

ИЗУЧЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ КАТАЛИЗАТОРА ТИПА ZSM-5, ВЛИЯЮЩИХ НА ПРОЦЕСС КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ТРАНСФОРМАЦИИ СПИРТОВ

Ю.А. Белоусова, Н.В. Лакина, В.Ю. Долуда

Тверской государственный технический университет, Тверь

В данной работе представлен литературный обзор данных по параметрам катализатора влияющим на процесс каталитической трансформации этанола. Показано, что изменения производимые с катализатором, такие как например изменения массы, кислотности, пористости, имеют определенную степень влияния на количественный и качественный выход продуктов в ходе реакции (бензол, толуол, ксилол, этил бензол, этил ксилол и т.д.). В работе приведены сведения о катализаторах как наиболее эффективном методе влияния на процесс каталитической трансформации этанола.

Ключевые слова: каталитическая трансформация, катализатор ZSM-5, металл-цеолит, мезопоры.

Одной из важных тенденций современной химии в наши дни становится использование процессов имеющих в своей основе принципы биоэнергетики. Сырьевой базой для этих процессов выступает биомасса. Предполагается, что химическая промышленность, используя растительные ресурсы природы, сможет производить замену продуктам, источником которых в данный момент являются ископаемые ресурсы. Примером подобного процесса может быть каталитическая трансформация биоэтанола на катализаторах типа ZSM-5. Данный процесс зависит от многих составляющих, таких как: качество и количество этанола, подаваемого в реактор; физико-химические параметры процесса; качество и количество используемого катализатора; технологическая составляющая процесса и др.

Параметры катализатора типа ZSM-5, используемого в процессе каталитической трансформации этанола, являются одним из ключевых факторов, влияющих на процесс каталитической трансформации спиртов. Значение имеет не только количество и качество катализатора, но модификации формы катализатора, нанесение металлов на его поверхность или изменение кислотности и пористости катализатора.

Авторы работы [1] предположили, что нанесение металлов на поверхность может увеличить выход продуктов процесса каталитической трансформации этанола. Также необходимо было выяснить, имеет ли значение тип наносимого металла для получения

определенного вида продуктов реакции. В ходе проведения эксперимента были использованы такие металлы как Zn, Cu, Co, которые были нанесены на поверхность катализатора методом пропитки. Полученные в ходе эксперимента данные представлены в виде табл. 1.

Таблица 1

Каталитическая конверсия этанола на металл/цеолитных катализаторах

Катализатор	Содержание ароматических компонентов %			Общее количество ароматических компонентов %
	Бензол	Ксилол	Этилбензол	
Zn/цеолит	12.55	22.09	62.75	97.39
Cu/цеолит	7.84	56.05	27.94	91.83
Co/цеолит	9.94	0.00	87.37	97.31

Условия реакции: температура реакции 350 °С, время реакции 2,5 часа, загрузка катализатора 1% и часовая объемная скорость (WHSV) 34,2 час⁻¹

Основными веществами, получаемыми при использовании цеолитов с нанесенными металлами в качестве катализаторов, стали бензол, ксилол и этилбензол [2-3].

По утверждению авторов работы [4] катализатор H-ZSM-5 с низким соотношением Si/Al идеально подходит для производства высших углеводородов из этанола. Для улучшения каталитической активности исследователи предположили, что нанесение металлов на цеолит может увеличить его каталитическую активность, в связи с этим был проанализирован широкий ряд металлов. Помимо Cu и Co, исследовавшихся в работе [1], были проанализированы Mg, Cr, Fe, Ni, Ga, Ru, Rh, Pd, Ag, Re, Ir, Pt и Au. Результаты представлены в таблице 2.

Из приведенных данных можно сделать вывод, что H-ZSM-5 является оптимальным катализатором для проведения каталитической трансформации этанола. Необходимо отметить частные случаи использования цеолитов с нанесенным слоем металла. Так, благородные металлы эффективны для образования ароматических соединений из этанола: Au особенно эффективен для образования толуола, тогда как Rh, Pd и Pt эффективны для образования ксилолов. Более того, Ga, не являющийся благородным металлом, может усиливать образование толуола. С другой стороны, другие металлы, такие как Cr, Fe и Ni, оказываются эффективными для образования олефинов и парафинов C₃₊, которые могут быть предшественниками ароматических соединений. Mg эффективен для образования этилена [5-6].

Таблица 2

Каталитическая активность при 400°C различных металлических катализаторов на основе H-ZSM-5 (Si/Al = 29)

Катализатор	Кон-версия этанола, %	С-селективность, %								ТГ Весовые потери %
		Диэтиловый эфир	Этилен	C ₃₊ олефины	Парафины	Бензол	Толуол	Ксилол	БТК**	
A*	94.8	1.7	86.5	3.2	3.1	0.9	1.0	2.0	3.9	34.3
B*	92.2	5.8	10.5	15.6	13.2	3.1	18.9	30.9	52.9	3.3
C*	96.4	0.3	97.6	1.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.6
D*	93.7	0.4	96.2	0.4	1.2	0.0	0.0	0.0	0.0	21.3
E*	79.8	0.0	95.8	1.0	2.6	0.0	0.0	0.0	79.8	14.4
Mg	36.9	6.7	92.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.6
Cr	93.8	5.7	23.8	17.5	9.0	1.2	10.5	29.9	41.6	3.0
Fe	96.9	2.3	11.2	29.7	5.6	0.9	12.8	37.4	51.2	2.4
Co	94.8	1.0	76.2	8.9	2.7	0.0	2.0	8.1	10.2	12.0
Ni	95.6	2.6	30.1	21.0	6.2	0.7	10.7	27.3	38.8	82.4
Cu	90.1	0.2	91.9	0.6	0.1	0.1	1.0	3.4	4.5	0.94
Ga	93.4	3.9	4.8	10.8	7.0	2.5	24.5	46.6	73.6	5.4
Ru	91.5	4.8	12.2	17.3	10.1	4.0	20.8	30.6	55.4	3.8
Rh	94.0	4.3	13.0	17.1	9.9	3.2	19.1	32.8	55.2	6.5
Pd	92.9	4.7	10.4	15.1	8.8	3.4	20.9	36.6	60.8	9.7
Ag	97.1	3.8	38.7	14.5	9.3	0.6	8.9	23.2	32.7	2.7
Re	98.6	3.5	56.0	7.1	5.1	0.9	5.4	17.0	23.3	3.7
Ir	94.5	4.1	11.5	17.7	9.3	4.0	22.5	30.8	57.4	4.3
Pt	98.4	1.3	33.6	6.7	6.9	3.7	14.7	32.6	50.7	10.4
Au	92.9	5.0	6.6	19.1	12.4	4.3	21.9	30.5	56.8	2.5

*A: H-бета (27), B: H-ZSM-5 (29), C: H-ZSM-5 (190), D: USY (6,3), E: H-морденит (18,3), число в скобках обозначает отношение Si/Al. Данные катализаторы были закуплены у компании Tosoh.

**БТК – группа Бензол-Толуол-Ксилол

Авторами работы [7] было выдвинуто предположение, что на выход реакции каталитической трансформации этанола также влияет количество кислотных центров. Результаты проведенных экспериментов позволяют предположить, что наличие большого количества кислотных

центров не всегда приводит к высокой селективности по отношению к ряду Бензол-Толуол-Ксилол.

Также описывается очевидное влияние на процесс каталитической трансформации спиртов отложения углерода на катализаторе. Данный процесс может приводить к такому явлению как каталитическая дезактивация. По данным полученным в ходе эксперимента учеными были зафиксированы результаты, дающие точное представление о происходящем процессе. Согласно этим данным, катализаторы, дающие высокую селективность к БТК, осаждают большое количество углерода. Среди цеолитов Н-бета, USY и Н-морденит не образовывали БТК, или образовывали БТК в незначительном количестве, но при этом были склонны к сильным отложениям углерода, в то время как Н-ZSM-5, дающий высокие выходы БТК, имел умеренное количество углеродистых отложений. Это позволяет предположить, что микропористая структура цеолита с более крупными порами может способствовать отложению углерода [8-9].

В работе [10] была высказана гипотеза, что концепция плотности кислоты является одним из факторов, определяющим природу продукта на уровне этилена, пропилена/пропана или БТК. Также, по мнению авторов работы, большое значение имеет пористость катализатора. Для подтверждения этого были синтезированы три образца: два микрокристаллических образца ZSM-5 (Z и ZA) с атомным отношением Si/Al 30 и 100, и образец ZSM-5 с атомным отношением Si/Al 30, но имеющий нанокристаллы 30-нм диапазона (NZ). Наличие кристаллической структуры у всех трех образцов указывают очень низкий фоновый сигнал и резкие отражения представленные на рис. 1.

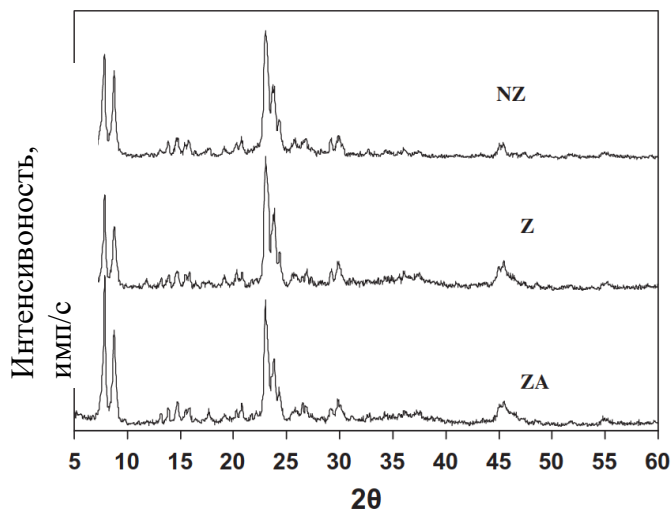


Рис. 1. Рентгенограммы цеолитов NZ, Z, ZA

Образцы представленные на рис. 2, подтверждают наличие кристаллитов размером около 30 нм в NZ по сравнению с кристаллами микрометрового диапазона в образцах Z и ZA.

Синтезированный в данном исследовании образец нанокристаллического ZSM-5 (NZ) в диапазоне 30 нм, обладает кислотностью, сравнимой с микрокристаллическим (Z). Также NZ, обладает дополнительной пористостью (мезопоры, образованные штабелированной упаковкой наноразмерных кристаллов ZSM-5) и сильной кислотностью. При проведении эксперимента, с использованием данного образца катализатора, был отмечен повышенный выход бензина (RON 95), богатого ароматическими соединениями и разветвленными парафинами. Это является подтверждением совместного влияния кислотности и пористости на процесс каталитической трансформации этанола.

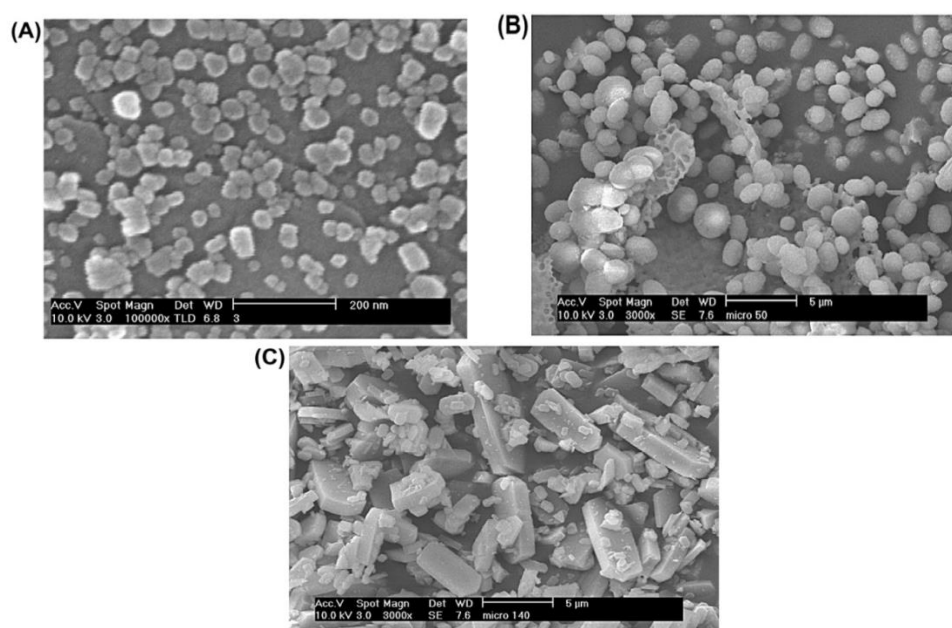


Рис. 2. Образцы цеолита по морфологии и размеру кристаллов А = NZ катализатор, В = Z катализатор, С = ZA катализатор

Одним из факторов, влияющих на каталитическую трансформацию этанола, является изменение массы катализатора используемого в процессе. В работе [11] проводился эксперимент, в ходе которого массу катализатора, загруженного в микрореактор, увеличивали с 0,1 до 0,8 г. В результате были получены данные представленные на рисунке 3.

По представленным результатам можно сделать вывод, что с увеличением массы катализатора увеличивается время контакта спирта с катализатором, вследствие чего процесс синтеза ароматических соединений имеет преимущество по сравнению с процессами синтеза других соединений. Количественное распределение ароматических

соединений может изменяться посредством реакций вторичного крекинга или dealкилирования [12-13].

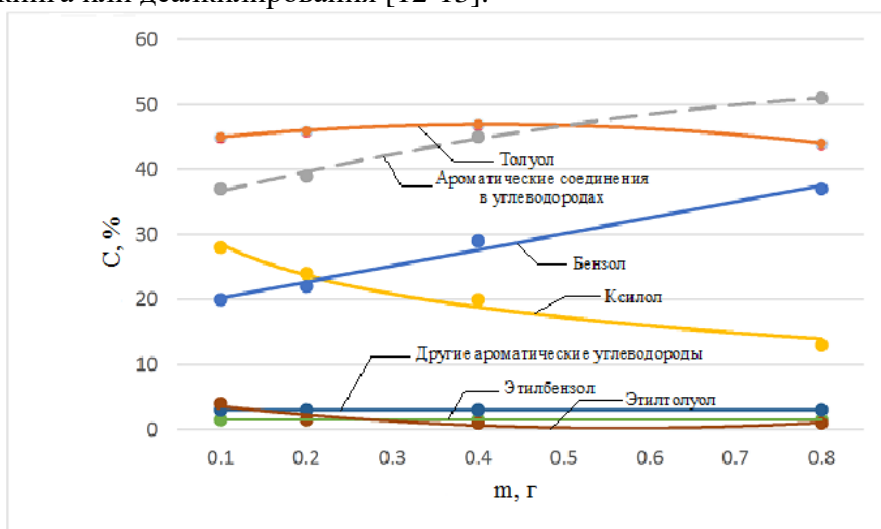


Рис. 3. Зависимость степени ароматизации и распределения ароматических соединений при конверсии этанола при 773 К от массы катализатора (расход N_2 : $25 \text{ см}^3 \text{ мин}^{-1}$; величина импульса: 2,5 мкл)

В данном обзоре зарубежных источников показано, что существуют ряд факторов, имеющих большое влияние на количественный и качественный выход ароматических углеводородов в процессе каталитической трансформации спиртов, а именно: способ нанесения каталитически активных металлов на поверхность цеолита, количество кислотных центров цеолита, масса катализатора, участвующего в каталитическом процессе.

Список литературы

1. Sudiarmanto K.A., Luthfiana N.H.A., Abimanyu H. // AIP Conference Proceedings. 2016. №. 1755. С. 080007. [Электронный ресурс]. Адрес доступа: <https://doi.org/10.1063/1.4958515>.
2. Santos A.L., Reis R.A., Rossa V., Reis M.M., Costa A.L.H., Veloso C.O., Henriques C.A., Zotin F.M.Z., Paredes M.L.L., Silveira E.B // Materials Letters. 2012. V. 83. P. 158-160.
3. Xia H., Zhang J., Yan X., Xu S., Yang L. // Journal of Fuel Chemistry and Technology. 2015. V. 43(5). P. 575-580.
4. Megumu I., Kazuhisa M., Masahiro S., Isao T. // React.Kinet.Catal.Lett. 2006. V. 88. P. 135-142.
5. Chaudhuri S.N., Halik C., Lercher J.A. // Mol. Catal. 1990. V. 62. P. 289-300.
6. Saha S.K., Sivasanker S. // Catal. Lett. 1992. V. 15. P. 413-415.
7. Viswanadham N., Saxena S.K., Kumar J., Sreenivasulu P., Nandan D. // Fuel. 2012. V. 95. P. 298-304.
8. Inoue K., Inaba M., Takahara I. // Catal Lett. 2010. V. 136. P. 9-14.

9. Tretyakov V.F., Tretyakov K.V., Talyshinskii R.M. // *Catal Ind.* 2010. V. 2, № 4, P. 402-420.
10. Choudhary V.R., Sansare S.D. // *Appl. Catal.* 1984. V. 10, № 2, P. 147-153.
11. Meisel S.L., McCullough J.P., Lechthaler C.H., Weise P.B. // *Chemtech.* 1976. V. 8, P. 86-92.
12. Nayak V.S., Choudhary V.R. // *Catalysis.* 1983. V. 81, P. 26-31.

Об авторах:

БЕЛОУСОВА Юлия Андреевна – студентка 2 курса магистратуры направления подготовки 18.04.01 Химическая технология, кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО Тверской государственный технический университет, (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: belousowa.yuliya2013@yandex.ru

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

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

STUDY OF THE PARAMETERS OF A ZSM-5 TYPE CATALYST AFFECTING THE PROCESS OF CATALYTIC TRANSFORMATION OF ALCOHOLS

Y.A. Belousova, N.V. Lakina, V.Y. Doluda

Tver State Technical University, Tver

This paper presents a literature review of data on the parameters of the catalyst affecting the process of catalytic transformation of ethanol. It is shown that the changes produced with the catalyst have a certain degree of influence on the quantitative and qualitative yield of products during the reaction. The paper provides information about catalysts as the most effective method of influencing the process of catalytic transformation of alcohols.

Keywords: *catalytic transformation, ZSM-5 catalyst, metal-zeolite, mesopores.*