

УДК 544.47:544.344

## Каталитический двухстадийный процесс получения пропилена из биоэтанола

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

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

*На основании анализа и термодинамических расчетов реакционных путей каталитического превращения этанола предложен двухстадийный процесс получения пропилена из биоэтанола и катализаторы для его осуществления. Катализатор первой стадии предназначен для конверсии этанола в ацетон, второй стадии — для превращения ацетона в пропилен, что обеспечивает возможность достижения высокой селективности по целевому продукту.*

**Ключевые слова:** этанол, пропилен, ацетон, двухстадийный процесс.

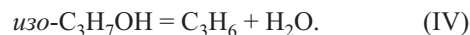
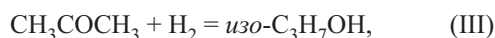
Пропилен служит важным сырьем для производства полипропиленовых пластиков, акрилонитрила, оксида пропилена и многих других ценных продуктов, в связи с чем рыночный спрос на него постоянно растет [1]. В современной промышленности пропилен получают пиролизом и каталитическим крекингом углеводородных фракций нефти. В настоящее время ведется поиск альтернативных способов получения пропилена, в частности из биоэтанола, являющегося возобновляемым сырьем. Получение пропилена из биоэтанола оправдано с экономической и экологической точки зрения согласно анализу, выполненному в работе [2].

В литературе рассматриваются два пути превращения этанола в пропилен [3]. Первый из них включает превращение этанола в этилен, олигомеризацию этилена в бутилен и реакцию метатезиса между этиленом и бутиленом с образованием пропилена. Второй путь состоит из реакций дегидрирования этанола в ацетальдегид, паровой конверсии ацетальдегида в ацетон, превращения ацетона в изопропанол и дегидратации изопропанола в пропилен. Как показал термодинамический анализ [4], этот путь позволяет получить более высокий выход пропилена по сравнению с первым путем. Поэтому в настоящей работе рассмотрены особенности применения катализаторов для второго пути с целью выяснения принципиальной возможности повышения селективности превращения этанола в пропилен.

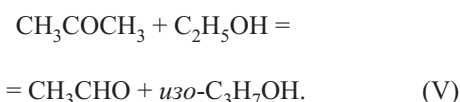
Для прямого превращения этанола в пропилен предложены катализаторы  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  [3, 5—7]. Общий реакционный путь на этих катализаторах включает реакции дегидрирования этанола в ацетальдегид и превращение ацетальдегида в ацетон:



Согласно [3] на катализаторе  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$  ацетон гидрируется в изопропанол с последующей дегидратацией его в пропилен:



Для катализатора  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  предполагается, что ацетон восстанавливается не водородом, а этанолом по реакции Меервейна — Понндорфа — Верлея (МПВ):



Катализатор  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$  представляет собой оксид индия, в котором часть ионов  $\text{In}^{3+}$  замещена ионами  $\text{Sc}^{3+}$ . На катализаторе, содержащем 3 % ат. Sc, при 773 К, 30 % об.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 30 % об.  $\text{H}_2\text{O}$  и

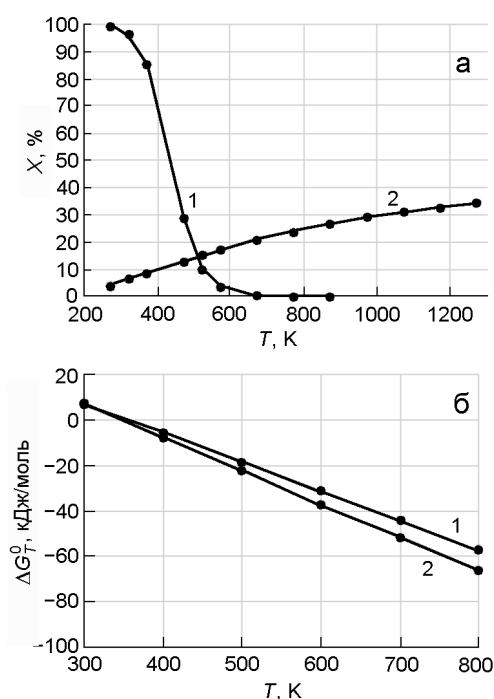


Рис. 1. *a* — Температурные зависимости равновесных значений степени превращения ацетона в реакциях (III) (1) и (V) (2) для стехиометрических смесей при 1 атм; *б* — изменения стандартных энергий Гиббса в реакциях дегидратации этанола (VI) (1) и изопропанола (IV) (2).

конверсии этанола 100 % выход пропилена составил 34 % при выходе этилена 11 %, а также изобутилена 19 % [6].

На катализаторе  $Y_2O_3-CeO_2$  (твёрдый раствор оксидных компонентов) достигается выход пропилена 30 % при 703 К, 30 % об.  $C_2H_5OH$  и 30 % об.  $H_2O$  в исходной реакционной смеси [3, 5]. Степень превращения этанола составляет 100 %. Низкий выход пропилена связан в первую очередь со значительным превращением этанола в этилен (выход этилена составил 37 %, т. е. превышал выход пропилена).

Выход пропилена 44 % при конверсии этанола 98 % (723 К, этанол :  $H_2O$  :  $N_2 = 1 : 1 : 1$ ) достигнут на катализаторе  $Y_2O_3-ZrO_2$ , в котором иттрий внедрен в решетку  $ZrO_2$  [7]; основной побочный продукт — этилен (выход 31 %).

На всех упомянутых катализаторах пропилен образуется по реакции дегидратации изопропанола (IV) [3, 5—7], который образуется по реакциям гидрирования ацетона (III) либо по реакции МПВ (V). На рис. 1, *a* представлены зависимости равновесных степеней превращения ацетона в этих реакциях от температуры. Расчеты степеней превращения выполнены по уравнениям, полученным с использованием

термодинамических параметров, приведенных в работе [8] для температур 500, 700 и 900 К (вывод уравнений подробно описан в работе [9]):

$$\ln K_{III} = \frac{6183,4}{T} - 2,3383 \ln T +$$

$$+ 2,4079 \cdot 10^{-3}T - 3,7951 \cdot 10^{-7}T^2 + 0,2324,$$

$$\ln K_V = -\frac{1219,7}{T} + 1,3115 \ln T -$$

$$- 6,6677 \cdot 10^{-4}T + 7,3386 \cdot 10^{-8}T^2 - 8,9716.$$

Как видно из рис. 1, *a*, равновесие в реакции (III) сильно смещено в сторону исходных веществ выше 573 К, для реакции (V) смещение в сторону реагентов существенно во всей области температур. Это означает, что катализаторы должны обладать высокой дегидратирующей активностью для того, чтобы быстро превращать изопропанол в пропилен по реакции (IV). Другими словами, скорость реакции (IV) должна значительно превышать скорость обратной реакции (III) или (V).

Однако высокая дегидратирующая способность катализаторов приводит к тому, что дегидратируется также этанол в нежелательный продукт — этилен:



Изменения стандартных энергий Гиббса в реакциях дегидратации изопропанола (IV) и этанола (VI), рассчитанные по данным [8], достаточно близки (рис. 1, *б*). Отметим также, что энергии активации реакций образования олефинов при десорбции спиртов  $C_2-C_5$  с поверхности  $\gamma-Al_2O_3$  различаются не более чем на 6 кДж/моль [10]. Термодинамические и кинетические данные свидетельствуют о том, что довольно трудно сильно замедлить нежелательную реакцию дегидратации этанола при одновременном протекании однотипной реакции дегидратации изопропанола.

Исключить реакцию превращения этанола в этилен можно путем реализации процесса в проточном реакторе с двумя последовательно расположенными слоями катализаторов (или в двух последовательных проточных реакторах), как это схематически показано на рис. 2.

В лобовом слое (первом реакторе) размещается катализатор превращения этанола в ацетон по суммарной реакции 2(I) + (II):



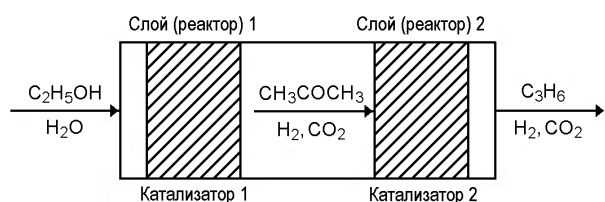
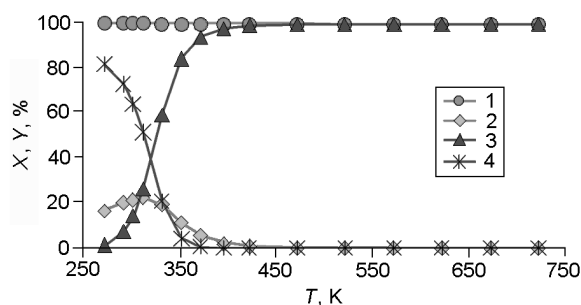


Рис. 2. Вероятная схема двухступенчатого процесса.


 Рис. 3. Температурные зависимости равновесных значений степени превращения ацетона  $X$  (1) и выхода продуктов  $Y$  для реакций (III) (2), (IV) (3) и (VIII) (4) при 1 атм и составе исходной смеси  $\text{CH}_3\text{COCH}_3 : \text{H}_2 : \text{CO}_2 = 1 : 4 : 1$ .

Во втором слое (реакторе) размещается бифункциональный катализатор превращения ацетона в пропилен по реакциям (III) и (IV).

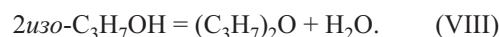
Перспективным катализатором для первого слоя представляется оксид  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Согласно [11—13] на таком катализаторе при 673 К достигнута селективность по ацетону (на углеродной основе) около 71 %, что близко к теоретической 75 % для реакции (VII); другие продукты —  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ .

Во втором слое целесообразно использовать бифункциональный катализатор, один компонент которого катализирует реакцию гидрирования ацетона (III), другой — реакцию дегидратации изопропанола (IV). Гидрирующим компонентом может быть медь, известная как эффективный катализатор мягкого гидрирования карбонильных соединений, в частности гидрирования ацетона в изопропанол [14, 15], а дегидратирующим компонентом — оксид  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — эффективный катализатор дегидратации спиртов, в том числе дегидратации изопропанола в пропилен [16].

При полном превращении этанола в первом слое он не будет контактировать с дегидратирующим катализатором, находящимся во втором слое, и, таким образом, нежелательная реакция (VI) будет исключена.

Для реакции (VII) в первом слое при теоретическом выходе ацетона 75 % мольное соотношение

продуктов  $\text{CH}_3\text{COCH}_3 : \text{H}_2 : \text{CO}_2 = 1 : 4 : 1$ . Для такого соотношения в исходной реакционной смеси, поступающей на второй катализатор, на рис. 3 приведены рассчитанные нами температурные зависимости равновесных величин конверсии ацетона и выхода продуктов превращения ацетона. Расчеты проведены с учетом реакции образования диизопропилового эфира (ДИПЭ) при дегидратации изопропанола на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  согласно [16]:



Зависимости констант равновесия соответствующих реакций от температуры получены с использованием следующих уравнений:

$$\ln K_{\text{IV}} = -\frac{5868,0}{T} + 2,0915 \ln T -$$

$$-3,3842 \cdot 10^{-3}T + 5,7661 \cdot 10^{-7}T^2 + 5,5744,$$

$$\ln K_{\text{VIII}} = \frac{1960,8}{T} + 1,2832 \ln T -$$

$$-1,8997 \cdot 10^{-3}T + 3,7742 \cdot 10^{-7}T^2 - 12,1012.$$

Из рис. 3 видно, что в температурном диапазоне 273—723 К равновесные величины конверсии ацетона практически равны 100 %. При повышении температуры от 273 до 423 К выход пропиленов возрастает от 1,3 до 98,9 %, выход диизопропилового эфира снижается от 81,8 до 0,07 %, выход изопропанола изменяется (проходя через максимум) от 17,0 до 0,8 %. Выше 423 К при равновесии практически единственным продуктом является пропилен с равновесным выходом 100 %, т. е. превращение ацетона в пропилен может быть описано реакцией



Этот факт следует учитывать при оптимизации температурного режима во втором слое катализатора.

В настоящей работе проведены предварительные эксперименты по подбору активных компонентов бифункционального катализатора второго слоя. Исследование каталитических свойств проводили по методике [11—13] в диапазоне температур 473—673 К.

Для реакции дегидратации изопропанола в пропилен (IV) использовали коммерческий образец  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (марка «ч.», зернение 1—2 мм, удельная поверхность 244  $\text{m}^2/\text{г}$ , объем пор 0,65  $\text{cm}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ ), предварительно прогретый в токе азота при 723 К в

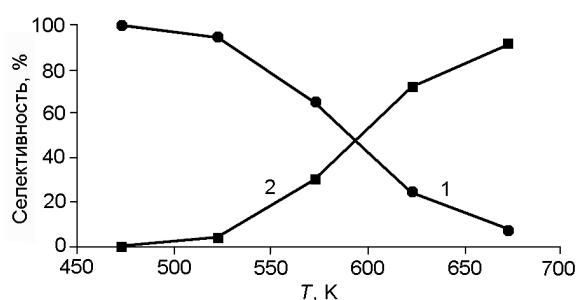


Рис. 4. Температурные зависимости селективностей по изoproпанолу (1) и пропилену (2) при превращении ацетона на катализаторе Cu (5 % мас.)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 1 атм и исходном составе реакционной смеси (% об.) 8,9 ацетон, 34,1 H<sub>2</sub>, 57,0 N<sub>2</sub>.

течение 2 ч. После подачи реакционной смеси на свежий образец катализатора при 673 К в первые моменты времени кроме пропилена наблюдалось образование также CO<sub>2</sub> и C<sub>1</sub>—C<sub>2</sub>-углеводородов, количество которых резко уменьшалось при выходе катализатора на стационарный режим. В то же время наблюдали изменение цвета образца катализатора от белого исходного до черного после катализа. Это может свидетельствовать о частичном зауглероживании  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в процессе дегидратации изoproпанола при 673 К. В стационарных условиях на данном катализаторе конверсия изoproпанола (23 % об. в азоте) практически равна 100 % при селективности по пропилену 100 % в диапазоне температур 523—673 К при скорости подачи изoproпанола, равной 0,06 моль·ч<sup>-1</sup>·г<sup>-1</sup><sub>кат.</sub>.

Реакцию (IX), включающую реакции (III) и (IV), исследовали на бифункциональном катализаторе Cu (5 % мас.)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при исходном составе реакционной смеси (% об.): 8,9 ацетон, 34,1 H<sub>2</sub>, 57,0 N<sub>2</sub> (соотношение CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> : H<sub>2</sub> близко к 1 : 4). Катализатор готовили методом пропитки по влагоемкости из водного раствора Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O с последующей прокалкой на воздухе при 573 К в течение 6 ч, восстановлением при 523 К в потоке азото-водородной смеси (20 % об. H<sub>2</sub>, 50 мл/мин в течение 3 ч и 50 % об. H<sub>2</sub>, 50 мл/мин в течение 2 ч) и тренировкой при 723 К в течение 2 ч (20 % H<sub>2</sub>—N<sub>2</sub>, 50 мл/мин). Перед опытами образец катализатора довосстанавливали водородом при 523 К в течение 1 ч (50 % H<sub>2</sub>—N<sub>2</sub>, 50 мл/мин).

На рис. 4 показаны температурные зависимости селективности по основным продуктам превращения ацетона; при температурах 473—523 К в продуктах реакции преобладает изoproпанол, при 623—673 К — пропилен. Высокая селективность по изoproпанолу при более низких температурах,

превышающая равновесную величину селективности для процесса (IX), состоящего из реакций (III) и (IV), может быть связана с недостаточно высокой активностью дегидратирующего компонента катализатора  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Хотя дегидратация изoproпилового спирта на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> протекает с образованием побочных C<sub>1</sub>—C<sub>2</sub>-продуктов и углерода, в процессе конверсии ацетона в пропилен на катализаторе Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> образование продуктов крекинга не наблюдалось. Можно предположить, что медь частично блокирует активные центры Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в катализаторе Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в том числе и ускоряющие побочные процессы.

В заключение отметим, что существенным ограничением известных способов каталитического превращения этанола в пропилен является невысокая селективность вследствие повышенного образования этилена. Для устранения этого недостатка в настоящей работе предлагается использовать два последовательно расположенных катализатора, первый из которых должен обладать минимальной дегидратирующей активностью в условиях осуществления процесса превращения этанола в пропилен. Исходя из такого подхода, рассмотрены возможные катализаторы для эффективного осуществления процесса по предложенной схеме. Оптимизация состава катализаторов превращения этанола в пропилен будет предметом наших дальнейших исследований.

## Литература

1. Hayashi F., Tanaka M., Lin D., Iwamoto M. // J. Catal. — 2014. — **316**. — P. 112—120.
2. Posada J. A. Patel A. D., Roes A. // Biores. Technol. — 2013. — **135**. — P. 490—499.
3. Iwamoto M. // Catal. Today. — 2015. — **242**. — P. 243—248.
4. Сенчило Л. Н., Долгих Л. Ю., Пятницкий Ю. И., Стрижак П. Е. // Теорет. и эксперим. химия. — 2016. — **52**, № 3. — С. 175—182. — [Theor. Exp. Chem. — 2016. — **52**, N 3. — P. 175—183 (Engl. Transl.)].
5. Iwamoto M., Mizuno S., Tanaka M. // Chem. Eur. J. — 2013. — **19**. — P. 7214—7220.
6. Mizuno S., Kurosawa M., Tanaka M., Iwamoto M. // Chem. Lett. — 2012. — **41**. — P. 892—894.
7. Xia W., Wang F., Mu X. et al. // Catal. Commun. — 2017. — **90**. — P. 10—13.
8. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. — М. : Мир, 1971.
9. Pyatnytsky Y. I., Strizhak P. E. Calculating equilibrium and simulating kinetics of heterogeneous catalytic reactions, 2018, <https://www.free-ebooks.net/ebook/Calculating-Equilibrium-and-Simulating-Kinetics-of-Heterogeneous-Catalytic-Reactions>.

10. Clayborne P. A., Nelson T. C., DeVore T. C. // Appl. Catal. A. — 2004. — **257**. — P. 225—233.
11. Dolgikh L. Yu., Stolyarchuk I. L., Staraya L. A. et al. // Adsorp. Sci. and Technol. — 2015. — **33**, N 6—8. — P. 715—721.
12. 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.)].
13. Dolgikh L. Yu., Pyatnitsky Y. I., Strizhak P. E. // Bioethanol and beyond. Advanced in production process and future directions / Ed. M. Brienzo. — New York : Nova Sci. publ., 2018. — P. 381—427.
14. Yurieva T. M. // Catal. Today. — 1999. — **51**. — P. 457—467.
15. Cunningham J., McNamara D., Fierro J. L. G., O'Brien S. // Appl. Catal. — 1987. — **35**. — P. 381—389.
16. Larmier K., Chizallet C., Cadran N. et al. // ACS Catal. — 2015. — **5**. — P. 4423—4437.

Поступила в редакцию 26 января 2019 г.

В окончательном варианте 6 февраля 2019 г.

## Каталітичний двостадійний процес одержання пропілену з біоетанолу

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

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

*На підставі аналізу і термодинамічних розрахунків реакційних шляхів каталітичного перетворення етанолу запропоновано двостадійний процес одержання пропілену з біоетанолу і каталізатори для його здійснення. Каталізатор першої стадії призначено для конверсії етанолу в ацетон, другої стадії — для перетворення ацетону в пропілен, що забезпечує можливість одержання високої селективності за цільовим продуктом.*

**Ключові слова:** етанол, пропілен, ацетон, двостадійний процес.

## Catalytic Two-Step Process for the Production of Propylene from Bioethanol

Y. I. Pyatnitsky, L. Yu. Dolgikh, L. M. Senchilo, L. A. Staraya, P. E. Strizhak

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

*Basing on analysis and thermodynamic calculations of the reaction pathways of the catalytic conversion of ethanol, it is proposed the two-step process for the production of propylene from bioethanol and catalysts for its implementation. The catalyst of the first step is intended for the conversion of ethanol to acetone, the catalyst of the second step is applied for acetone conversion to propylene, which ensures the possibility of achieving high selectivity for the target product.*

**Key words:** ethanol, propylene, acetone, two-step process.