

УДК 541.128.13

Влияние температуры на равновесный выход пропилена в процессах каталитического превращения этанола

Л. Н. Сенчило, Л. Ю. Долгих, Ю. И. Пятницкий, П. Е. Стрижак

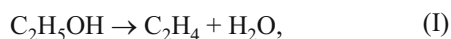
Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: yuryat@gmail.com

Теоретически рассмотрена эффективность получения пропилена из этанола по двум возможным реакционным путям. В первом, который включает дегидратацию этанола в этилен, его олигомеризацию в бутилен и метатезис этилена и бутилена в пропилен, максимальный равновесный выход пропилена 50—60 % (в зависимости от состава изомеров бутилена) достигается при температуре ~773 К. В другом пути, состоящем из реакций дегидрирования этанола в ацетальдегид, превращения ацетальдегида в ацетон и гидрирования ацетона в пропилен, равновесный выход пропилена ~75 % достигается при температурах выше 373 К.

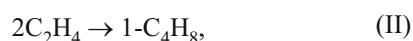
Ключевые слова: этанол, пропилен, равновесный выход, олефины C₂—C₄, метатезис, ацетон.

В современной нефтехимической промышленности пропилен служит важным сырьем для производства различных полипропиленовых пластиков, акрилонитрила, оксида пропилена и многих других ценных химических веществ, в связи с чем рыночный спрос на него постоянно растет [1]. Основными промышленными процессами получения пропилена являются пиролиз и каталитический крекинг углеводородных фракций нефти. В настоящее время значительное внимание уделяется использованию возобновляемого сырья. Биоэтанол рассматривается в качестве альтернативы ископаемым источникам сырья благодаря его широкой доступности и возможности получения на его основе базовых химических соединений. Оценка экономических и экологических аспектов таких процессов показала перспективность получения пропилена из биоэтанола [2].

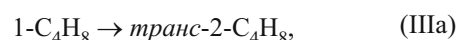
Образование пропилена из этанола в зависимости от природы катализатора может проходить двумя различными реакционными путями. Один из них включает дегидратацию этанола в этилен, димеризацию этилена в 1-бутилен, изомеризацию 1-бутилена в 2-бутилен и реакцию метатезиса этилена и 2-бутилена с образованием пропилена:



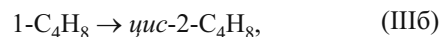
$$\Delta H_{298}^0 = 45,30 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1},$$



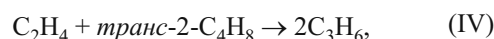
$$\Delta H_{298}^0 = -107,31 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1},$$



$$\Delta H_{298}^0 = -8,54 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1},$$



$$\Delta H_{298}^0 = -4,35 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1},$$



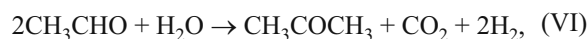
$$\Delta H_{298}^0 = -0,29 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}.$$

Такой путь реализуется на катализаторах Ni-MCM-41 [3—9] и Ni-FSM-16 [9].

Другой реакционный путь представляется реакциями дегидрирования этанола в ацетальдегид, превращения ацетальдегида в ацетон с последующим гидрированием ацетона с образованием пропилена:



$$\Delta H_{298}^0 = 68,50 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1},$$



$$\Delta H_{298}^0 = -36,55 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1},$$



$$\Delta H_{298}^0 = -3,85 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Такой путь реализуется на катализаторах $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ и $\text{Sc/In}_2\text{O}_3$ [3, 10].

В работе [11] проанализирована термодинамика превращения этанола в пропилен при температуре от 523 до 1023 К и давлении от 1 до 20 бар. Процесс включал дегидратацию этанола в этилен с последующим образованием пропилена и изомеров олефинов $\text{C}_4\text{—C}_6$. Вместе с тем при получении пропилена через метатезис на известных катализаторах Ni-MCM-41 [3] и Ni-FSM-16 [9] (первый реакционный путь) в продуктах доминируют олефины $\text{C}_2\text{—C}_4$.

В настоящей работе рассмотрено влияние температуры на равновесный выход пропилена в процессах каталитического превращения этанола по двум реакционным путям, описанным в литературе. С учетом данных [3, 9] для процесса получения пропилена через метатезис использована упрощенная схема, предполагающая образование только олефинов $\text{C}_2\text{—C}_4$ (реакции (I) — (IV)). Насколько известно авторам, термодинамика получения пропилена из этанола по альтернативному пути — через ацетон (реакции (V) — (VII)) в настоящей работе проанализирована впервые.

Метод расчета равновесных составов

Термодинамические расчеты проводили с использованием констант равновесия K_p для отдельных реакций как функции температуры T :

$$\ln K_p = AT^{-1} + B \ln T + CT + DT^2 + E. \quad (1)$$

Численные значения коэффициентов A, B, C, D и E определяли с использованием термодинамических параметров [12] для температур 500, 700 и 900 К по методу [13]. В работе [13] также детально описан способ расчета равновесного состава реакционной смеси для заданных исходных условий, который использовали в настоящей работе.

Метод расчета проиллюстрирован на примере реакционного пути, включающего реакции (I) — (IV). В приведенных ниже уравнениях использованы следующие обозначения: P — общее давление; P_i — парциальные давления компонентов реакционной смеси; m_i — мольные доли компонентов; F — общая скорость подачи реакционной смеси, моль/время; F_i — скорости потока компонентов, моль/время (моль реакционных циклов/время); g — масса катализатора; r_j — скорости реакций, моль реакционных циклов / (время · масса катализатора).

Для стационарных условий в проточном реакторе идеального вытеснения можно получить следующие выражения для скорости потока каждого отдельного компонента с учетом стехиометрических коэффициентов реакций:

$$\frac{dF_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{dg} = -r_1,$$

$$\frac{dF_{\text{H}_2\text{O}}}{dg} = r_1,$$

$$\frac{dF_{\text{C}_2\text{H}_4}}{dg} = r_1 - 2r_2 - r_4,$$

$$\frac{dF_{\text{C}_3\text{H}_6}}{dg} = 2r_4,$$

$$\frac{dF_{1\text{-C}_4\text{H}_8}}{dg} = r_2 - r_{3a} - r_{3b},$$

$$\frac{dF_{t\text{-C}_4\text{H}_8}}{dg} = r_{3a} - r_4,$$

$$\frac{dF_{c\text{-C}_4\text{H}_8}}{dg} = r_{3b},$$

$$\frac{dF_{\text{инерт}}}{dg} = 0.$$

Заметим, что скорость потока инертного газа постоянна, так как он не образуется и не расходуется. Для реакций, идущих с изменением общего числа молекул (в нашем случае это реакции (I), (II)), необходимо учитывать также изменение общей скорости потока за счет изменения числа молекул. В нашем случае изменение общей скорости потока выражается уравнением

$$\frac{dF}{dg} = \sum \frac{dF_i}{dg} = r_1 - r_2.$$

Принимая во внимание, что $F_i = Fm_i$, можно получить

$$\frac{dm_i}{dg} = \frac{1}{F} \left[\frac{dF_i}{dg} - m_i(r_1 - r_2) \right].$$

С учетом последнего и приведенных выше уравнений можно получить следующую систему дифференциальных уравнений:

$$\frac{dm_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{dg} = \frac{-r_1 - m_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}(r_1 - r_2)}{F}, \quad (2)$$

$$\frac{dm_{\text{H}_2\text{O}}}{dg} = \frac{r_1 - m_{\text{H}_2\text{O}}(r_1 - r_2)}{F}, \quad (3)$$

$$\frac{dm_{\text{C}_2\text{H}_4}}{dg} = \frac{r_1 - 2r_2 - r_4 - m_{\text{C}_2\text{H}_4}(r_1 - r_2)}{F}, \quad (4)$$

$$\frac{dm_{\text{C}_3\text{H}_6}}{dg} = \frac{2r_4 - m_{\text{C}_3\text{H}_6}(r_1 - r_2)}{F}, \quad (5)$$

$$\frac{dm_{1-\text{C}_4\text{H}_8}}{dg} = \frac{r_2 - r_{3a} - r_{3b} - m_{1-\text{C}_4\text{H}_8}(r_1 - r_2)}{F}, \quad (6)$$

$$\frac{dm_{t-\text{C}_4\text{H}_8}}{dg} = \frac{r_{3a} - r_4 - m_{t-\text{C}_4\text{H}_8}(r_1 - r_2)}{F}, \quad (7)$$

$$\frac{dm_{c-\text{C}_4\text{H}_8}}{dg} = \frac{r_{3b} - m_{c-\text{C}_4\text{H}_8}(r_1 - r_2)}{F}, \quad (8)$$

$$\frac{dm_{\text{инерт}}}{dg} = \frac{-m_{\text{инерт}}(r_1 - r_2)}{F}, \quad (9)$$

$$\frac{dF}{dg} = r_1 - r_2. \quad (10)$$

Решение системы уравнений (2) — (10) возможно, если известны кинетические уравнения отдельных реакций. Это позволяет моделировать протекание процесса в проточном реакторе, как это было сделано в работе [14] на примере процесса превращения синтез-газа в диметиловый эфир. Если же реальные кинетические уравнения не известны, для расчета равновесных составов можно применять гипотетические кинетические уравнения реакций при условии, что в состоянии равновесия для всех реакций выполняется известный закон действующих масс Гульдберга — Вааге. Этому условию удовлетворяют следующие уравнения, которые мы использовали в своем анализе:

$$r_1 = k_1^+ m_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} - k_1^- P m_{\text{H}_2\text{O}} m_{\text{C}_2\text{H}_4},$$

$$r_2 = k_2^+ P m_{\text{C}_2\text{H}_4}^2 - k_2^- m_{1-\text{C}_4\text{H}_8},$$

$$r_{3a} = k_{3a}^+ m_{1-\text{C}_4\text{H}_8} - k_{3a}^- m_{t-\text{C}_4\text{H}_8},$$

$$r_{3b} = k_{3b}^+ m_{1-\text{C}_4\text{H}_8} - k_{3b}^- m_{c-\text{C}_4\text{H}_8},$$

$$r_4 = k_4^+ m_{\text{C}_2\text{H}_4} m_{t-\text{C}_4\text{H}_8} - k_4^- m_{\text{C}_3\text{H}_6}^2.$$

При записи этих уравнений было принято для удобства, что константы скорости обратных реакций k_i^- равны 1, тогда константы скорости прямых реакций k_i^+ численно равны константам равновесия K_i .

Равновесное состояние определяется заданием достаточно больших величин массы катализатора g , при которых искомые величины мольных долей компонентов приобретают постоянные значения (при этом величины скоростей r_i практически равны 0). Отметим, что при определении равновесного состояния понятие катализатор имеет условный характер, результат расчетов никак не изменится, если вместо массы катализатора g использовать объем реакционного пространства.

Равновесную степень превращения этанола X рассчитывали по уравнению

$$X = \frac{m_{\text{Et}}^0 - \alpha m_{\text{Et}}^{\text{eq}}}{m_{\text{Et}}^0}, \quad (11)$$

где m_{Et}^0 и $m_{\text{Et}}^{\text{eq}}$ — мольная доля этанола в исходной и равновесной смеси соответственно; α — отношение общего числа молей компонентов равновесной смеси к общему числу молей в исходной смеси (этот фактор связан с изменением числа молекул в рассматриваемом химическом процессе).

Выход углеродсодержащих продуктов, включая целевой продукт — пропилен, Y_i рассчитывали по формуле

$$Y_i = \frac{n_i m_i}{\sum n_i m_i} x, \quad (12)$$

где m_i — мольные доли углеродсодержащих продуктов в равновесной смеси; n_i — число атомов углерода в молекуле i -го продукта.

Выше рассмотрен алгоритм расчета равновесных составов в изотермических условиях. Для расчета равновесных составов в адиабатических условиях следует дополнить систему дифференциальных уравнений (2) — (10) уравнением, вытекающим из теплового баланса в реакционной системе:

$$\frac{dT}{dg} = \frac{r_1 q_1 + r_2 q_2 + r_{3a} q_{3a} + r_{3b} q_{3b} + r_4 q_4}{F \sum m_i c_{p,i}}, \quad (13)$$

где q_i — тепловые эффекты реакций, Дж·моль⁻¹; $c_{p,i}$ — теплоемкости компонентов реакционной смеси, Дж·моль⁻¹·К⁻¹.

Результаты и обсуждение

Реакционный путь (I) — (IV), включающий образование пропилена по реакции метатезиса

На рис. 1, а показаны температурные зависимости стандартных энергий Гиббса ΔG_T^0 реакций (I) — (IV), рассчитанные по данным [12]. Величины ΔG_T^0 реакции (II) увеличиваются с повышением температуры от отрицательных значений до положительных. Это означает, что равновесие реакции при низких температурах сдвинуто вправо (в сторону C_4H_8), при высоких — влево (в сторону C_2H_4), что находит отражение в рассчитанных равновесных выходах компонентов реакционной системы (рис. 1, б). Величины мольной доли пропилена в равновесной смеси равны $m_{C_3H_6}^{eq} = \sqrt{K_4 m_{C_2H_4}^{eq} m_{C_4H_8}^{eq}}$. Поскольку величины ΔG_T^0 реакции метатезиса (III) относительно мало изменяются с температурой, это приводит к тому, что зависимость мольной доли пропилена в равновесной смеси от температуры определяется в значительной мере произведением $m_{C_2H_4}^{eq} m_{C_4H_8}^{eq}$, а его величина проходит через максимум с ростом температуры, как и, соответственно, равновесный выход пропилена (рис. 1, б).

При низких температурах в «сухой» реакционной смеси доминируют изомеры C_4 (рис. 1, б), при этом содержание изомеров изменяется в ряду $trans\text{-}2\text{-}C_4H_8 > cis\text{-}2\text{-}C_4H_8 > 1\text{-}C_4H_8$. Этот ряд совпадает с рядом относительной термодинамической устойчивости тех же изомеров C_4 , характеризующей свободной энергией Гиббса их образования $\Delta G_{298, f}^0$ [12].

Во всем диапазоне температур равновесная конверсия этанола практически равна 100 %. По величине равновесного выхода пропилена наиболее благоприятны температуры 673—873 К; максимальный равновесный выход пропилена для реакционной схемы (I) — (IV) равен примерно 50 %. Как показали расчеты, варьирование давления в диапазоне 0,1—5 бар не приводит к значительному изменению равновесного выхода пропилена, но с ростом давления существенно увеличивается соотношение концентраций бутилен/этилен в равновесной смеси.

На рис. 1, в показано, как зависит от начальной температуры T_0 изменение температуры реакционной смеси при переходе в равновесное состояние $\Delta T = T_{eq} - T_0$ при осуществлении процесса (I) — (IV) в адиабатических условиях. Расчеты проведены для начальных температур 500, 600, 700, 800 и 900 К при использовании величин теплоемкостей компонентов и теплот соответствующих реакций, рассчитанных по

данным [12]. При температуре около 740 К имеет место термонеutralный режим ($\Delta T = 0$), ниже этой температуры реакционная смесь разогревается (до 588,2 К при $T_0 = 500$ К), выше 740 К — охлаждается (до 819,6 К при $T_0 = 900$ К). Эффект разогрева связан в основном с преобладающим при пониженных температурах влиянием сильно экзотермической реакции олигомеризации этилена (II) на общий тепловой баланс в системе, тогда как при повышенных температурах превалирует влияние эндотермической реакции дегидратации этанола (I) и реакционная смесь охлаждается.

На рис. 1, г сплошными линиями показана температурная зависимость конверсии этанола (равна 100 % во всем диапазоне температур) и выхода олефинов C_2 — C_4 для случая, когда в системе образуется только один изомер C_4 , а именно $trans\text{-}2\text{-}C_4H_8$. С учетом такого упрощения системы максимальный выход пропилена близок к 60 %, т. е. на 10 % выше, чем для системы с тремя линейными изомерами C_4 -бутилена. Ясно, что для системы с двумя изомерами бутилена равновесный выход пропилена будет иметь промежуточное значение.

Штриховыми линиями на рис. 1, г приведены конверсия этанола и равновесные выходы продуктов для случая применения двух слоев катализаторов; в первом слое — катализатор дегидратации этанола с образованием этилена (реакция (I)), во втором — катализатор превращения этилена в $trans\text{-}2\text{-}C_4H_8$ и затем в пропилен по реакции метатезиса (IV). Видно, что различия между использованием одного катализатора и двух проявляется только ниже 423 К, выше этой температуры показатели процесса в обоих случаях полностью идентичны. Расхождение при пониженных температурах связано с тем, что превращение этилена в высшие олефины на однослойном катализаторе смещает равновесие дегидратации этанола в сторону продуктов этой реакции, повышая тем самым конверсию этанола до 100 % вплоть до температуры 300 К; на двухслойном катализаторе превращение этанола определяется термодинамикой только реакции (I). С термодинамической точки зрения двухслойный катализатор не имеет преимуществ, однако такой вариант может представить практический интерес, поскольку может облегчить подбор катализаторов: представляется, что проще подобрать катализаторы с разделенными функциями (дегидратации и метатезиса) по сравнению с подбором бифункционального катализатора. Существенным обстоятельством может оказаться также то, что проведение процесса на двух катализаторах возможно, в принципе, в разных температурных режимах для каждого катализатора, что облегчает оптимизацию процесса в целом.

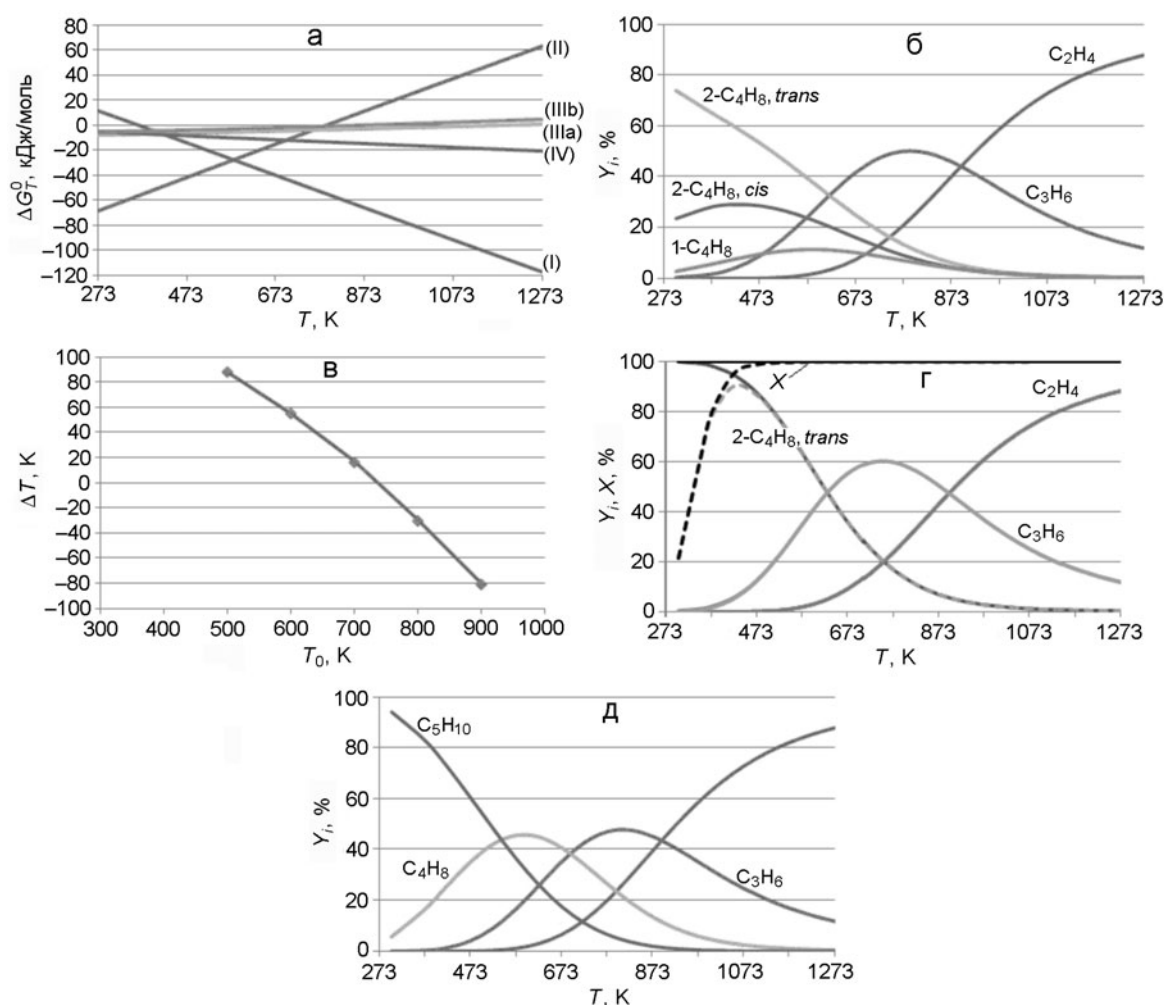


Рис. 1. Температурные зависимости: а — стандартных энергий Гиббса реакций (I) — (IV); б — равновесного выхода продуктов реакций (I) — (IV); в — изменения температуры реакционной смеси при протекании реакций (I) — (IV) в адиабатических условиях ($\Delta T = T_{eq} - T_0$); г — равновесного выхода продуктов для однослойного (сплошные линии) и двухслойного (штриховые линии) катализатора; использована реакционная схема с одним изомером *trans*-2- C_4H_8 ; д — равновесного выхода продуктов для схемы «Case D» в работе [11]. Результаты расчетов, приведенные на рис. 1, б—д, получены при начальной концентрации $C_2H_5OH = 100\%$ и давлении 1 бар.

Рассмотрим также случай, названный «Case D» в работе [11]: он представляет собой систему (I) — (IV), дополненную реакциями образования всех трех линейных изомеров C_5 -пентена (1- C_5H_{10} , 2-*trans*- C_5H_{10} , 2-*cis*- C_5H_{10}) из низших олефинов. Заметим, что выбор реакций их образования может быть разным, важно лишь, чтобы система в целом содержала минимально допустимое число независимых реакций (в данном случае их 8). Расчеты для этого случая показывают (рис. 1, д), что равновесный выход этилена возрастает с ростом температуры; равновесные выходы пропилена и фракции изомеров бутена проходят через максимум при изменении температуры; равновесный выход фракции пентенов увеличивается при снижении температуры; во

фракциях олефинов C_4 и C_5 преобладают соответствующие *trans*-изомеры, как наиболее термодинамически устойчивые. В работе [11] равновесный выход пропилена составил 49,9 % при 813 К, по результатам наших расчетов он равен 47,5 %. Небольшое расхождение может быть связано с различиями в использованных подходах для расчета равновесных составов.

Реакционный путь (V) — (VII), включающий промежуточное образование ацетона

На рис. 2, а представлены температурные зависимости стандартных энергий Гиббса ΔG_T^0 реакций (V) — (VII), а также реакции

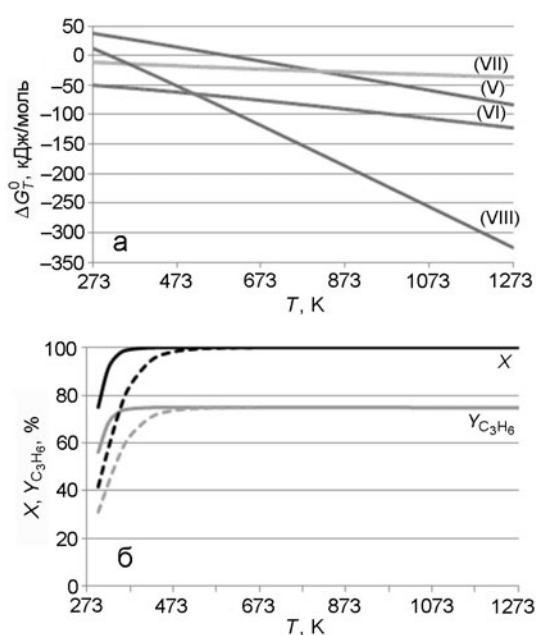


Рис. 2. Температурные зависимости стандартных энергий Гиббса реакций (V)—(VII) (а) и конверсии этанола и выхода пропилена при $C_2H_5OH/H_2O = 2$ (б) для однослойного (сплошные линии) и двухслойного (штриховые линии) катализатора.



$$\Delta H_{298}^0 = 96,59 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1},$$

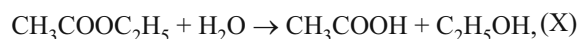
химическое уравнение которой может быть получено линейной комбинацией уравнений (V)—(VII). Реакция (VIII) — прямое превращение этанола в пропилен, т. е. без промежуточного образования других углеродсодержащих соединений.

Как видно из рис. 2, а, при температурах выше 473 К величины ΔG_T^0 реакций (V)—(VII) приобретают отрицательные значения, следовательно равновесие этих реакций смещается в сторону образования продуктов; для итоговой реакции (VIII) такое смещение наступает при температуре около 323 К. Соответственно, практически во всем температурном диапазоне равновесная конверсия этанола практически равна 100 %, а равновесный выход пропилена составляет около 75 % (сплошные линии на рис. 2, б), поскольку равновесные выходы ацетальдегида и ацетона пренебрежимо малы. Заметим, что равновесный выход пропилена равен его теоретическому значению, определяемому стехиометрией уравнения (VIII).

Результаты практически не изменяются, если рассматривать гидрирование ацетона с промежуточным образованием изопропилового спирта ($CH_3COCH_3 + H_2 \rightarrow CH_3CH(OH)OCH_3$;

$CH_3CH(OH)OCH_3 \rightarrow C_3H_6 + H_2O$), поскольку его равновесное содержание в продуктах превращения этанола в пропилен оказывается очень небольшим в изученном температурном диапазоне.

Другое усложнение реакционного пути возникает в предположении об образовании ацетона из ацетальдегида через промежуточное образование этилацетата и уксусной кислоты [3, 10]:



Включение этих реакций в общую схему незначительно влияет на содержание продуктов суммарного процесса (VIII), как видно из таблицы, в которой представлены некоторые результаты расчета равновесных мольных долей компонентов реакционной смеси.

Единственный продукт, который заметно влияет на равновесный выход пропилена, — этилен; учет его образования по реакции (XI) приводит к равновесному выходу пропилена 69,2; 72,4 и 73,0 % при температурах 373, 773 и 1173 К соответственно. При исключении реакции (XI) равновесный выход пропилена практически равен теоретическому (75 %) при температурах выше 473 К.

На рис. 2, б штриховыми линиями показаны результаты, полученные для двух слоев катализаторов; в первом слое катализатор превращения этанола в ацетон (реакции (V)—(VI)), во втором — ацетона в пропилен (реакция (VII)). Видно, что полное превращение этилена и максимальный выход пропилена (75 %) достигаются в случае двухслойной системы при более высокой температуре, чем в случае однослойной. Однако двухслойная система имеет определенные преимущества: она позволяет применять катализаторы при оптимальных для них температурных режимах, а также использовать известные каталитические системы. Например, для реакции превращения этанола в ацетон предложены достаточно эффективные катализаторы CuO/CeO_2 [15] и Fe_2O_3 [16].

В заключение отметим следующее. Для процесса, включающего метатезис олефинов (реакции (I)—(IV)), термодинамически наиболее благоприятный диапазон температур 673—873 К, в котором достигается выход пропилена в пределах 50—60 % (в зависимости от состава изомеров бутилена). Для процесса, идущего через промежу-

Равновесные мольные доли компонентов реакционной смеси для процесса, включающего реакции (V), (VI), (IX)-(XII)

T, K	Равновесные мольные доли, %									
	C ₃ H ₆	H ₂	CO ₂	CH ₃ CHO	CH ₃ COCH ₃	CH ₃ COOC ₂ H ₅	CH ₃ COOH	C ₂ H ₄	H ₂ O	EtOH
373	15,60	47,01	15,65	1,10·10 ⁻⁴	0,05	6,95·10 ⁻⁴	2,00·10 ⁻³	2,28	19,15	0,25
773	16,17	48,96	16,28	2,38·10 ⁻³	0,11	4,60·10 ⁻⁹	6,80·10 ⁻⁴	0,93	17,56	3,94·10 ⁻⁵
1173	16,27	49,51	16,44	5,73·10 ⁻³	0,18	1,05·10 ⁻¹⁰	5,62·10 ⁻⁴	0,53	17,06	1,92·10 ⁻⁶

точное образование ацетальдегида и ацетона (реакции (V) — (VII)), равновесный выход пропилена практически равен теоретическому (75 %) при температурах выше 373 К. Относительно низкий выход пропилена в первом случае частично компенсируется тем, что побочно образуются другие ценные олефины — этилен и бутилен (суммарный выход олефинов 100 %). Во втором случае кроме пропилена образуется другой полезный продукт — водород с равновесным выходом 1,5 моль H₂ на 1 моль этанола.

Литература

- Hayashi F., Tanaka M., Lin D., Iwamoto M. // J. Catal. — 2014. — **316**. — P. 112—120.
- Posada J. A. Patel A. D., Roes A. // Biores. Technol. — 2013. — **135**. — P. 490—499.
- Iwamoto M. // Catal. Today. — 2015. — **242**. — P. 243—248.
- Iwamoto M., Kosugi Y. // J. Phys. Chem. C. — 2007. — **111**, N 1. — P. 13—15.
- Ikeda K., Kawamura Y., Yamamoto T., Iwamoto M. // Catal. Commun. — 2009. — **9**. — P. 106—110.
- Iwamoto M., Kasai K., Haishi T. // Chem. Sus. Chem. — 2011. — **4**. — P. 1055—1058.
- Kato Y., Nishioka Y., Wada T. et al. // Int. J. Modern Phys. B. — 2010. — **24**, N 15/16. — P. 3253—3256.
- Iwamoto M. // Molecules. — 2011. — **16**. — P. 7844—7863. doi:10.3390/molecules16097844.
- Sugiyama S., Kato Y., Wada T. // Top. Catal. — 2010. — **53**. — P. 550—554.
- Iwamoto M., Mizuno S., Tanaka M. // Chem. Eur. J. — 2013. — **19**. — P. 7214—7220.
- Lehmann T., Seidel-Morgenstern A. // Chem. Eur. J. — 2014. — **242**. — P. 422—432.
- Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. — М. : Мир, 1971.
- Пятницький Ю. І., Стрижак П. Є. Розрахунки рівноваг і моделювання кінетики гетерогенно-каталітичних реакцій. — Київ : Видавець Вадим Карпенко, 2011.
- Пятницький Ю. І., Стрижак П. Є., Лунев Н. К. // Теорет. и эксперим. химия. — 2009. — **45**, № 5. — С. 312—316. — [Theor. Exp. Chem. — 209. — **45**, N 5. — P. 325—330 (Engl. Transl.)].
- Nishiguchi T., Matsumoto T., Kanai H. et al. // Appl. Catal. A. — 2005. — **279**. — P. 273—277.
- Долгих Л. Ю., Столярчук И. Л., Старая Л. А. и др. // Теорет. и эксперим. химия. — 2014. — **50**, № 4. — С. 244—247. — [Theor. Exp. Chem. — 2014. — **50**, N 4. — P. 245—249 (Engl. Transl.)].

Поступила в редакцию 30 мая 2016 г.

В окончательном варианте 6 июня 2016 г.

Вплив температури на рівноважний вихід пропилену в процесах каталітичного перетворення етанолу

Л. М. Сенчило, Л. Ю. Долгих, Ю. І. Пятницький, П. Є. Стрижак

Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: yuryat@gmail.com

Теоретично розглянуто ефективність одержання пропилену з етанолу за двома можливими реакційними шляхами. У першому, який включає дегідратацію етанолу в етилен, його олігомеризацію в бутилен і метатезис етилену і бутилену в пропилен, максимальний рівноважний вихід пропилену 50—60 % (в залежності від складу ізомерів бутилену) досягається при температурі ~773 К. У другому шляху, який складається з реакцій дегідрування етанолу в ацетальдегід, перетворення ацетальдегіду в ацетон і гідрування ацетону в пропилен, рівноважний вихід пропилену ~75 % досягається при температурах вище 373 К.

Ключові слова: етанол, пропилен, рівноважний вихід, олефіни C₂—C₄, метатезис, ацетон.

Influence of Temperature on Equilibrium Yield of Propylene in the Processes of Catalytic Conversion of Ethanol

L. M. Senchilo, L. Yu. Dolgykh, Y. I. Pyatnitsky, P. E. Strizhak

L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
Prosp. Nauky, 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: yupyat@gmail.com

A thermodynamic analysis of the main catalytic processes of propylene production from ethanol has been carried out. One process includes ethanol dehydration to ethylene, its oligomerization to butylene and metathesis of ethylene and butylene to propylene. Maximal equilibrium propylene yield for this process is achieved at the temperature of ~773 K and is in the range of 50% to 60% (in dependence on composition of butylenes isomers). Another process is composed of the reactions of ethanol dehydrogenation to acetaldehyde, acetaldehyde transformation to acetone and acetone hydrogenation to propylene. The equilibrium propylene yield for this process is equal to ~75% at the temperatures higher 373 K.

Key words: ethanol, propylene, equilibrium yield, C₂-C₄ olefines, metathesis, acetone.