

УДК 662.754:547.26  
DOI 10.26456/vtchem2022.3.9

## ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ УСЛОВИЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ТРАНСФОРМАЦИИ ЭТАНОЛА НА КАТАЛИЗАТОРАХ ТИПА ZSM-5

Ю.А. Белоусова, Н.В. Лакина, В.Ю. Долуда,  
Е.Д. Степанов, К.Э. Соловьев

ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь

В работе были изучены условия эффективной трансформации этанола на катализаторах типа ZSM-5 при различных скоростях его подачи в реактор для получения наибольшего выхода ароматических фракций. Анализ полученных образцов показал, что оптимальное значение скорости подачи этанола для получения наибольшего количества фракций состава C<sub>7+</sub> является 0.25 мл/мин, температура эффективного проведения реакции каталитической трансформации 410 °С.

*Ключевые слова:* синтез углеводородов, цеолит, каталитическая трансформация, этанол.

В наши дни широкий интерес представляют исследования методов каталитической трансформации этанола на цеолитах типа ZSM-5. Широкое распространение данный метод получил в связи с поиском новых способов получения топлива, как альтернативы стандартным методам добычи топливных углеводородов. Каталитическое превращение спиртов на катализаторах ZSM-5 создает альтернативный путь получения различных углеводородов, которые могут использоваться как топливо или присадки. Такой процесс позволяет получать ценные продукты из биомассы, биоэтанола или различных органомогенных отходов. Для улучшения качества получаемого топлива необходимо отслеживать состав углеводородов, получаемых в процессе каталитического превращения и параметры процесса. Изменение условий реакции может привести к получению фракций различного состава и с различным выходом.

Конверсия этанола на цеолитах протекает в несколько стадий, первой из которых является дегидратация спирта с последующей олигомеризацией образующегося этилена, крекингом и ароматизацией получающихся олефинов или олефиновых фрагментов.

Стадия дегидратации этанола проходит с высокой скоростью и практически не зависит от селективности по отношению к жидким продуктам реакции. Лимитирующей стадией конверсии этилового спирта является олигомеризация этилена, образующегося на первом

этапе процесса [1–3]. Оптимальными параметрами проведения реакции конверсии этанола до данным литературы являются температура 350–420 °С, давление от 0.1 до 10 МПа и объемная скорость потока 1–2 ч<sup>-1</sup>. Изменение температурных значений в большую сторону приводит к интенсификации реакций крекинга, за счет чего увеличивается выход газообразных углеводородов, в основном метана и этилена. При уменьшении температуры снижается выход целевого продукта и увеличивается выход этилена и диэтилового эфира. При увеличении давления значительно возрастает выход жидких углеводородов [4–6].

### Методы и методики

Исследование процесса каталитической трансформации этанола производилось в трубчатой реакторной установке непрерывного действия, состоящей из реактора получения диэтилового эфира и реактора трансформации диэтилового эфира в углеводороды. Данная установка показана на рисунке 1.

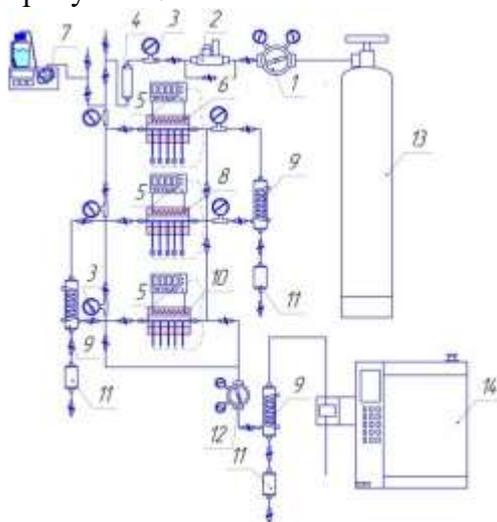


Рис. 1. Реакторная установка трансформации этанола в углеводороды: 1- редуктор давления азота, 2 – дозатор массового расхода азота, 3- манометр, 4 – буферная ёмкость, 5 – контроллер температуры, 6 – испаритель, 7-насос для подачи этанола, 8 –реактор синтеза диэтилового эфира, 9 – холодильник, 10 – реактор синтеза углеводородов, 11 – коллектор фракций, 12 – регулятор давления в системе, 13 – баллон с азотом, 14 – хроматограф

В смеситель, нагретый до необходимой температуры и заполненный стеклянными шариками (или катализатором) в зависимости от режима проведения эксперимента, насосом подается этанол, при этом происходит образование паровой смеси. Смесь этанола и азота попадает в реактор 8, заполненный цеолитом. В реакторе происходит дегидратация этилового спирта с образованием диэтилового эфира. Полученный диэтиловый эфир отделяется от воды и

непрореагировавшего этанола в холодильнике и поступает в реактор 10, заполненный цеолитом и нагретый до необходимой температуры (410°C). Полученный продукт конденсируется в холодильнике и собирается в коллекторе. Газовая фаза направляется непосредственно в хроматограф для анализа. Отбор проб газовой фазы производится через каждый час. Жидкие пробы отбираются из коллектора раз в сутки. Жидкая фракция взвешивается и направляется на хроматографический анализ для определения состава.

Анализ продуктов реакции проводится методом газовой хроматографии с использованием газового хроматографа Кристалл-2000 (Россия, Хроматэк), оснащенного пламенно ионизационным детектором и детектором по теплопроводности. Для разделения веществ используется капиллярная колонка MS-1,  $l=100\text{ м}$ ,  $d=0.32\text{ мм}$ ,  $T_{\text{max}}=310^\circ\text{C}$ . Температура термостата хроматографа –  $50^\circ\text{C}$ , температура испарителя –  $300^\circ\text{C}$ , давление –  $182.9\text{ кПа}$ , общий поток гелия через колонку –  $81.5\text{ мл/мин}$ , поток газа через колонку –  $1\text{ мл/мин}$ , линейная скорость газов –  $19.9\text{ см/с}$ , продувочный поток –  $5\text{ мл/мин}$ , коэффициент деления потока –  $1$ , давление в испарителе –  $200\text{ кПа}$ , время введения пробы –  $5.00\text{ с}$ . Программа изменения температуры:  $50^\circ\text{C}$  выдержка  $10\text{ минут}$ , подъём до  $310^\circ\text{C}$  со скоростью  $10^\circ\text{C/мин}$ , выдержка  $15\text{ минут}$ . Время подготовки хроматографа –  $1\text{ мин}$ . Температура источников ионов –  $260^\circ\text{C}$ , температура интерфейса –  $280^\circ\text{C}$ , продолжительность анализа  $51\text{ мин}$ , начальная измеряемая масса  $10\text{ а.е.м.}$ , конечная измеряемая масса  $400\text{ а.е.м.}$

Было проведено исследование по поиску оптимальной скорости подачи этанола в реактор, заполненный катализатором типа ZSM-5 для получения наибольшего процентного содержания фракций, имеющих в составе компоненты ароматического происхождения. Проведена серия экспериментов с постоянной температурой равной  $410^\circ\text{C}$  и различными скоростями в диапазоне от  $0.05$  до  $0.5\text{ мл/мин}$ .

### **Результаты и обсуждения**

В ходе проведения экспериментов пробы отбирались ежедневно в течение нескольких дней. Полученные результаты представлены в виде диаграмм с соответствующим разделением по углеродному составу.

На рисунке 2 представлены зависимости состава продуктов от скорости подачи этанола при проведении процесса трансформации в течение  $24$ ,  $48$ ,  $72$  и  $96$  часов. Максимальный выход газообразных углеводородов (до  $2.0\text{ масс. \%}$ ) был получен через  $48$  часов процесса при скорости подачи этанола  $0.05\text{ мл/мин}$ . В составе  $\text{C}_1\text{-C}_4$  углеводородов преобладали метан и этилен.

При проведении эксперимента в течение  $24\text{-}48$  часов наибольшее количество углеводородов  $\text{C}_5\text{-C}_6$  (до  $18\text{ масс. \%}$ ) наблюдалось при

скорости подачи этанола 0.2 мл/мин. Тот же выход  $C_5$ - $C_6$  был получен в течение 72 часов трансформации и скорости подачи этанола 0.05 мл/мин. Максимальный выход углеводородов  $C_5$ - $C_6$  при времени реакции 96 часов (до 70 масс. %) наблюдался при скорости подачи этанола 0.4 мл/мин (Рис. 2). Фракция углеводородов  $C_5$ - $C_6$  была представлена пентаном, циклопентаном, а также бензолом.

Наибольший выход углеводородов состава  $C_7$ - $C_9$  (до 30 масс. %) наблюдался при скорости подачи этанола 0.25 мл/мин на всем промежутке времени реакции трансформации, а именно от 24 до 96 часов. Эта фракция продуктов была полностью представлена ароматическими углеводородами – толуолом, ксилолом, этилбензолом, изопропилбензолом и т.д.

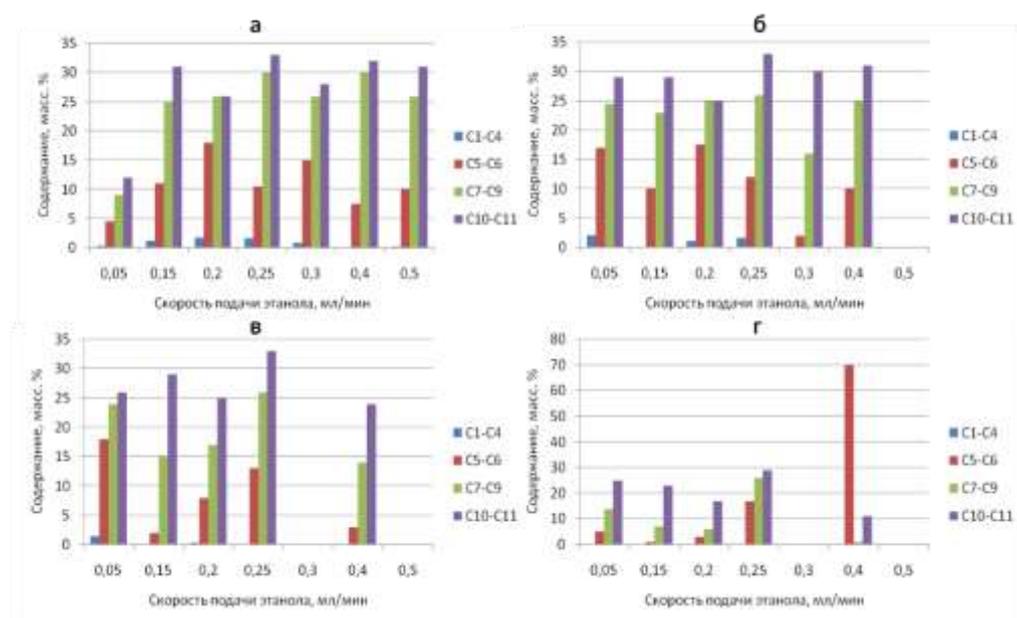


Рис. 2. Распределение продуктов  $C_1$ - $C_4$ ,  $C_5$ - $C_6$ ,  $C_7$ - $C_9$ ,  $C_{10}$ - $C_{11}$  в зависимости от скорости подачи этанола: а – через 24 часа после начала синтеза; б – через 48 часов после начала синтеза; в – через 72 часа после начала синтеза; г – через 96 часов после начала синтеза

Для более тяжелых углеводородов ( $C_{10}$ - $C_{11}$ ) максимальный выход наблюдался при времени реакции от 24 до 48 часов и скорости подачи этанола 0.15-0.25 мл/мин. Концентрация этой фракции составляла до 33 масс. %. Состав  $C_{10}$ - $C_{11}$  углеводородов представлен конденсированными пяти- и шестичленными ароматическими соединениями, а также производными бензола с бутиловыми и метиловыми радикалами.

### Заключение

На основании результатов проведенных экспериментов можно заключить, что процесс каталитической трансформации этилового спирта в присутствии цеолитного катализатора наиболее эффективен при температуре 410 °С. Фракции продуктов, содержащие ароматические группы, наблюдаются во всем диапазоне скоростей подачи этанола от 0.05 до 0.5 мл/мин. Максимальный выход ароматических углеводородов был получен при скоростях подачи этанола 0.15-0.25 мл/мин. Полученные данные, указывают на перспективность применения катализатора на основе ZSM-5 в реакции трансформации предельных спиртов в ароматические высокоэнергетические углеводороды.

### Список литературы

- 1 Третьяков В. Ф., Макаrfи Ю. И., Талышинский Р. М., Французова Н. А., Третьяков К. В. Каталитические превращения биоэтанола. Обзор // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5, № 4. С. 5–22.
- 2 Karthikeyan K. R., Yong W. Ethanol conversion to hydrocarbons on HZSM-5 : Effect of reaction conditions and Si/Al ratio on the product distributions // Catalysis Today. 2014. V. 1. P. 203–217.
- 3 Третьяков В. Ф., Лермонтов А. С., Макаrfи Ю. И., Якимова М. С., Французова Н. А., Коваль Л. М., Ерофеев В. И. Синтез моторных топлив из биоэтанола // Химия и технология топлив и масел. 2008. № 6. С. 30–34.
- 4 Кузьмина Р. И., Пилипенко А. Ю., Хорошилов И. И., Фролов М. П. Конверсия этанола на цеолитах // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2015. Т. 15, вып. 4. С. 30–41.
- 5 Третьяков В. Ф., Макаrfи Ю. И., Талышинский Р. М., Французова Н. А., Торховский В. Н., Антонюк С. Н., Третьяков К. В. Каталитические превращения биоэтанола // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5, № 4. С. 77–86.
- 6 Кузьмина Р.И., Хорошилов И.И., Чеботарев С.А. Каталитическая конверсия этилового спирта на цеолитных катализаторах // Изв. Саратов. Ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2019 Т. 19, вып.2. С.165–169.

#### Об авторах:

БЕЛОУСОВА Юлия Андреевна – студентка 2 курса магистратуры, химико-технологический факультет ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: [belousowa.yuliya2013@yandex.ru](mailto:belousowa.yuliya2013@yandex.ru)

ЛАКИНА Наталия Валерьевна – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: [lakina@yandex.ru](mailto:lakina@yandex.ru).

ДОЛУДА Валентин Юрьевич – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: [doludav@yandex.ru](mailto:doludav@yandex.ru).

СТЕПАНОВ Евгений Денисович – студент 4 курса химико-технологический факультет ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, Тверь, наб. А. Никитина, 22); [zerus2002@gmail.com](mailto:zerus2002@gmail.com).

Соловьев Кирилл Эдуардович – студент 4 курса химико-технологический факультет ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: [kirill050499@gmail.com](mailto:kirill050499@gmail.com).

**STUDY OF EFFECTIVE CONDITIONS  
FOR THE CATALYTIC TRANSFORMATION OF ETHANOL  
ON ZSM-5 TYPE CATALYSTS**

**Yu.A. Belousova, N.V. Lakina, V.Yu. Doluda,  
E.D. Stepanov, K.E. Soloviev**

Tver State Technical University, Tver

In this work, the conditions for the effective transformation of ethanol on ZSM-5 type catalysts were studied. The estimation of the influence of ethanol feed rate on the yield of aromatic fractions was carried out. Analysis of the obtained samples showed that the optimal value of the ethanol feed rate for obtaining the largest number of C<sub>7+</sub> fractions is 0.25 mL/min at the temperature of 410 °C.

**Keywords:** *synthesis of hydrocarbons, zeolite, catalytic transformation, ethanol.*