

УДК 544.47 : 661

*Е. Г. ЕРГАЗИЕВА², К. ДОСУМОВ¹, Д. Х. ЧУРИНА¹,
С. ТАЙРАБЕКОВА³, К. КАЛИХАНОВ³*

КОНВЕРСИЯ БИОЭТАНОЛА НА ЦЕОЛИТАХ

¹Центр физико-химических методов исследования и анализа, Алматы, Казахстан,

²Институт проблем горения, Алматы, Казахстан,

³Казахский Национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан.

E-mail: samal_tayrabekova@mail.ru

Аннотация. Исследованы цеолиты в конверсии био-этанола. Показано, что преобладающее направление реакции зависит как от состава исходного сырья, так и от состава реакционной смеси. Определено, что при конверсии биоэтанола на цеолитах 3A, 4A, 5A и 13 X образуются продукты крекинга, риформинга, дегидратации биоэтанола, а также олигомеризации этилена.

Ключевые слова: биоэтанол, цеолиты, ароматические углеводороды, этилен.

Неуклонный рост цен на нефтяное сырье во всем мире, наблюдающийся за последние несколько лет, приводят к росту цен на основные продукты нефтепереработки. В настоящее время ведется активный поиск нового базового сырья, которое может заменить нефть как в производстве топлива, так и в химической промышленности [1-3]. Обычно в качестве альтернативы рассматривают природный газ или уголь, однако они, как и нефть, относятся к невозобновляемым источникам энергии. Кроме того, существует экологическая проблема - загрязнение атмосферы диоксидом углерода, поскольку

любое органическое вещество превращается в CO_2 при сжигании, а это приводит к росту его содержания в атмосфере.

Одним из возможных заменителей нефти является биоэтанол, полученный переработкой биомассы [4-6]. Этот путь часто рассматривается как наиболее реальный способ снижения выбросов CO_2 в атмосферу. Использование биоэтанола в топливных целях во многом ограничено, главным образом, из-за его высокой гигроскопичности и возможности вымерзания растворенной воды при понижении температуры в холодных районах. В северных странах этанол смешивают с горючим и используют в качестве присадки к бензинам (5-15%). В настоящий момент перспективным считается дальнейшая переработка этанола в органические вещества и их смеси, обладающие более высокими топливными характеристиками, такими, как удельная энергоемкость, низкая коррозионная активность, давление насыщенных паров и т.д. Таким образом, повышается степень соответствия произведенного биотоплива реальным маркам нефтяного топлива и, как следствие, его конкурентоспособность на мировых рынках. Большинство проектов по переработке этанола еще не имеют промышленной реализации, однако исследования в этом направлении ведутся как с целью получения полупродуктов нефтяного синтеза, так и для производства чистого топлива [7-12].

На сегодняшний день разработка технологии превращения биоэтанола в нашей Республике имеет значение в национальном масштабе, так как Казахстан – девятое государство в мире по площади территории, располагает огромными земельными угодьями и мировое сообщество проявляет интерес к Казахстану не только как к нефтяной державе, а стране с богатыми земельными ресурсами, где можно производить возобновляемые источники энергии [13-16].

Превращение биоэтанола в олефины и ароматические соединения представляет экономическую и промышленную заинтересованность, так как биоэтанол является доступным, недорогим, экологически чистым и возобновляемым исходным сырьем. Известно, что при пропускании этанола через катализаторы образуется ряд ароматических и алифатических углеводородов различного строения. Этот процесс, по аналогии с процессом конверсии метанола MTG (methanol to gasoline), известен под названием ETG (ethanol to gasoline). Промышленной реализации процесса, как и пилотных установок, в настоящий момент не существует, несмотря на социальный спрос и экономическую выгоду. Имеются экспериментальные результаты, полученные в лабораторных условиях.

В данной работе мы попытались оценить возможность получения этилена и ароматических углеводородов из биоэтанола. В качестве исходного сырья был выбран биоэтанол разного состава, биоэтанол 1 имеет следующий состав - 95 % этиловый спирт, 5% вода; в состав биоэтанола 2 входят этиловый спирт (92 %), трет-бутилкарбинол (5,6 %), циклогексан (0,64 %), ацеталь (0,61%), изопропиловый спирт (0,47 %), толуол (0,39 %). В качестве катализаторов процесса были изучены цеолиты - 3A, 4A, 5A и 13 X.

Экспериментальная часть

Исследование каталитической активности цеолитов в процессе конверсии биоэтанола проводили на автоматизированной каталитической установке (рисунок 1). Установка включает в себя следующие блоки: блок – регулятор расхода газов, жидкостной насос, реактор, испаритель, коммутатор, сепаратор и блок управления. В установке используются массовые тепловые регуляторы расхода газов, на которые из баллонов подаются исходные газы под давлением 5,5 МПа. Выходы регуляторов соединены друг с другом и имеют общий выход, по которому газ или смесь газов подается на вход испарителя. В установке используется насос высокого давления. Из выхода насоса жидкость поступает на испаритель. Управление насосом осуществляется путем программного обеспечения. Реактор изготовлен из нержавеющей стали и размещается вертикально. Поступающий от испарителя поток подается снизу, проходит между внешней трубой реактора и контейнером с катализатором, затем проходит через слой катализатора и выходит также вниз. Внутри реактора размещается контейнер с катализатором, в котором после слоя катализатора расположен фильтр из нержавеющей стали. Из выхода реактора поток парогазовой смеси направляется на сепаратор, при этом часть потока через дозирующий вентиль, кран и обогреваемую линию может подаваться на хроматограф для анализа.

Продукты реакции идентифицировали на приборе "ХРОМОС GX-1000" с использованием метода абсолютной калибровки и детекторов по теплопроводности. Разделение компонентов проводили на трех колонках (длина 2 м, внутренний диаметр 3 мм) заполненных цеолитом NaX (2 колонки) и поропак-Т, газы носители - гелий и аргон.



Рисунок 1 - Проточная каталитическая установка под высоким давлением (ПКУ -2ВД)

Результаты и обсуждение

Исследование влияния природы носителя на выход продуктов реакции проводилось как в потоке инертного газа, так и без него. В качестве инертного газа был выбран аргон (Ar). На рисунке 2 представлены данные по влиянию природы носителя и аргона в реакционной смеси при температуре реакции 350 °С, из которого видно, что при конверсии биоэтанола 1 в потоке инертного газа на цеолите 3А образуется около 12 об.% водорода, а также незначительное количество оксида углерода и этилена. Подобные результаты характерны и для других цеолитов. При конверсии биоэтанола 1 без добавления инертного газа в реакционную смесь увеличиваются выходы продуктов. На цеолите 3А образуется синтез-газ с соотношением $H_2:CO=1:1,2$, а также этилен с концентрацией 18,3 об.%. На цеолите 4А процесс идет преимущественно в сторону образования водорода, при этом его концентрация достигает значения 33 об.%. Наибольший выход этилена (54 об.%) наблюдается на цеолите 5А. На цеолите 13Х образуется значительное количество оксида углерода (36 об.%), также в продуктах реакции обнаружены H_2 (5,4 об.%) и этилен (18,6 об.%). Следует отметить, что при конверсии биоэтанола 1 на данных цеолитах жидкие углеводороды не образуются.

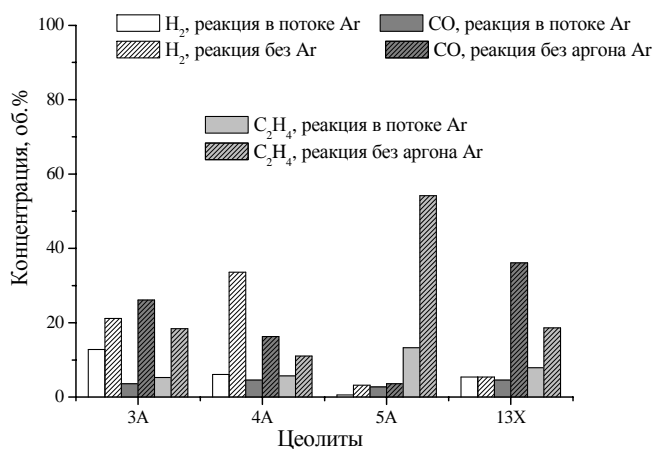


Рисунок 2 – Влияние природы носителей и аргона на выход продуктов конверсии биоэтанола 1

При применении в качестве исходного сырья биоэтанола 2 особых изменений в составе газообразных продуктов не наблюдается (рисунок 3). Также активным по выходу этилена является носитель 5А, концентрация этилена в продуктах реакции достигает 42 об.%. На носителе 4А образуется синтез-газ с соотношением $H_2:CO=1,5:1,0$; концентрация водорода составляет 28 об.%, CO - 18 об. %.

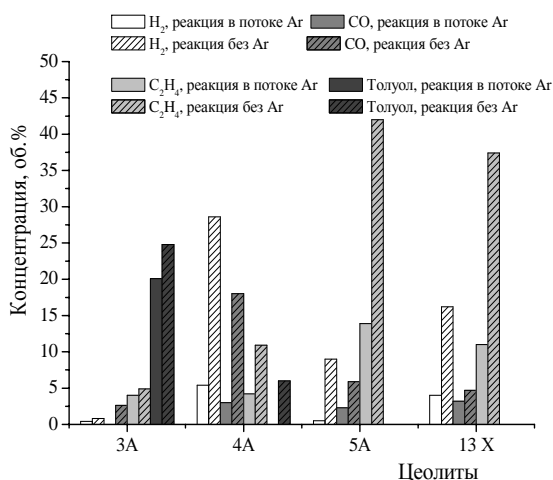


Рисунок 3 – Влияние природы носителей и аргона на выходы продуктов конверсии биоэтанола 2

При конверсии биоэтанола 2 на цеолите 3A в жидких продуктах реакции обнаружен толуол. Исследование конверсии биоэтанола 2 в потоке инертного газа показало образование около 20 об.% толуола, проведение реакции без добавления аргона в реакционную смесь приводит к увеличению концентрации толуола до 24 об.%. Кроме толуола в продуктах реакции в следовых количествах присутствует бензол. Около 5 об.% толуола образуется на цеолите 4A. На остальных цеолитах (5A и 13X) жидкие углеводороды не обнаружены.

В газообразных продуктах конверсии биоэтанола 1 и биоэтанола 2 на всех цеолитах присутствуют метан и диоксид углерода. Концентрация метана увеличивается при использовании в качестве исходного сырья 95 % этилового спирта и также при отсутствии в реакционной смеси инертного газа.

Согласно полученным результатам можно предположить, что на исследованных цеолитах проходит одновременно несколько реакций, а именно: дегидратация, крекинг, риформинг этилового спирта, а также олигомеризация этилена (рисунок 4).

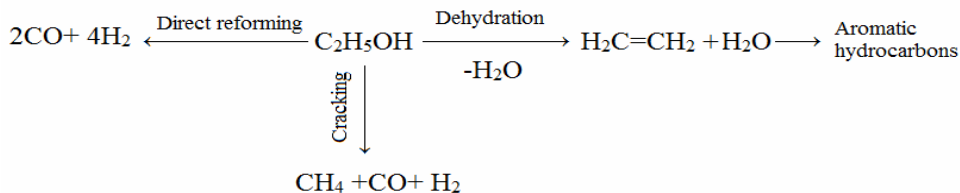


Рисунок 4 – Схема превращения биоэтанола на цеолитах

Таким образом, исследование конверсии биоэтанола 1 и 2 на цеолитах позволило идентифицировать продукты различных реакций: дегидратации спирта - этилен, крекинга - метан, риформинга - оксид углерода и водород, а

также ароматические углеводороды – толуол и бензол, которые являются последующими продуктами олигомеризации этилена. Образование толуола при конверсии биоэтанола 2 также может зависеть от наличия в составе спирта добавок трет-бутилкарбинола, циклогексана и др. Объяснение этого явления будет предметом исследования наших последующих работ.

Литература

- [1] Dolgikh L. Yu., Pyatnitskii Yu. I., Reshetnikov S. I., Deinega I. V. Effect of crystalline modification of the support on the reduction and catalytic in the steam reforming of bioethanol // *Theoretical and Experimental Chemistry*. – 2011. – Vol. 47. – P. 324-330.
- [2] Kunz M. Bioethanol: Experiences from running plants, optimization and prospects // *Biocatalysis and Biotransformation*. – 2008. - Vol. 26. - P. 128-132.
- [3] Siwale L., Kolesnikov A., Kristof L. Combustion and emission characteristics of n-butanol. Diesel fuel blend in a turbo-charged compression ignition engine // *Fuel*. – 2013. - Vol. 107. - P. 409-418.
- [4] Tretyakov V.F., Lermontov A.S., Makarfi Yu. I., Yakimova M. S. Synthesis of motor fuels from bioethanol // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. – 2008. - Vol. 44, № 6. - P. 409-414.
- [5] Bukhanko N., Samikannu A., Larsson W. Continuous gas-phase synthesis of 1-ethyl chloride from ethyl alcohol and hydrochloric acid over Al₂O₃-based catalysts: The "Green" route" // *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. – 2013. - Vol. 1, № 8. - P. 883-893.
- [6] Kapdan I.K., Kargi F. Bio-hydrogen production from waste materials // *Enzyme Microb. Technol.* – 2006. - V. 38. - P. 569 - 582.
- [7] Ghenciu A.F. Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell systems // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* – 2002. - Vol. 6. - P. 389 – 399.
- [8] Laosiripojana N., Assabumrungrat S.J. Catalytic steam reforming of methane, methanol, and ethanol over Ni/YSZ: The possible use of these fuels in internal reforming SOFC // *Power Sources*. – 2007. - Vol. 163. - P. 943 – 951.
- [9] Vasant R., Choudhary, Kartick C., Mondal. CO₂ reforming of methane combined with steam reforming or partial oxidation of methane to syngas over NdCoO₃ perovskite-type mixed metal-oxide catalyst // *Applied Energy*. – 2006. – Vol. 83. - P. 1024 – 1032.
- [10] Schüdel T.B., Duisberg M., Deutschmann O. Steam reforming of methane, ethane, propane, butane, and natural gas over a rhodium-based catalyst // *Catalysis Today*. – 2009. - Vol. 142. – P. 42 – 51.
- [11] Parizotto N.V., Rocha K.O., Damyanova S., Passos F.B., Zanchet D., Marques C.M.P., Bueno J.M.C. Alumina-supported Ni catalysts modified with silver for the steam reforming of methane: Effect of Ag on the control of coke formation // *Applied Catalysis. A: Gen.* – 2007. – Vol. 330. - P. 12 – 22.
- [12] http://www.biotoplovo.ru/html/news-bioethanol_1.html
- [13] Caravaca A., De Lucas-Consuegra A., Calcerrada A.B., Lobato J., Valverde J.L., Dorado F. From biomass to pure hydrogen: electrochemical reforming of bio-ethanol in a PEM electrolyser // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2013. - Vol. 134-135. - P. 302-309.
- [14] Kanaparthi R., Mei Hui L., Yi-Fan H., Borgna A. Structure and reactivity of ethanol dehydration // *Catalysis Communications*. – 2009. - Vol. 10, № 5. - P. 567-571.
- [15] Yeletsky P., Larichev Yu., Iost K., Lebedeva M., Yakovlev V.A., Parmon V., Yazykov N. Development of progress of high- ash biomass conversion into carbonaceous catalyst supports. Adsorbents and materials for super capacitors // *XX Intern. Conf. on Chemical Reactors CHEMREACTOR-20, Luxemburg, December 3-7, 2012*.
- [16] Westa M.R., Kunkesa L.E., Dante A. Catalytic conversion of biomass-derived hydrocarbon intermediates // *Catalysis Today*. – 2009. - Vol. 147, № 2. - P. 115-125.

Резюме

Е. Г. Ергазиева, К. Досымов, Д. Х. Чурина, С. Тайрабекова, Қ. Қалиханов

ЦЕОЛИТТЕРДЕГІ БИОЭТАНОЛДЫҢ КОНВЕРСИЯСЫ

Биоэтанол конверсиясындағы цеолиттер зерттелді. Реакцияның басымдылық бағыты бастапқы шикізат құрамына, сонымен қатар реакциялық қоспа құрамына тәуелді екені көрсетілген. 3A, 4A, 5A және 13X цеолиттерінде биоэтанолдың конверсиясы кезінде крекинг, риформинг, биоэтанолдың сусыздану және этиленнің олигомерлену өнімдері түзілетіні анықталды.

Тірек сөздер: биоэтанол, цеолиттер, ароматтық көмірсутектер, этилен.

Summary

G. Y. Yergazyieva, K. Dossumov, D. H. Churina, S. Tayrabekova, K. Kalihanov

CONVERSION OF BIOETHANOL OVER ZEOLITES

Zeolites are investigated in the conversion of bio-ethanol. It is shown that the prevailing direction of the reaction depends on the feedstock composition and the composition of the reaction mixture. It is determined that conversion of bioethanol over the zeolites 3A, 4A, 5A, and X 13 leads to the formation of products of the following reactions: cracking, reforming, ethanol dehydration and oligomerization of ethylene.

Key words: bioethanol, zeolites, aromatic hydrocarbons, ethylene.