

В.Ф. Третьяков
М.С. Якимова,
***Т.Н. Мастюнина,**
***Т.Н.Бурдейная,**

*** Институт нефтехимического
синтеза им. А.В.Топчиева РАН**

БИОЭТАНОЛ – АЛЬТЕРНАТИВНЫЙ ИСТОЧНИК ПОЛУЧЕНИЯ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ И ХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ

УДК 547.262

Каталитическая конверсия биоэтанола – новый путь получения органического сырья и компонентов моторных топлив из альтернативных нефти источников. Варьированием состава катализаторов и условий проведения процесса могут быть синтезированы углеводороды различных классов от олефинов до ароматических.

Неуклонный рост цен на нефтяное сырье во всем мире, наблюдающийся в последние несколько лет, приводит к удорожанию и основных продуктов нефтепереработки. В настоящее время ведется активный поиск новых видов сырья, которое в ближайшее время может заменить нефть, как в производстве топлива, так и в химической промышленности. Обычно в качестве альтернативы нефти рассматривают природный газ или уголь, однако они, также как и нефть, относятся к невозобновляемым источникам энергии [1]. Кроме того, существует также проблема возрастания количества выбросов CO₂ в атмосферу при сжигании любого органического вещества. Наиболее перспективный возобновляемый источник сырья - биомасса, которая по своей сути является природным аккумулятором углеродных соединений, причем большинство из них получается при поглощении диоксида углерода из воздуха [2,3].

Одним из древнейших способов переработки биомассы является производство из нее этилового спирта [4]. Этиловый спирт, в свою очередь, может быть использован как моторное топливо, однако, вследствие высокой гигроскопичности, такое топливо нельзя применять при минусовых температурах [5].

Другой путь – дегидратация этанола с получением этилена, диэтилового эфира

или углеводородов различного строения. Промышленный процесс производства этилена и бутадиена по методу С.В. Лебедева существовал в нашей стране в довоенный период, но после открытия крупных залежей нефти был полностью вытеснен более дешевым нефтяным этиленом. Производство других углеводородов из этанола ни в России, ни в мире налажено не было, хотя научные разработки в этой области имеются. Осуществление прямой конверсии ферментационных смесей и этанола в углеводороды возможно на катализаторах на основе ZSM-5 - цеолитах семейства пентасилов [6-8]. Эти катализаторы используются в таких промышленных процессах как алкилирование ароматических углеводородов, риформинг, а также превращение метилового спирта в бензин [9-11].

В цеолитах типа пентасилов основным элементом кристаллической решетки является фрагмент из пяти- и шестичленных колец, сочетание которых даёт цепочки, образующие слои [12-14]. Внутри цеолита формируется система каналов, сечение которых представляет собой круглое десятичленное кольцо диаметром 0.54-0.56 нм. Средний размер пор этих цеолитов таков, что препятствует образованию углеводородов с числом атомов углерода в молекуле большим, чем 12, что обеспечивает высокую селективность процесса превращения этанола в углеводороды бензинового ряда. В соответствии со схемой процесса каталитического превращения спирта на цеолитсодержащих катализаторах ZSM-5 в углеводороды, предложенной в работе [8], этилен - продукт дегидратации спирта - является промежуточным соединением. Далее происходит образование

насыщенных и ароматических углеводородов по реакциям олигомеризации, циклизации, гидрирования.

Было отмечено, что на состав продуктов превращения этанола оказывает влияние силикатный модуль (Si/Al) цеолитного компонента каталитической системы. Так, при конверсии этанола на катализаторах на основе высококремнистых цеолитов ZSM-5 с Si/Al выше 100 основным продуктом является газ, содержащий этилен и олефины C_3-C_4 . При конверсии этанола на кислотных цеолитных катализаторах HZSM-5 с модулем менее 80 возможно получение жидкого продукта, представляющего собой смесь ароматических, насыщенных и олефиновых углеводородов нормального и изостроения. Общим недостатком работ [15, 16] является низкая объемная скорость подачи этанола – около 1 ч^{-1} , что ведет к значительному увеличению стоимости процесса.

Целью данной работы являлось изучение зависимости состава продуктов конверсии этанола на катализаторе HZSM-5 с Si/Al=30 от температуры и давления и оптимизация данного процесса.

Исследование каталитической конверсии 96%-ного этанола проводилось на установке проточного типа в интервале температур 300 – 450 °С, давлений 0.1 –

0.6 МПа при объемных скоростях подачи этилового спирта ($W_{\dot{N}_2H_5OH}$) 5 и 10 ч^{-1} . Состав газообразных продуктов реакции конверсии этилового спирта определяли хроматографически на приборе «КристаллЛюкс-4000М» с детектором по теплопроводности, насадочная колонка длиной 2 м, диаметром 3 мм, фаза Porapak Q, газ-носитель гелий $30 \text{ см}^3/\text{мин}$, термопрограммированный режим 30-150°С ($5^\circ\text{С}/\text{мин}$). Анализ жидкой углеводородной фракции проводили с помощью пламенно-ионизационного детектора на капиллярной колонке длиной 30 м, диаметром 3 мм, фаза SE-30, газ-носитель гелий $20 \text{ см}^3/\text{мин}$, термопрограммированный режим 30-175°С.

На рис. 1 представлена зависимость состава газообразного продукта конверсии этанола на HZSM-5 при $W_{\dot{N}_2H_5OH} = 10 \text{ ч}^{-1}$ от температуры реакции и давления в системе.

Видно, что при увеличении давления во всем изученном интервале температур содержание C_2 -компонента в газовом продукте реакции уменьшается, тогда как содержание пропан-пропеновой и бутан-бутеновой фракций увеличивается. Экспериментальные данные показывают, что изменение условий превращения этанола позволяет варьировать состав продуктов: от этилена до олефинов C_3-C_4 .

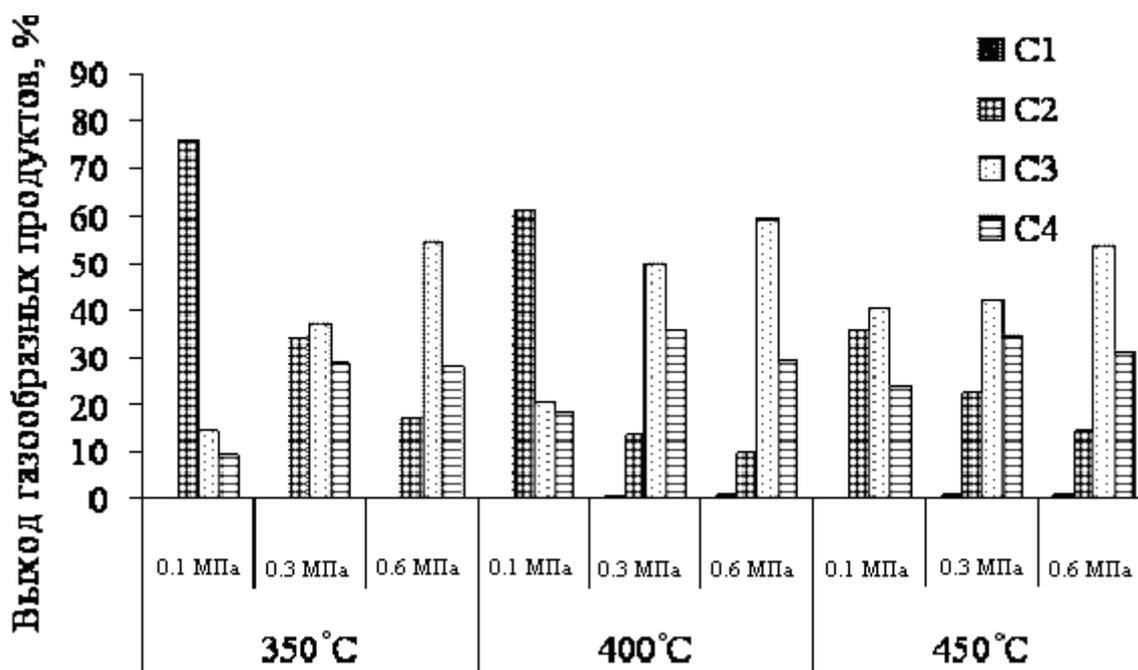


Рис. 1. Зависимость состава газообразного продукта превращения этанола на HZSM-5 при $W_{\dot{N}_2H_5OH} = 10 \text{ ч}^{-1}$ от температуры и давления.

Так при $T=300^{\circ}\text{C}$, $P=0.1$ МПа и $W_{\dot{N}_2H_5OH}=10 \text{ ч}^{-1}$ в процессе превращения этилового спирта на HZSM-5 производительность по газу составляет $3070 \frac{\dot{e}}{\dot{e}_{\dot{A}\dot{O}} \cdot \dot{a}\dot{n}}$, а содержание этилена в газообразном продукте превышает 80%. Максимальное содержание фракций C_3-C_4 в газовом продукте превращения этанола достигалось при $T=400^{\circ}\text{C}$, $P=0.6$ МПа и $W_{\dot{N}_2H_5OH}=10 \text{ ч}^{-1}$. Полученный газ содержал более 50% пропилена и около 30% бутенов.

В настоящее время этилен получают в основном крекингом нефтяного сырья, он является одним из основных продуктов нефтехимической промышленности, применяется для синтеза винилхлорида, этиленоксида, полиэтилена и других

соединений. Олефины C_3-C_4 являются сырьём для синтеза многих органических веществ, используются в качестве реагентов процесса алкилирования ароматических углеводородов и мономеров для производства синтетических каучуков. Пропилен и бутилены получают пиролизом нефтепродуктов. При недостатке нефтяного сырья возможность получения лёгких олефинов из биоэтанола можно рассматривать как альтернативу существующим промышленным технологиям.

На рис. 2 представлены зависимости выхода жидкой углеводородной фракции от температуры при различных значениях давления в системе. Как видно из рисунка, при увеличении давления от 0.1 до 0.3 МПа во всём изученном интервале температур выход углеводородной фракции увеличивается.

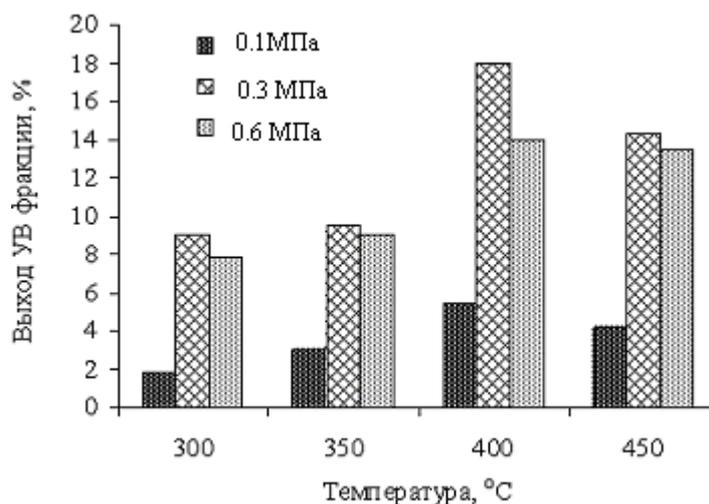


Рис. 2. Зависимость выхода жидкой углеводородной фракции (%) от температуры и давления.

Повышение давления в системе приводит к смещению равновесия реакций олигомеризации, алкилирования и ароматизации, протекающих с уменьшением объёма, в сторону продуктов. При дальнейшем увеличении давления выше 0.3 МПа выход жидкой углеводородной фракции уменьшается, при этом увеличивается выход газа. Это можно объяснить интенсификацией с ростом давления реакций уплотнения и образования кокса, приводящих к потере селективности цеолита по жидким продуктам.

Исследование конверсии этанола на HZSM-5 при объёмной скорости подачи

этилового спирта 10 ч^{-1} показало, что максимальный выход жидкого углеводородного продукта достигает 18.0% при температуре 400°C и давлении в системе 0.3 МПа. На рис. 3 представлены сравнительные данные по выходу углеводородного продукта, полученного при объёмных скоростях подачи сырья 5 и 10 ч^{-1} , в зависимости от температуры. При увеличении времени контакта увеличивается выход жидкой углеводородной фракции. Максимальное содержание углеводородного продукта 27.0% достигнуто при температуре 400°C , давлении 0.3 МПа и объёмной скорости подачи этанола 5 ч^{-1} .

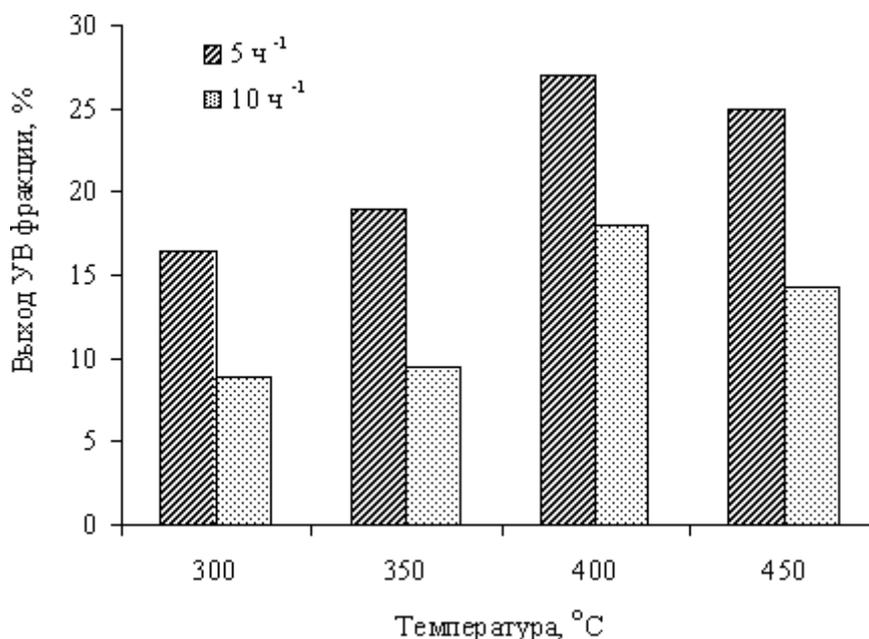


Рис. 3. Зависимость выхода жидкого углеводородного продукта (%) от температуры и объёмной скорости подачи этилового спирта.

Анализ состава жидких продуктов превращения этанола методами газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии показал, что полученные углеводородные фракции содержат насыщенные и ненасыщенные углеводороды, циклоалканы, толуол, ксилолы и другие алкилзамещённые ароматические углеводороды. Результаты анализа состава углеводородной фракции, полученной при оптимальных условиях проведения конверсии этанола на

катализаторе HZSM-5 (Si/Al=30), $T=400^{\circ}\text{C}$, $P=0.3$ МПа и $W_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}=5$ ч⁻¹, представлены в таблице 1. Октановое число углеводородной фракции было определено исследовательским (ОЧим) и моторным (ОЧмм) методами. Высокие значения ОЧим=98.3 и ОЧмм=88.0, а также чувствительности (ОЧим – ОЧмм = 10.3) указывают на значительное содержание олефиновых и ароматических углеводородов в продукте каталитической конверсии этилового спирта.

Таблица 1. Состав жидкого углеводородного продукта, полученного в процессе конверсии этанола на HZSM-5 при $T=400^{\circ}\text{C}$, $P=0.3$ МПа и $W_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}=5$ ч⁻¹.

Компонент	Содержание, %
C_4 , в том числе	6.1
н-бутан	2.1
изобутан	1.6
бутены	1.3
2-метилпропен	1.1
C_5 , в том числе	13.0
н-пентан	3.4
метилбутан	3.0
неопентан	1.2
пентены	2.5
2-метилбутен	2.9
C_6 , в том числе	6.4
н-гексан	1.6
метилпентаны	2.7
метилциклопентан	1.3
метилпентены	0.8

Продолжение табл.1.

Бензол	1.9
C ₇ , C ₈ , в том числе гептены метилциклогексан	6.7 4 1.5
Толуол	14.7
C ₈ -диены, C ₉ , в том числе Диметилгексадиены	3.9 2.5
Ксилолы, этилбензол	23.9
Кумол, пропилбензол, триметилбензолы, метилэтилбензолы	15.1
Тетраметилбензолы, диэтилбензолы, метилизопропилбензолы и т.д.	5.7
Алкилнафталины, в том числе этилнафталин диметилнафталин метилэтилнафталин	2.6 0.7 0.6 0.3

Углеводородный продукт в основном представлен ароматическими углеводородами, содержание которых составляет более 60%. При этом следует отметить, что количество бензола не превышает 2%, в то время как содержание толуола, ксилолов и этилбензола составляет 14.7, 16.4 и 7.5%, соответственно. Ароматические углеводороды являются ценным продуктом нефтепереработки и могут использоваться как высокооктановый компонент моторного

топлива, а также как сырьё нефтехимического синтеза. Полученные результаты совпадают с лучшими мировыми данными [17-19], однако более высокая скорость подачи сырья позволяет значительно сократить расход катализатора.

В таблице 2 приведены сравнительные данные по содержанию различных классов углеводородов в продукте конверсии этанола на HZSM-5 и в автомобильном бензине.

Таблица 2. Содержание углеводородов различных классов в продукте конверсии этанола и в автомобильном бензине (%).

	Углеводородный продукт конверсии этанола на HZSM-5 (T=400°C, P=0.3 МПа, $W_{N_2, H_2O} = 5ч^{-1}$)	Бензин ГОСТ Р 51105-97 [20]
ароматические углеводороды, в том числе бензол	~ 64 1.9	< 55 < 5
насыщенные углеводороды	~ 14	~ 50
ненасыщенные углеводороды	~ 20	< 20
серосодержащие углеводороды	-	< 0.05

Концентрация насыщенных углеводородов в полученном продукте конверсии этанола ниже, чем в товарном бензине, к тому же в нём велико содержание ароматических и олефиновых углеводородов. Сейчас в России, в соответствии с введённым в действие в 2004 году стандартом на бензин Евро-3 (EN № 228-2000) [21], суммарное содержание ароматических углеводородов в топливе не должно превышать 42%, олефинов – 18%, а бензола – 1%. Для того, чтобы использовать полученную

углеводородную фракцию в качестве моторного топлива, её необходимо подвергнуть гидрированию. Тем не менее, когда традиционные источники получения нефтепродуктов иссякнут, одним из реальных путей получения топливных углеводородов может стать их производство из биоэтанола. Одним из преимуществ использования биоэтанола в качестве сырья также является то, что углеводородный продукт конверсии спирта не содержит серо- и азотсодержащих соединений, что делает

его наиболее безопасным с точки зрения экологических характеристик топлива.

Таким образом, полученные экспериментальные данные позволяют рассматривать цеолитные катализаторы на основе HZSM-5 как перспективные и открывающие возможность получения этилена, пропан-пропеновой и бутан-бутеновой фракций, ароматических углеводородов, являющихся сырьём нефтехимического синтеза, а также

компонентов моторных топлив из биоэтанола. В отсутствие нефти производство их из возобновляемого сырья станет необходимостью. Представленные данные свидетельствуют, что каталитическая конверсия этанола, полученного ферментацией биомассы, является альтернативой традиционным процессам переработки нефтяного сырья, которая также предотвращает увеличение содержания техногенного CO₂ в атмосфере Земли.

ЛИТЕРАТУРА:

1. В.Ф.Третьяков, Т.Н. Бурдейная. // Рос. хим. ж. – 2003. – Т 47, № 6. – С. 48-52.
2. В.В.Волков, А.Г.Фадеев, В.С.Хотимский, О.И.Бузин, М.В.Цодиков, Ф.А.Яндиева, И.И.Моисеев. // Рос. хим. ж. – 2003. – Т. XLVII, № 6. – С. 71-82.
3. J.Zalvidar, J.Nielsen, L.Olsson. // Applied microbiology and biotechnology. – 2001. – Vol. 56. – P. 17-34.
4. А.А.Кухаренко, А.Ю.Винаров, Т.Е.Сидоренко, А.И.Бояринов. Интенсификация микробиологического процесса получения этанола из крахмал- и целлюлозосодержащего сырья. Москва, 1999. – 93 с.
5. В.Е.Емельянов, В.И.Аксёнов, О.М.Понадий, С.Н.Онойченко, С.П.Евдукушин. //Нефтепереработка и нефтехимия. – 1998. – №11. – С.25-29.
6. J.C.Oudejans, P.Van Den Oosterkamp., H.Van Bekkum. // Applied Catalysis. – 1982. –Vol. 3. – P. 109-115.
7. T.M.Nguyen, R.Le Van Mao. //Applied Catalysis. – 1990. – Vol. 58. – P. 119-129.
8. A.Talukdar, K.Bhattacharyya, S.Sivasanker. //Applied Catalysis. – 1997. – Vol. 148. – P. 357-371.
9. V.R.Choudhary, S.D. Sansare. //Applied Catalysis. – 1984. – Vol. 10 – P. 147-153.
10. S.Chaudhuri, C.Halik, J.Lercher. //Journal of molecular catalysis. – 1990. – Vol. 62. – P. 289-295.
11. T. Vestberg. //Acta Academiae Aboensis, Ser. B. – 1985. – Vol. 45. – P. 11.
12. О.В. Крылов. Гетерогенный катализ. – М.: ИКЦ Академкнига, 2004. – 679 с.
13. В.Б.Фенелонов. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. – Новосибирск: Издательство СО РАН, 2004. – 442 с.
14. Ch.Baerlocher, W.Meier, D.Olson. Atlas of zeolite framework types. ELSEVIER (Fifth Revised Edition), 2001. – P. 308.
15. W.Moser, R.Thompson, C.-C.Chiang, H.Tong. //Journal of catalysis. – 1989. – Vol. 117. – P. 19-32.
16. E.Costa, A.Uguina, J.Aguado, P.Hernandez. //Industrial and engineering chemistry. Process design and development. – 1985. – Vol. 24. – P. 239-244.
17. Le Van Mao, T.Nguyen., J.Yao. //Applied Catalysis. – 1990. – Vol. 61. – P. 161-173.
18. C.Tsakiris, G.Pop, D.Ivanescu, C.Florea, O.Muntean, G.Bozga. //Revista de chimie. – 1995. – Vol. 46. – P. 214-218.
19. A.Aguayo, A.Gaubo, A.Tarrio, A.Atutxa, J.Bilbao. //Journal of chemical technology and biotechnology. – 2002. – Vol. 77. – P. 211-216.
20. Э.Ф.Каминский, В.А. Хавкин. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты. – Москва: «Техника», 2001. – 384 с.
21. А.М.Данилов, Э.Ф.Каминский, В.А. Хавкин. // Рос. хим. ж. – 2003. – Т. XLVII, № 6. – С.4-11.