | 5.70 | 3.30 |
| | Состав ароматической фракции C ₆ –C ₁₂ | |
| бензол | 1.16 | 2.71 |
| толуол | 16.73 | 22.00 |
| этилбензол | 7.46 | 8.51 |
| ксилолы | 24.36 | 26.02 |
| триметилбензол | 9.83 | 4.38 |
| этилметилбензол | 24.34 | 23.54 |
| диэтилбензол | 10.15 | 6.58 |
| диметилэтилбензол | 3.66 | 3.67 |
| метилнафталин | 2.31 | 2.60 |

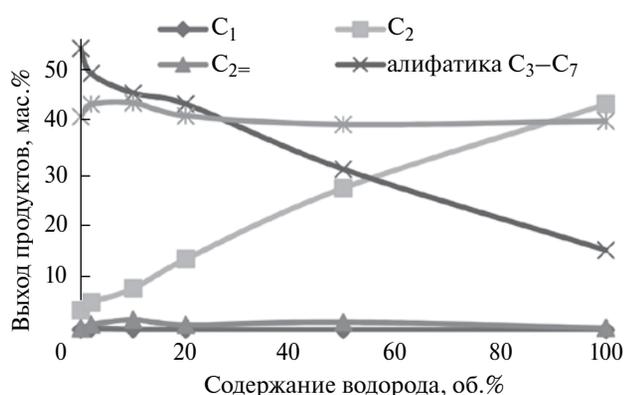


Рис. 1. Зависимость выхода продуктов превращения этанола в присутствии катализатора 0.6%Pd–1% Zn/ЦВМ от содержания в реакционном газе водорода.

проследить этот эффект для катализатора 0.6%Pd–1% Zn/ЦВМ, провели сравнительные эксперименты в проточном режиме и проточно-циркуляционном с рециркуляцией реакционных газов.

Оказалось, что при проведении реакции в проточном режиме, выход целевой фракции C₃–C₁₂ возрастает до 95 мас. % (табл. 5); при этом состав и соотношение продуктов реакции идентичны в обоих случаях. Меньший выход целевой фракции в проточно-циркуляционном режиме можно объяснить накоплением в рециркулирующем газе легкокипящих продуктов гидрирования, главным образом, этана и пропана, не участвующих в росте углеводородной цепи; при этом вследствие накопления легкокипящих продуктов реакции происходит увеличение общего давления в системе с 5 до 15–25 ат.

Таким образом, повышение эффективного времени контакта в присутствии цеолитсодержащей системы 0.6%Pd–1% Zn/ЦВМ вероятно, приводит к увеличению вклада гидрирования промежуточно образованных олефиновых УВ и вывода их из процесса роста цепи.

Другим фактором, влияющим на выход углеводородов, является общее давление в системе. При

увеличении давления инертного газа Ar с 5 до 50 ат, наблюдается резкое падение выхода ароматических соединений на ~28 мас.%, и, соответственно, алифатических углеводородов, чей выход также уменьшается на 15 мас.%. В продуктах реакции доминируют олефины, главным образом этилен (рис. 2). Можно предположить, что полученные результаты вызваны усиленной адсорбцией Ar в порах катализатора при повышении его парциального давления, вызывающей блокирование доступа реагентов к каталитически активным центрам гидрирования.

Путем варьирования ряда макрокинетических параметров – изменение объемной скорости подачи этанола (табл. 6 и рис. 3) и температуры (табл. 7 и рис. 4), были определены составы продуктов реакции в присутствии каталитической системы I.

Изучение влияния объемной скорости подачи спирта показало, что в интервале от 0.6 до 2.4 ч⁻¹ выход продуктов конверсии этанола практически остается постоянным. При увеличении объемной скорости до 6 ч⁻¹, наблюдается незначительное снижение конверсии исходного спирта до 90%, сопровождаемое снижением выхода фракции УВ C₃–C₁₂ и эквивалентным увеличением выхода этилена и диэтилового эфира (рис. 3).

Изучение влияния температуры показало, что при температуре 280 °С конверсия исходного спирта падает до 50%, этанол превращается, главным образом, в этилен и диэтиловый эфир. В интервале температур 330–380 °С образуются углеводороды, максимальное

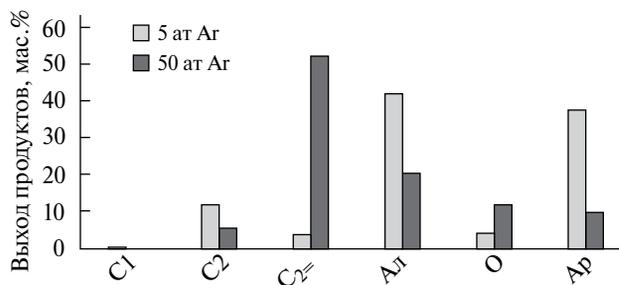


Рис. 2. Сравнительные данные выхода продуктов конверсии этанола в зависимости от начального давления аргона, в режиме циркуляции в присутствии катализатора I, при 330 °С, объемная скорость подачи 0.6 ч⁻¹, режим рециркуляции газов.

количество которых, в том числе, алканов образуется при 330 °С (табл. 7, рис. 4).

Важно отметить, что в проведенных опытах по влиянию макрокинетических параметров снижение активности катализатора обязательно сопровождается увеличением содержания в продуктах реакции этилена и диэтилового эфира, которые как отмечает ряд источников [9, 10], являются интермедиатами роста углеводородной цепи. В работах [17, 18] показано, что ДЭЭ в присутствии катализаторов, содержащих до 25% благородных металлов VIII группы, нанесенных на активированный уголь, подвергается гидро/дегидрогенизационным превращениям, приводящим к образованию C₁–C₄-алканов. Помимо легких алканов

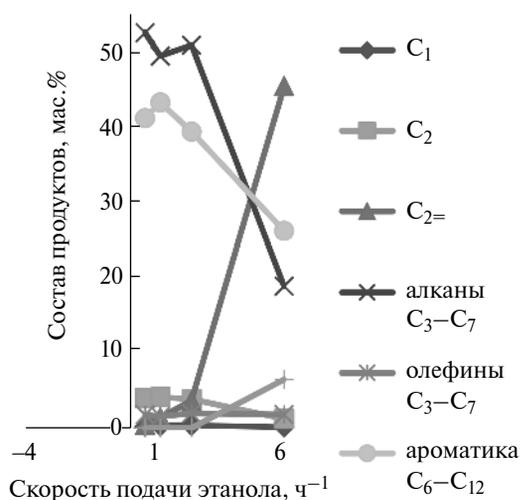


Рис. 3. Сравнение выхода (мас.%) продуктов конверсии этанола в зависимости от объемной скорости подачи этанола, полученных в присутствии катализатора I, в проточном режиме, Ar 5 ат, 330 °С.

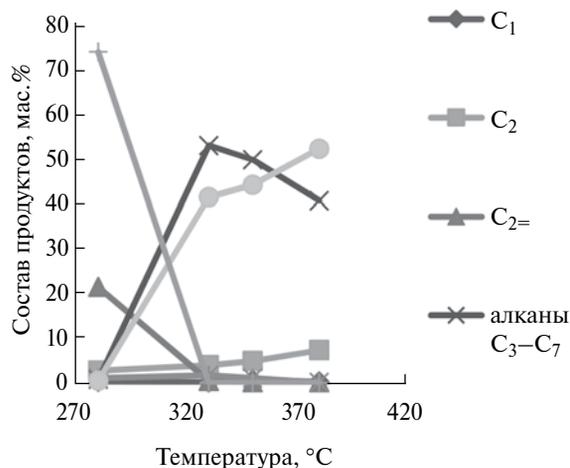


Рис. 4. Сравнение выхода (мас.%) продуктов конверсии этанола в зависимости от температуры, полученных в присутствии катализатора I, в проточном режиме, Ar 5 ат и объемной скорости подачи этанола 0.6 ч⁻¹.

Таблица 6. Сравнение выхода (мас.%) продуктов конверсии этанола в зависимости от объемной скорости подачи этанола, полученных в присутствии катализатора I, в проточном режиме, Ar 5 ат, 330 °С.

| Объемная скорость подачи спирта ч ⁻¹ | 0.6 | 1.2 | 2.4 | 6 |
|---|-------|-------|-------|-------|
| Конверсия этанола, % | > 99 | > 99 | > 99 | ~90 |
| Выход, мас. % | | | | |
| Углеводороды | 61.1 | 61.1 | 61.1 | 54.99 |
| Вода | 38.9 | 38.9 | 38.9 | 35.01 |
| Состав углеводородов | | | | |
| C ₁ | 0.19 | 0.28 | 0.35 | 0.1 |
| C ₂ | 3.95 | 4.1 | 3.83 | 1.2 |
| C ₂₌ | 0.42 | 1.42 | 3.63 | 45.42 |
| алканы C ₃ -C ₇ | 52.57 | 49.43 | 50.88 | 18.89 |
| олефины C ₃ -C ₇ | 1.72 | 1.53 | 1.95 | 1.78 |
| ароматика C ₆ -C ₁₂ | 41.15 | 43.24 | 39.36 | 26.16 |
| ДЭЭ | 0 | 0 | 0 | 6.45 |

в продуктах реакции были также обнаружены тетрагидрофуран и этанол.

В работе [19] показано, что в присутствии промышленного алюмоплатинового катализатора, предварительно восстановленного водородом 12 ч при 450 °С, ДЭЭ также как и этанол

Таблица 7. Сравнение выхода (мас.%) продуктов конверсии этанола в зависимости от температуры, полученных в присутствии катализатора I, в проточном режиме, Ar 5 ат и объемной скорости подачи этанола 0.6 ч⁻¹

| Температура, °С | 280 | 330 | 350 | 380 |
|---|-------|-------|-------|-------|
| Конверсия этанола, % | 47 | > 99 | > 99 | > 99 |
| Выход, мас. % | | | | |
| Углеводороды | 28.72 | 61.10 | 61.10 | 61.10 |
| вода | 18.23 | 38.90 | 38.90 | 38.90 |
| Состав углеводородов | | | | |
| C ₁ | 0.28 | 0.19 | 0.62 | 0.28 |
| C ₂ | 2.72 | 3.95 | 4.88 | 7.24 |
| C ₂₌ | 21.27 | 0.42 | 0.15 | 0.14 |
| алканы C ₃ -C ₇ | 0.77 | 52.57 | 49.45 | 40.35 |
| олефины C ₃ -C ₇ | 1.12 | 1.72 | 1.05 | 0.12 |
| ароматика C ₆ -C ₁₂ | 0.51 | 41.15 | 43.85 | 51.87 |
| ДЭЭ | 73.32 | 0 | 0 | 0 |

превращается в алканы до C₁₀ и небольшое количество олефинов, суммарный выход которых достигает 40.7%. Состав продуктов превращения ДЭЭ близок к составу продуктов превращения этанола, к отличиям можно отнести лишь то, что при превращении ДЭЭ в небольших количествах образуются этилен и различные оксигенаты, а в жидких углеводородах незначительно повышается содержание олефинов.

Следует отметить, что в литературе отсутствуют данные по прямому превращению ДЭЭ в углеводороды в присутствии цеолит-содержащих катализаторов. С целью уточнения роли ДЭЭ в превращении этанола нами были проведены эксперименты по прямому превращению диэтилового эфира при оптимальном режиме конверсии этанола.

Найдено, что ДЭЭ в присутствии каталитической системы I перерабатывается со 100% конверсией во фракцию углеводородов идентичную, полученной путем конверсии этанола при таких же условиях (табл. 8).

Из табл. 8 можно видеть, что, как и в [19], продукты, получаемые из ДЭЭ, по сравнению с продуктами из этанола отличаются более высоким содержанием олефинов, в частности этилена. Можно предположить, что на начальных стадиях реакции этанол на кислотных центрах катализатора частично превращается в этилен и частично в ДЭЭ, который затем также при разложении может давать этилен, участвующий в росте цепи углеводородов, что можно

Таблица 8. Сравнительные данные по выходу продуктов превращения этанола и диэтилового эфира в присутствии катализатора I, 330 °С, давлении аргона 5 ат, объемной скорости подачи субстрата 0.6 ч⁻¹

| Субстрат | Этанол | ДЭЭ |
|---|--------|-------|
| Конверсия этанола, % | > 99 | > 99 |
| Выход, мас. % | | |
| Углеводороды | 61.2 | 75.7 |
| вода | 38.8 | 24.3 |
| Состав углеводородов | | |
| C ₁ | 0.64 | 0.25 |
| C ₂ | 11.98 | 6.15 |
| C ₂₌ | 3.94 | 10.22 |
| алифатика C ₃ -C ₇ | 45.87 | 47.79 |
| нафтены | 0.00 | 2.71 |
| ароматика C ₆ -C ₁₂ | 37.57 | 32.88 |

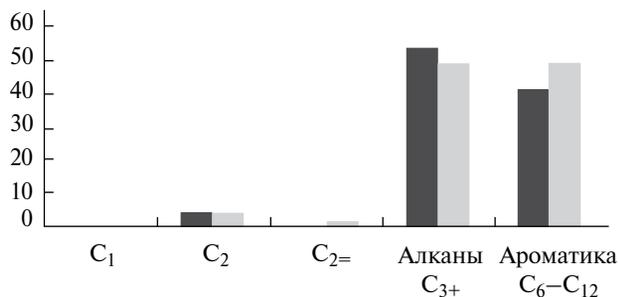


Рис. 5. Данные по стабильности катализатора I в режиме протока, 330 °С, 5 ат Ag: темный квадратик – после 3-х ч, светлый квадратик – после 38 ч работы.

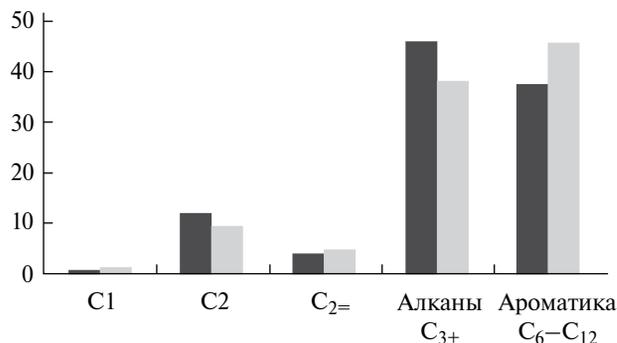


Рис. 6. Данные по стабильности катализатора I в проточно-циркуляционном режиме, 330 °С, 5 ат Ag: черный квадратик – после 3-х ч, светлый квадратик – после 35 ч работы.

Таблица 9. Распределение числа кислотных центров (мкмоль/г) по величинам энергии активации (E_d , кДж/моль) десорбции аммиака

| Образец | Общее число кислотных центров, мкмоль/г | Распределение кислотных центров по энергиям активации десорбции аммиака E_d , кДж/моль | | |
|---|---|--|------------------|-------------|
| | | $E_d < 95$ | $95 < E_d < 130$ | $E_d > 130$ |
| НЦВМ | 873 | 6 | 311 | 556 |
| Pd–Zn/Al ₂ O ₃ /MFI | 640 | 11 | 258 | 371 |

* Величина соответствует разности между числом потенциальных центров по данным ТПД аммиака 721 мкмоль/г и количеством аммиака, удерживаемого в виде комплексных ионов с палладием 80 мкмоль/г.

представить следующей схемой:



В ходе работы была охарактеризована стабильность каталитической системы I. Результаты проведенных сравнительных опытов показывают постоянную стабильность работы катализатора в течение ~40 ч без какой-либо потери активности (рис. 5 и рис. 6).

Кривые ТПД-NH₃ для исходного цеолита и катализатора имеют два характерных хорошо выраженных пика: низко- и высокотемпературный.

Количество адсорбционных центров, значения энергий активации десорбции для всех изученных образцов представлены в табл. 9. Учитывая температурные границы пиков, для удобства сопоставления результатов спектры кислотности могут быть разбиты по энергиям активации десорбции на три области: слабые центры $E < 95$ кДж/моль, центры средней силы $95 < E < 130$ кДж/моль, сильные центры с $E > 130$ кДж/моль.

Таблица 10. Интервалы значений энергии активации десорбции аммиака по данным ТПД

| Образец | Энергия активации десорбции аммиака, кДж/моль | | |
|---|---|----------------------|-----------------------|
| | $E_{d, \text{мин}}$ | $E_{d, \text{макс}}$ | $\langle E_d \rangle$ |
| НЦВМ | 96 | 189 | 146 |
| Pd–Zn/Al ₂ O ₃ /MFI | 92 | 189 | 141 |

Индивидуальный цеолит в H-форме имеет как наибольшее число этих центров, так и максимальное количество сильных кислотных центров. Введение оксида алюминия, а также соединений палладия и цинка уменьшает число сильных кислотных центров. Сравнивая между собой значения

$E_{d, \text{мин}}$ $E_{d, \text{макс}}$, а также средние величины энергии активации десорбции аммиака (табл. 10), также можно также заключить, что в катализаторе наблюдается уменьшение силы кислотных центров по сравнению с индивидуальным цеолитом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных данных следует, что в присутствии Pd–Zn/ЦВМ- катализаторов этанол с высокой селективностью превращается в алкановую фракцию C_3 – C_6 и фракцию алкилароматических УВ C_6 – C_{12} , суммарный выход которых достигает 95% в расчете на углеродную часть исходного этанола. В составе алканов содержание разветвленных структур достигает 75–80%.

Превращение этанола в углеводороды протекает в инертной атмосфере. Водород, необходимый для получения алканов, донируется на поверхность катализатора в результате протекания параллельной реакции образования ароматических углеводородов.

Небольшие изменения состава катализатора, а также режима проведения опытов приводит к существенному изменению селективности, вызванному относительным вкладом реакции дегидроциклизации. Небольшое увеличение в реакционной зоне водорода приводит к обрыву роста алифатических цепей в результате образования легких алканов C_2 и C_3 из этилена. В то же время количество образуемых ароматических углеводородов, практически, не меняется. Этот результат позволяет предположить, что превращение этанола в алканы и ароматические углеводороды протекает по двум независимым маршрутам, при этом избыток водорода приводит к торможению роста алифатической цепи в результате гидрирования интермедиатов.

На основании литературных данных и полученных результатов можно предположить, что диэтиловый эфир является одним из первичных продуктов превращения этанола на поверхности цеолитсодержащего катализатора, поставляющего активированный этилен на развитие реакции по двум маршрутам: олигомеризации этилена с последующим гидрированием олефинов, приводящей к образованию алканов C_{3+} и циклизации с образованием алкилароматических УВ C_6 – C_{12} . Модификация цеолита оптимальным содержанием активных компонентов Pd и Zn, существенно увеличивает стабильность работы катализатора, вероятно, в результате, эффективного переноса водорода, способствующего торможению образования продуктов уплотнения.

Наблюдаемая трансформация кислотных свойств поверхности приводила к возрастанию

селективности катализатора в превращении этанола в алканы C_3 – C_{12} .

Другим близким аналогом исследуемого катализатора является система Pd–Zn/ γ - Al_2O_3 , в присутствии которой этанол превращается во фракцию алкан-олефиновых углеводородов, содержащую до 50% разветвленных структур [6]. Как показали данные рентгеноструктурного исследования, после предварительного восстановления эта каталитическая система состоит из поверхностного интерметаллического соединения Pd_xZn_{1-x} , кластеров Pd и смешанного оксида со структурой цинкалюминиевой шпинели. Pd–Zn/ γ - Al_2O_3 от опытного образца Pd–Zn/ЦВМ катализатора является состав образуемых углеводородов. В присутствии Pt/ γ - Al_2O_3 катализатора, из этанола образуются, главным образом, *n*-алканы при практически полном отсутствии ароматических углеводородов, в то время как в присутствии цеолитсодержащего катализатора в составе алканов содержится более 75% разветвленных структур. Другим отличием является то, что в присутствии катализаторов на основе оксида алюминия, алканы, образуемые из этанола, содержат в цепи преимущественно четное число атомов углерода, как продукты олигомеризации этилена и ацетальдегида [6, 19]. Известно, что алюмоплатиновый катализатор, используемый в процессе риформинга, при температурах ниже 400 °С обладает пониженной активностью в реакциях изомеризации, крекинга и циклизации алифатических цепей. В отличие от этого, цеолитсодержащие катализаторы при используемых в работе температурах (300–350 °С) проявляют высокую активность в выше отмеченных реакциях. Статистически равномерное распределение углеводородов, образуемых в присутствии цеолитсодержащего катализатора, скорее всего, можно объяснить вторичными процессами деструктивной гидроизомеризации, сопровождающими первичные реакции роста цепи.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ проектной части Государственного задания (Соглашение о предоставлении субсидии № 14.575.21.0052 от 27.06.2014, уникальный номер: RFMEFI57514X0052).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Demirbas A.*, Biodiesel: A realistic fuel alternative for diesel engines. London: Springer. 2008. P. 119.
2. *Остромысленский И.И.* // ЖРФХО. 1915. Т. 47. С. 1494.
3. *Лебедев С.В.* // ЖОХ. 1933. Т. 3. С. 698.
4. *Цодиков М.В., Кугель В.Я., Яндиева Ф.А., Клигер Г.А., Глебов Л.С., Микая А.И., Заикин В.Г., Сливинс-*

- кий Е.В., Платэ Н.А., Гехман А.Е., Моисеев И.И. // Кинетика и катализ. 2004. Т. 45. № 6. С. 1.
5. *Tsodikov M.V., Yandieva F.A., Kugel V. Ya., Chistyakov A.V., Gekhman A.E., Moiseev I.I.* // Catal. Lett. 2008. V. 1. P. 25.
 6. *Chistyakov A.V., Tsodikov M.V., Murzin V. Yu., Yandieva F.A., Zubavichus Ya.V., Kositsyna N. Yu., Kriventsov V.V., Gekhman A.E., Moiseev I.I.* // Kinet. Catal. 2011. V. 2. № 52. С. 1.
 7. *Третьяков В.Ф., Макаرفи Ю.И., Талышинский Р.М., Французова Н.А., Третьяков К.В.* // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5. С. 5.
 8. *Inoue K., Inaba M., Takahara I., Murata K.* // Catal. Lett. 2010. V. 136. P. 14.
 9. *Derouane E., Nagy J.B., Dejaifve P., Hoff J.H., Spekrnan B., Vadrine C., Naccache C.* // J. Catal. 1978. T. 53. С. 40.
 10. *Johansson R., Hruby S.L., Rass-Hansen J., Christensen C.H.* // Catal. Lett. 2009. V. 127. № 1. P. 6.
 11. *Varvarin A.M., Khomenko K.N., Brei V.V.* // Theor. and Exper. Chemistry. 2001. V. 47. № 1. P. 36.
 12. *Ingram C.W., Lancashire R.J.* // Cat. Lett. 1995. V. 31. P. 395.
 13. *Aguayo A.T., Gayubo A.G., Atutxa A., Olazar M., Bilbao J.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2002. V. 41. P. 4216.
 14. *Ющенко В.В.* // Ж. Физ. Химии. 1997. Т. 71. № 4. С. 628.
 15. *Chistyakov A., Tsodikov M., Chudakova M., Gekhman A., Moiseev I.* // Chem. Eng. Trans. 2011. V. 24. P. 175.
 16. *Чистяков А.В., Мурзин В.Ю., Чудакова М.В., Губанов М.А.* // Российский конгресс по катализу "Роскатализ". Москва. 2011. Сборник тезисов. С. 115.
 17. *Шуйкин Н.И., Бельский И.Ф.* // ДАН СССР. 1958. Т. 120. № 3. С. 19.
 18. *Либерман А.Л., Брагин О.В., Васина Т.В.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1963. № 7. С. 1352.
 19. *Яндиева Ф.А., Цодиков М.В., Чистяков А.В., Кугель В.Я., Зубавичус Я.В., Велигжанин А.А., Китаев Л.Е., Ющенко В.В., Гехман А.Е., Моисеев И.И.* // Кинетика и катализ. 2014. Т. 51. С. 1.