

УДК 544.47

ОДНОСТАДИЙНАЯ СОВМЕСТНАЯ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ И СПИРТОВ ВО ФРАКЦИЮ АЛКАН-АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ БЕЗ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА

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

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

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

²Московский физико-технический гос. университет, г. Долгопрудный, Московская обл., Россия

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

Поступила в редакцию 21.12.2016 г.

Разработан способ получения алкан-ароматической фракции углеводородов (УВ) C₃–C₁₁ путем совместной переработки смеси спиртов, моделирующих продукты ферментации биомассы, и растительного масла без использования молекулярного водорода. Особенностью данного способа является протекание сопряженных реакций ароматизации спиртов с выделением водорода, расходуемого на гидрирование ненасыщенных углеводородных фрагментов, образуемых из триглицеридов жирных кислот в присутствии опытно-промышленного Pd–Zn/ЦВМ/Al₂O₃ катализатора. Установлено, что оптимальное содержание растительного масла в питающей смеси составляет 25–50 об.%, что позволяет достигать выход целевой фракции до 95%, в расчете на пропущенный углевод.

Ключевые слова: растительное масло, этанол, сивушные масла, гетерогенный катализ, цеолит, водород.

DOI: 10.7868/S0028242118020144

Спрос на энергоносители в мире постоянно растет. По прогнозам одной из крупнейших мировых нефтегазовых компаний British Petroleum прирост спроса на энергоресурсы к 2030 г. составит 50% (по отношению к уровню в 2005 г.) [1].

В свете этой задачи повышенное внимание уделяется переработке биомассы в топливные компоненты и важные продукты нефтехимии. Этанол, производство которого на сегодняшний день составляет 70 млрд л/г и продолжает расти [2], рассматривается как перспективное сырье ненефтяного происхождения для получения энергоносителей и, в том числе, углеводородных компонентов топлив, широкого ряда растворителей и сырья для основного органического синтеза [3]. Основным способом производства этанола является ферментативное брожение органических продуктов [2], при этом в качестве побочных продуктов образуется эфиры-альдегидная фракция и до 20 мас.% сивушных масел, состоящих, преимущественно, из пропанола, бутанола и изоамилового спирта [4].

Оксид алюминия, применяющийся в качестве носителя для промышленных катализаторов риформинга, известен как катализатор кислотно

катализируемых превращений. Известно, что этанол при контакте с γ -Al₂O₃ при повышенных температурах подвергается дегидратации с образованием этилена и диэтилового эфира (ДЭЭ) [5]. Подобные свойства проявляет также и промышленный алюмоплатиновый катализатор риформинга АП-64. Однако сравнительно недавно было обнаружено, что каталитические свойства алюмоплатинового катализатора существенно зависят от условий активации катализатора [6]. Так, в присутствии катализатора, обработанного при 100 °С, этанол превращается в газообразные продукты: оксиды углерода и углеводороды C₁–C₄. Длительная обработка при повышенной температуре до 450 °С в течение 12 ч приводит к тому, что катализатор приобретает способность к олигомеризации промежуточного этилена. В данном случае существенно возрастает выход более тяжелых углеводородов (УВ) C₃–C₁₂.

Таким образом, представляется важным изучение способности промышленных платиносодержащих катализаторов к изменению селективности в реакции превращения этанола в углеводородную фракцию. Важно, что использование

промышленных катализаторов существенным образом сокращает время создания новых промышленных процессов.

С целью минимизации затрат в настоящей работе предполагается осуществление совместного превращения растительных масел, потребляющих водород, и продуктов ферментации биомассы, выделяющих водород, в присутствии цеолитсодержащего катализатора, модифицированного палладием и цинком. Как было показано ранее, сложность совместного превращения заключается в том, что продукты ферментации превращаются при контакте с восстановленным катализатором в инертной среде, а протекание восстановительной деоксигенации растительного масла нуждается в повышенном давлении водорода. Нами обнаружено, что восстановительная дегидратация ряда спиртов, ДЭЭ и ацетона в присутствии катализатора Pd–Zn/ЦВМ/Al₂O₃, приводящая к образованию алкан-ароматической фракции, протекает с выделением водорода, которое вызвано образованием ряда ароматических соединений. В этой связи разработка нового способа совместной переработки базируется на потреблении водорода, выделяемого *in situ* в процессе образования ароматических углеводородов, на восстановительную деоксигенацию растительного масла, растворенного в продуктах ферментации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве катализатора в работе использовали опытно-промышленный образец Pd–Zn/ЦВМ/Al₂O₃, производства ангарского завода с содержанием активных компонентов 0,6 мас.% Pd и 1 мас.% Zn, отношение Al/Si = 30 [7]. 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 310–360 °С, давлении 5–50 атм, скорости подачи спирта в интервале 0.6–6 ч⁻¹ [8, 9]. 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 жидкая часть собиралась в приемнике. После сепаратора смесь аргона с несконденсированными продуктами реакции, с помощью циркуляционного насоса возвращалась в реакционный объем установки.

Газообразные продукты реакции анализировали методом ГХ в режиме “on-line”. Анализ углеводородных газов C₁–C₅ проводили на хроматографе Кристалл-4000М (ПВД, He 70 см³/мин, 120 °С, p = 16.5 атм, колонка НР-PLOT/Al₂O₃, 50 м × 0.32 мм).

Анализ СО, СО₂ и Н₂ проводили на хроматографе Кристалл-4000 (ДТП, Ar (ОСЧ), колонка СКТ, 150 × 0.4 см, 130 °С, 30 мл/мин). Низкие концентрации СО (<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 MSD 6973 (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 атм, 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.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее [10] авторами была продемонстрирована возможность получения алкан-ароматической фракции УВ путем конверсии этанола, ДЭЭ или их смесей, при этом было найдено, что в ходе катализа вырабатывается некоторое количество водорода. Также, весьма перспективным источником топливных УВ являются растительные масла, которые в настоящее время активно используются для производства биодизеля. Помимо различных сельскохозяйственных культур, для получения масел растительного происхождения могут использоваться специальные культуры водорослей, во много раз превосходящие по производительности в получении, что позволяет сохранять посевные площади. В литературе описаны способы превращения растительных масел в ароматические фракции УВ в присутствии цеолит содержащих катализаторов в среде водорода [11–14].

В ходе превращения смеси продуктов ферментации в алкан-ароматическую фракцию углеводородов, протекающей в инертной атмосфере, всегда образуется избыточное количество водорода, за счет процессов дегидроциклизации, в то же время эффективная переработка рапсового масла требует подачи водорода извне. Совмещение данных реакций в одном реакторе позволяет осуществить

организацию совместного процесса превращения продуктов ферментации и триглицеридов жирных кислот (ТГЖК), являющихся основными компонентами рапсового масла.

Как видно из табл. 1, в результате превращения смеси спиртов в продуктах образуется фракция УВ C_1-C_{11} , среди которой алканов C_3-C_6 – 27,4%; ароматических углеводородов C_6-C_8 – 27,8%; олефинов – не более 0,8%. Результаты превращения модельной смеси ферментации при различной объемной скорости показывают, что при всех значениях объемной скорости достигается исчерпывающее превращение продуктов ферментации, при этом объемная скорость в пределах 1.2–2.4 является оптимальной, поскольку при исчерпывающей конверсии исходного сырья достигается самый высокий выход целевых продуктов бензиновой и керосиновой фракций при незначительной девиации состава.

Было изучено влияние температуры на выход углеводородных продуктов. Результаты этих опытов приведены в табл. 2. Из результатов проведенных экспериментов следует, что температура 330 °С является оптимальной для превращения продуктов ферментации: достигается наиболее высокий выход алкан-ароматических УВ. Таким образом, прямая каталитическая переработка органических продуктов ферментации при 330 °С и объемной скорости 1,2 позволяет получить 60.5 мас.% ценных углеводородных топлив.

Как видно из табл. 1 и 2, в процессе образования ароматических УВ в реакционную зону выделяется до 0.11 мас.% водорода. Это позволяет осуществить совместное превращение продуктов ферментации и восстановительную деоксигенацию триглицерида жирных кислот, являющихся основными продуктами липидов рапсового масла. Эффективная деоксигенация масла протекает при более высокой температуре 420 °С без подачи в зону реакции молекулярного водорода.

Таблица 1. Влияние объемной скорости на превращение модельной ферментативной смеси, состоящей из 80 об.% этанола, 4 об.% *n*-пропанола, 1 об.% изопропанола, 4 об.% изобутанола, 1 об.% *n*-бутанола, 10% изоамилола (T 350 °С)

$W, \text{ч}^{-1}$	Выход продуктов, мас.%										
	H_2	H_2O	$CO + CO_2$	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	алканы C_3-C_6	оксигенаты	олефины C_3-C_6	ароматика C_6-C_{11}	Σ
0.3	0.08	32.56	6.11	3.45	8.32	2.02	6.39	0	0.03	41.04	100
0.6	0.08	34.47	3.98	2.41	7.11	1.13	10.65	0	0.09	40.08	100
1.2	0.05	37.12	2.18	0.11	5.72	0.23	23.45	0	0.54	30.6	100
2.4	0.03	38.12	1.34	0.05	3.61	0.25	27.43	0	1.39	27.78	100

Таблица 2. Влияние температуры на превращение ферментативной смеси, состоящей из 80 об.% этанола, 4 об.% *n*-пропанола, 1 об.% изопропанола, 4 об.% изобутанола, 1 об.% *n*-бутанола, 10% изоамилола ($W=1.2 \text{ч}^{-1}$)

$T, ^\circ\text{C}$	Выход продуктов, мас.%										
	H_2	H_2O	$CO + CO_2$	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	алканы C_3-C_6	олефины C_3-C_6	оксигенаты	ароматика C_6-C_{11}	Σ
280	0	14.65	0.89	0.05	1.22	19.87	1.23	5.67	48.34	8.08	100
300	0.01	20.23	3.98	0.06	3	13.47	0.87	7.23	35.78	15.37	100
330	0.05	37.12	2.18	0.11	5.72	0.23	23.45	0.54	0	30.6	100
420	0.08	38.12	1.34	5.43	12.34	0	12.91	0	0	29.78	100
500	0.11	40.02	0.69	19.26	15.91	0	0.76	0	0	23.25	100

Было изучено влияние температуры на превращение смеси состоящей на 75 об.% из продуктов ферментации и на 25 об.% из ТГЖК (табл. 3). Из данных, представленных в табл. 3, следует, что температура 420 °С является оптимальной. При более низкой температуре существенно снижается выход целевой фракции УВ, при более высокой – возрастает выход тупиковых продуктов C_1 и C_2 за счет крекинга углеводородных продуктов.

В процессе конверсии смеси спиртов максимальное содержание водорода в продуктах составляет 0.13 мас.% и наблюдается при 420 °С и об. скорости подачи субстрата 1.2 ч⁻¹. Таким образом, данные условия были выбраны для совместных превращений смеси продуктов ферментации и 25 об.% рапсового масла. Выход продуктов

представлен в табл. 3–4, а состав – на рисунке и в табл. 5.

Было исследовано влияние объемной скорости подачи реагентов на выход углеводородных продуктов при превращении 75 об.% ферментативной смеси и 25 об.% ТГЖК при 420 °С (табл. 4). Как видно, снижение объемной скорости до 0.6 ч⁻¹ приводит к повышению выхода алканов, но при этом снижается суммарный выход УВ. В тоже время при повышении объемной скорости выше 1.2 ч⁻¹ существенно снижается выход алканов, что объясняется механизмом превращения органических продуктов в различные классы УВ. Ранее нами было показано, что образование алканов с наибольшей вероятностью протекает в результате олигомеризации олефинов, являющихся

Таблица 3. Влияние температуры на превращение 75 об.% ферментативной смеси (80 об.% этанол, 4 об.% *n*-пропанол, 1 об.% изопропанол, 4 об.% изобутанол, 1 об.% *n*-бутанол, 10% изоамилол) и 25 об.% ТГЖК ($W=1,2$ ч⁻¹)

$T, ^\circ\text{C}$	Выход продуктов, мас. %									
	вода	CO + CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	алканы C ₃ –C ₆	оксигенаты	олефины C ₃ –C ₆	ароматика C ₆ –C ₁₁	0
270	10.2	0.37	0.05	0.45	0.47	12.38	39.98	11.23	24.87	100
330	30.19	0.59	0.04	1.41	1.17	11.75	2.29	9.45	43.11	100
420	30.88	1.05	0.13	1.49	0.87	10.49	0	6.46	48.63	100
450	27.99	2.89	6.92	2.05	1.42	3.51	0	2.94	52.28	100
500	25.14	5.74	12.59	2.11	1.31	0.46	0	0.11	52.54	100

Таблица 4. Влияние температуры на превращение 75 об.% ферментативной смеси (80 об.% этанол, 4 об.% *n*-пропанол, 1 об.% изопропанол, 4 об.% изобутанол, 1 об.% *n*-бутанол, 10% изоамилол) и 25% рапсового масла ($T=420$ °С)

Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	0.6	1.2	2.4	4.8	6
Продукты превращения	выход продуктов, мас. %				
Вода	30.82	30.88	30.99	26.06	11.03
CO + CO ₂	1.11	1.05	0.94	0.87	0.84
CH ₄	1.56	0.13	0.11	0.07	0.05
C ₂ H ₆	3.37	1.49	1.21	0.49	0.15
C ₂ H ₄	0.12	0.87	1.31	1.48	1.71
Алканы C ₃ –C ₆	19.37	10.49	6.21	4.12	2.75
Оксигенаты	0	0	0	5.32	27.12
Олефины C ₃ –C ₆	12.49	6.46	5.31	3.78	3.24
Ароматика C ₆ –C ₁₁	31.16	48.63	53.92	57.81	53.11
Σ	100	100	100	100	100

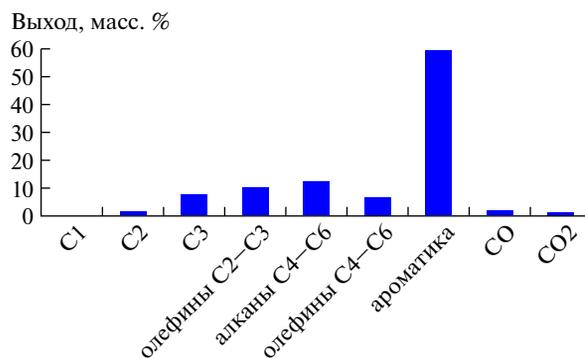
промежуточными продуктами дегидратации спиртов. Образование ароматических УВ, главным образом, происходит в результате так называемого механизма hydrocarbon-pool, в результате которого углеводородные фрагменты органических продуктов крекируются и подвергаются конденсации в порах цеолитного катализатора. Как было нами установлено, рост углеводородной цепи протекает с более медленной скоростью по сравнению с процессами конденсации. В результате, можно предположить, что при снижении фиктивного времени контакта преобладает реакция ароматизации, а не рост алифатической цепи алканов.

Как видно, добавление триглицеридов рапсового масла существенно снижает выход тупиковых продуктов реакции: оксидов углерода, метана и этана, общий выход которых составляет менее 5 мас.%, тогда как при превращении смеси продуктов ферментации при данных условиях их выход достигал 30 мас.%. Выход тупиковых продуктов также существенно снижается при совместном превращении продуктов ферментации и рапсового масла и не превышает 6–9 мас.%.

Снижение выхода газов при добавлении к спирту более тяжелого субстрата в реакции позволяет предположить, что интермедиаты, возникающие в ходе конверсии масла, взаимодействуют с молекулой

Таблица 5. Состав ароматической фракции при совместной конверсии 75 об.% ферментационной смеси и 25 об.% рапсового масла

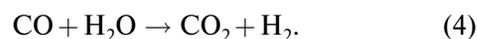
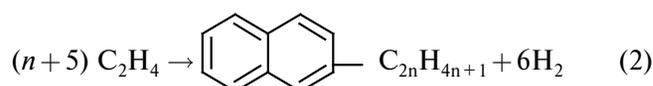
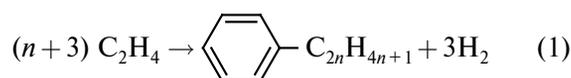
Компонент	Содержание компонента, мас.%
Бензол	10.86
Толуол	30.49
<i>m</i> -Ксилол	5.21
<i>o</i> , <i>n</i> -Ксилол	21.62
ΣБТК	68.18
Этилбензол	7.96
Пропилбензол	1.56
Метилэтилбензол	9.82
1,2,3-Триметилбензол	2.32
Метилстирол	1.67
1,2-Диэтилбензол	2.67
Этилстирол	1.59
Нафталин	1.92
α-Метилнафталин	2.32
Общая Σ	100.00



Состав углеродсодержащих продуктов совместной конверсии 75 об.% ферментационной смеси и 25 об.% рапсового масла

спирта. Кроме того, существенно изменяется состав целевой фракции УВ: наблюдается сниженное содержание алканов и значительно возрастает доля ароматических соединений среди продуктов реакции. Важно отметить, что добавление масла не оказывает влияния на выход пропана, который мог бы образоваться из глицеринового фрагмента. Этот результат позволяет предположить, что глицериновый фрагмент триглицеридов включается в общую схему образования целевых продуктов.

Согласно составу образуемых продуктов можно представить реакции образования водорода, как:



Реакции, потребляющие водород:



Поскольку состав продуктов совместной переработки смеси продуктов ферментации и рапсового масла не соответствует простому суммированию продуктов при индивидуальной переработке субстратов, то для определения достаточности выделяемого водорода проведена серия экспериментов с варьированием содержания рапсового масла. (табл. 6).

Из данных таблицы видно, что выход ароматических соединений и общий выход целевой фракции C_{3+} остается приблизительно постоянным вне зависимости от содержания рапсового масла в субстрате. Однако среди алифатических

Таблица 6. Выходы продуктов совместных превращений в зависимости от содержания рапсового масла в исходном субстрате ($T=420^\circ\text{C}$, $W=1.2\text{ ч}^{-1}$)

Содержание рапсового масла в субстрате	Выход продуктов, мас. %							
	$\text{CO} + \text{CO}_2$	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	алканы $\text{C}_3\text{--C}_6$	олефины $\text{C}_3\text{--C}_6$	ароматика $\text{C}_6\text{--C}_{11}$	Σ
25%	1.52	0.19	2.16	1.26	15.18	9.35	70.36	100.00
50%	1.30	0.22	1.63	1.24	5.80	17.57	72.24	100.00
75%	0.80	0.18	1.03	1.20	0.22	27.79	68.78	100.00

УВ с повышением содержания масла возрастает содержание олефинов, что может быть критерием достаточности водорода. Из данных табл. 2 видно, что уже при повышении содержания масла до 50 об. % количество олефинов превышает количество алканов уже в 3 раза, при 75 об. % рапсового масла среди продуктов превращения алканы практически полностью отсутствуют. Таким образом, оптимальной является смесь, содержащая не более 25 об. % об. ТГЖК.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые предложен способ совместной переработки смеси спиртов, моделирующих продукты ферментации биомассы, и растительного масла, взятого в количестве не более 25 об. % без использования молекулярного водорода. Особенностью данного способа является протекание сопряженных реакций ароматизации спиртов с выделением водорода, расходуемого на гидрирование ненасыщенных углеводородных фрагментов, образуемых из ТГЖК в присутствии опытно-промышленного биметаллического Pd–Zn-катализатора на основе цеолита типа ЦВМ.

Показано, что при совместных превращениях интермедиаты конверсии рапсового масла взаимодействуют с фрагментами спиртов, что приводит к снижению газообразования.

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, Шифр: 2014-14-576-0049-199).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брагинский О.Б. Альтернативные моторные топлива: мировые тенденции и выбор для России // Рос. Хим. Ж (Ж. Рос. Хим. Об-ва им. Д.И. Менделеева). 2008. Т. LI. № 6. С. 137.
2. Demirbas A., Biodiesel: A realistic fuel alternative for diesel engines. London: Springer. 2008. P. 119.
3. Варфоломеев С.Д., Моисеев И.И., Мясоедов Б.Ф. // Вестник РАН. 2009. Т. 79. № 7. С. 595.
4. Суходол В.Ф., Приходько Л.Н. // Известия вузов. Пищевая технология. 1983. № 5. С. 23.
5. Johansson R., Hruby S.L., Rass-Hansen J., Christensen C.H.. s.l. // Catal. Lett. 2009. V. 127. P. 1.
6. Яндиева Ф.А., Цодиков М.В., Чистяков А.В., Кугель В.Я., Зубавичус Я.В., Велигжанин А.А., Китаев Л.Е., Юценко В.В., Гехман А.Е., Моисеев И.И. // Кинетика и катализ. 2014. Т. 51. С. 1.
7. Сливинский Е.В., Колесниченко Н.В., Маркова Н.А., Букина З.М., Розовский А.Я., Лин Г.И., Колбановский Ю.А., Платэ Н.А. // Патент РФ 2248341. 2003.
8. 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.
9. 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. P. 1.
10. Хаджиев С.Н., Колесниченко Н.В., Цодиков М.В., Гехман А.Е., Ионин Д.А., Чудакова М.В., Чистяков А.В., Моисеев И.И. // Патент РФ 2466976. Опубл. 20.11.2012.
11. Prasad Y.S., Bakhshi N.N. // Appl. Catal. 1985. V. 18. № 1. P. 71.
12. Charusiri W., Yongchareon W., Vitidsant T. // J. Chem. Eng. 2006. V. 23. № 3. P. 349.
13. Дедов А.Г., Локтев А.С., Кунашев Л.Х., Карташева М.Н., Богатырев В.С., Моисеев И.И. // Хим. технология. 2002. № 8. С. 15.
14. Цодиков М.В., Чистяков А.В., Губанов М.А., Мурзин В.Ю., Букина З.М., Колесниченко Н.В., Хаджиев С.Н. // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 1. С. 50. [Petrol. Chemistry. 2013. № 1. P. 46].