

Исследование оптимальных физико-химических параметров каталитической трансформации этанола и изопропанола в ароматические углеводороды

В.Ю. Долуда, Н.В. Лакина, Р.В. Бровко, М.Г. Сульман

ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», Тверь

В данном исследовании были проведены эксперименты по варьированию температуры, скорости подачи алифатического спирта, а также приведена сравнительная характеристика количественного содержания ароматических углеводородов при проведении процесса каталитической трансформации спиртов на цеолите типа ZSM-5 с использованием в качестве исходных веществ этанола и пропанола. Показано, что при $T=370^{\circ}\text{C}$ с использованием этанола и пропанола, выход ароматических углеводородов C_{10} - C_{11} составил 34 масс.%. Максимальный выход ароматических углеводородов 46 масс. % наблюдался при скорости подачи спиртов 0,05 мл/мин. В работе также был достигнут максимальных выход ароматических углеводородов с различным строением углеводородов в интервале температур 370°C - 410°C , что на 10-15% выше, чем указано в зарубежных исследованиях. Это свидетельствует о перспективности дальнейших исследований в области изучения физико-химических условий каталитической трансформации алифатических спиртов с целью повышения качества биотоплива и ресурсосбережения.

Ключевые слова: синтез ароматических углеводородов, каталитическая трансформация, этанол, пропанол, биотопливо, биоспирты.

Одним из возможных методов использования ресурсов, полученных из альтернативного источника – биомассы, можно считать получение спиртов, нашедших свое применение во множестве сфер химического синтеза.

При исследовании биоспиртов, наиболее часто упоминаются такие спирты как биоэтанол и биопропанол [1]. Свое распространение они получили благодаря своему источнику биомассы – кукурузе и побочных продуктов ее выращивания – широко распространенному на западе США.

В современной классификации биоспиртами считаются любые спирты, произведенные из биомассы. Существует множество форм и видов биомассы, в том числе: древесина и древесные отходы; сельскохозяйственные культуры и отходы побочных продуктов; твердые бытовые отходы, отходы животноводства и сточные воды; отходы пищевой промышленности; водоросли [1-4].

© Долуда В.Ю., Лакина Н.В.,
Бровко Р.В., Сульман М.Г.,
2024

Происхождение возобновляемой биомассы в качестве возобновляемого источника ресурсов для синтеза биотоплива также играет важную роль. Разные страны имеют разные источники биомассы, и поэтому, скорее всего, не будет существовать единого метода обработки биомассы и синтеза биотоплива. Также при производстве биоспиртового топлива необходимо учитывать ряд других факторов, имеющих значительное влияние на процесс синтеза биоспиртов, таких как: токсичность топлива или его побочных продуктов, летучесть топлива и энергетическая плотность топлива.

Таким образом, исследование оптимальных условия проведения процесса каталитической трансформации на пористых катализаторах ZSM-5 является актуальной проблемой синтеза ароматических соединений.

Стадия дегидратации этанола проходит с высокой скоростью и практически не зависит от селективности катализатора по жидким продуктам реакции. А лимитирующей стадией конверсии этилового спирта является олигомеризация этилена, образующегося на первом этапе процесса из этанола. Оптимальными параметрами проведения реакции конверсии этанола являются температура 350–420°C, давление от 0.1 до 10 МПа и объемная скорость потока 1–2 ч⁻¹. Изменение температурных значений в большую сторону обычно приводит к интенсификации реакций крекинга, за счет чего увеличивается выход газообразных парафинов, 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 [6].

Для решения задач в области каталитической трансформации биоспиртов в ароматические углеводороды с целью использования их в качестве биотоплива, в данной работе проведены исследования по выбору оптимальных условий проведения процесса каталитической трансформации с использованием цеолите типа ZSM-5 в качестве катализатора, а в качестве исходных веществ применялся этанол и пропанол.

Методика

Исследование процесса каталитической трансформации алифатических спиртов производилось реакторной установке непрерывного действия. Данная установка показана на рисунке 1.

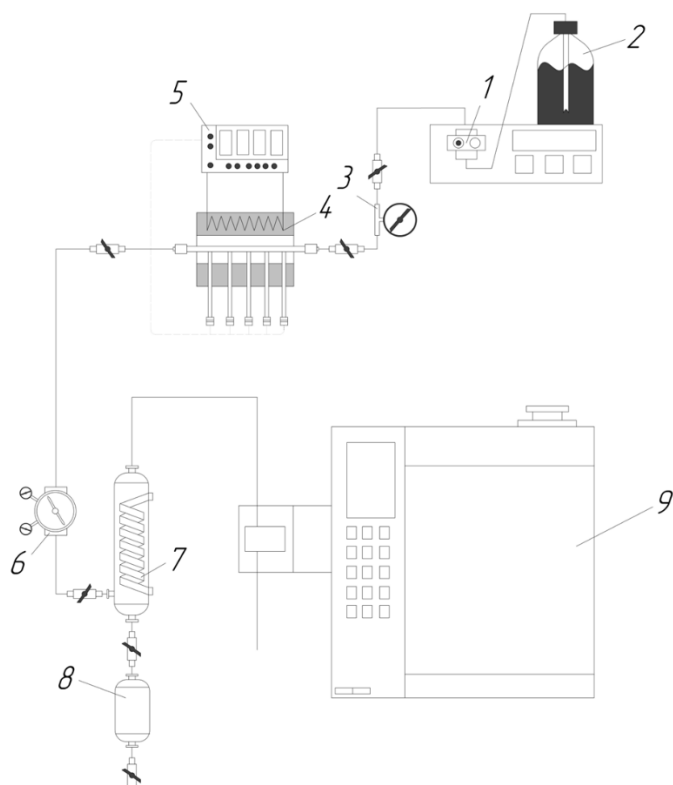


Рис. 1. Установка каталитической трансформации алифатических спиртов:
1 – насос; 2 – емкость для алифатических спиртов; 3 – манометр;
4 – каталитический реактор; 5 – контроллер температуры; 6 – регулятор давления в системе; 7 – конденсатор; 8 – коллектор фракций; 9 – хроматограф

Была проведена серия экспериментов при варьировании условий проведения реакции трансформации, с использованием таких алифатических спиртов как этанол и пропанол.

В ходе проведения эксперимента периодически отбирались пробы для анализа химического состава реакционного раствора.

Количественное определение продуктов процесса каталитической трансформации алифатических спиртов производилась методом газовой хроматографии с использованием газового хроматографа Кристалл–2000 (Россия, Хроматэк), оснащенного пламенно ионизационным детектором и детектором по теплопроводности с использованием капиллярной колонки MS–1, $l=100\text{м}$, $d=0.32\text{ мм}$, $T_{\text{max}}=310^{\circ}\text{C}-470^{\circ}\text{C}$. Температура термостата хроматографа составляла – 50°C , температура испарителя – 300°C , давление – 182.9 кПа , общий поток гелия через колонку – 81.5 мл/мин , поток газа через колонку – 1 мл/мин ., линейная скорость газов – 19.9 см/с , продувочный поток – 5 мл/мин ., коэффициент деления потока – 1, давление в испарителе – 200 кПа , время введения пробы – 5.00 с . Программа изменения температуры: 50°C выдержка 10 минут, подъём до

310°C со скоростью 10°C/мин, выдержка 15 минут. Температура источников ионов – 260°C, температура интерфейса – 280°C, продолжительность анализа 51 мин, начальная измеряемая масса 10 а.е.м., конечная измеряемая масса 400 а.е.м. Продукт, полученный в ходе каталитической трансформации алифатических спиртов на катализаторе типа ZSM-5, содержал две фазы: органическая и вода, для анализа использовали органическую фазу.

На рисунках 2-3 представлены диаграммы распределения концентраций фаз в зависимости от структурного типа спирта и температуры реактора процесса каталитической трансформации алифатических спиртов.

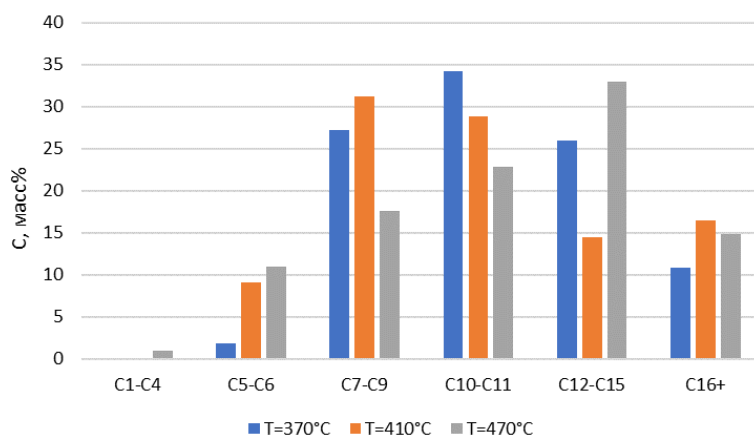


Рис. 2. Распределение концентраций фаз в зависимости от температуры реактора процесса каталитической трансформации этанола

Исходя из полученных данных, представленных на рисунке 2, оптимальным значением температуры для процесса каталитической трансформации этанола на катализаторе ZSM-5 является значение равное 370°C, максимальный выход ароматических углеводородов с числом атомов углерода C₁₀-C₁₁, составил 34 масс.%, выход ароматических углеводородов с числом атомов углерода C₁₂-C₁₅ составил 33 мас.%, при этом температура каталитического процесса составила 470⁰C, что не является эффективным в отношении решения задачи снижения энергоемкости процесса. Выход ароматических углеводородов с числом атомов C₇-C₉ составил 27 масс. % и 32 масс. % соответственно, при температуре 370°C и 410°C. Таким образом, температурный интервал 370°C – 410°C в реакции каталитической трансформации этанола на цеолите типа ZSM-5 будет использоваться в дальнейших исследованиях при варьировании скорости подачи алифатического спирта и выбора его оптимальной химической структуры.

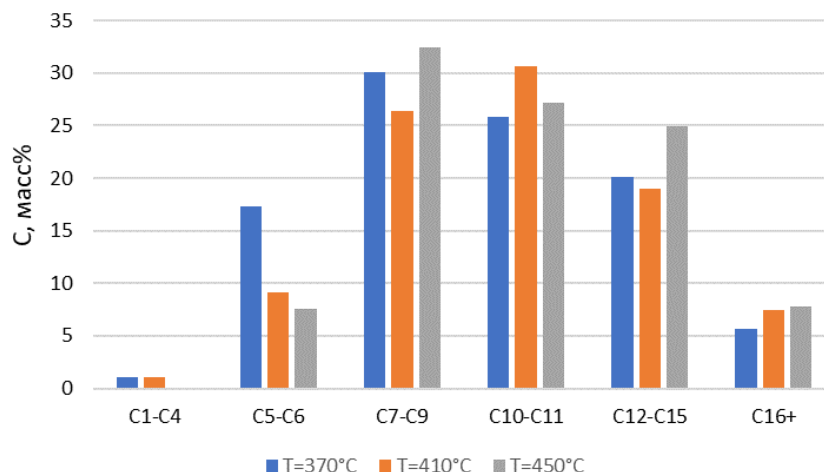


Рис. 3. Распределение концентраций фаз в зависимости от температуры реактора процесса каталитической трансформации пропанола

Полученные данные, представленные на рисунке 3, показывают, что максимальный выход алифатических углеводородов с числом углеродных атомов C₇-C₉ составил 20 -32 масс. %; выход алифатических углеводородов с числом углеродных атомов C₁₀-C₁₁ составил 26 -31 масс.%; выход алифатических углеводородов с числом углеродных атомов C₁₂-C₁₅ составил 20 -25 масс.%. Причем, можно сделать вывод, оптимальным значением температуры для процесса каталитической трансформации пропанола на катализаторе ZSM-5 является значение равное 450°C, максимальный выход ароматических углеводородов составил 33 масс.%.

На рисунках 4-5 представлены диаграммы распределения концентраций фаз в зависимости от типа спирта и скорости подачи спирта в реактор в процессе каталитической трансформации спиртов.

Полученные данные, представленные на рисунке 4, показывают, что оптимальным значением скорости подачи спирта в реактор для процесса каталитической трансформации этанола на катализаторе ZSM-5 является значение равное 0,1 мл/мин, максимальный выход ароматических углеводородов составил 34 масс. %.

Полученные данные, представленные на рисунке 5, показывают, что оптимальным значением скорости подачи спирта в реактор для процесса каталитической трансформации пропанола на катализаторе ZSM-5 является значение равное 0,5 мл/мин, максимальный выход ароматических углеводородов составил 47 масс. %, а наибольшее количество ароматических углеводородов с различным строением наблюдалось при скорости подачи спирта 0,2 мл/мин.

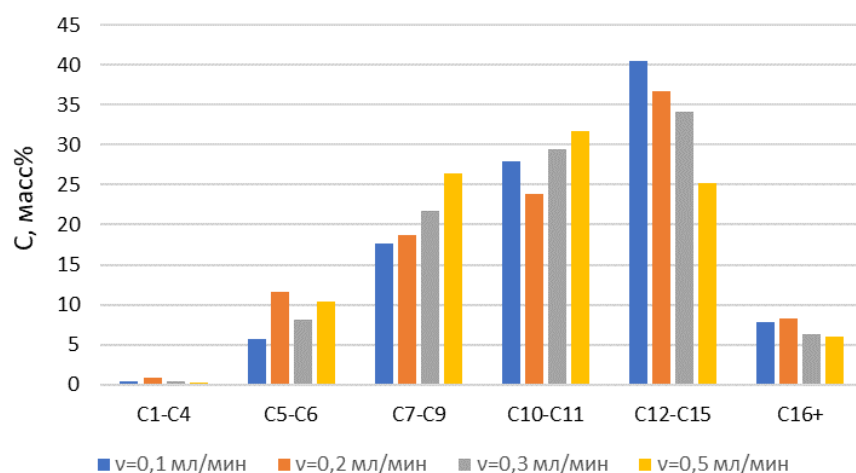


Рис. 4. Распределение концентраций фаз в зависимости от скорости подачи спирта в реактор в процессе каталитической трансформации этанола

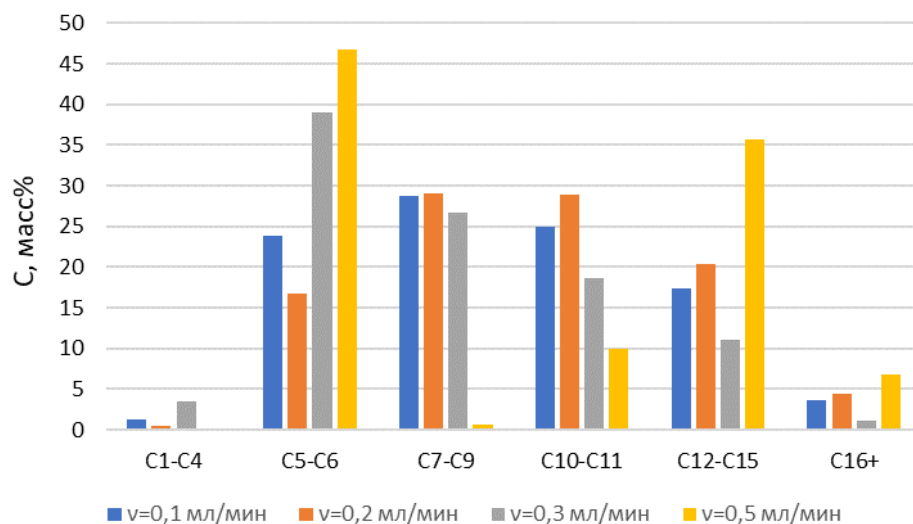


Рис. 5. Распределение концентраций фаз в зависимости от скорости подачи спирта в реактор в процессе каталитической трансформации пропанола

На рисунках 6-8 представлены графики распределения концентраций фаз в зависимости от типа спирта и температуры реактора в процессе каталитической трансформации алифатических спиртов, скорости подачи спирта в реактор 0,5 мл/мин.

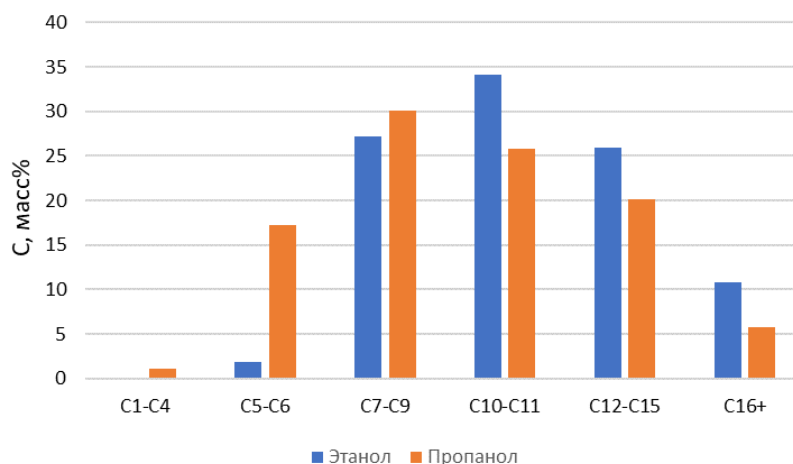


Рис. 6. Распределение концентраций фаз в зависимости от типа спирта, используемого в процессе каталитической трансформации при $T=370^{\circ}\text{C}$ и $v=0,5$ мл/мин

Как показано, на рисунке 6 при проведении процесса каталитической трансформации при $T=370^{\circ}\text{C}$ максимальный выход ароматических углеводородов с числом атомов углерода C_7-C_9 составил при трансформации этанола составил 27 масс. %; при трансформации пропанола 30 масс. %; выход алифатических углеводородов с числом углеродных атомов $C_{10}-C_{11}$ при трансформации этанола составил 34 масс.%; при трансформации пропанола 26 масс. %; выход алифатических углеводородов с числом углеродных атомов $C_{12}-C_{15}$ при трансформации этанола составил 26 масс.%; при трансформации пропанола 20 масс.%

Полученные данные, представленные на рис. 7 8, показывают, что максимальный выход ароматических углеводородов с числом атомов углерода C_7-C_9 составил при трансформации этанола составил 32 масс. %; при каталитической трансформации пропанола 26 масс.%. Сравнимые результаты получены и для выхода ароматических углеводородов $C_{10}-C_{11}$ – 29-31 масс.%. Таким образом, можно сделать вывод по максимальному выходу ароматических углеводородов – 32 масс. % достигается при каталитической трансформации с использованием этанола и пропанола, $T=410^{\circ}\text{C}$, скорость потока спирта 0,5 мл/мин.

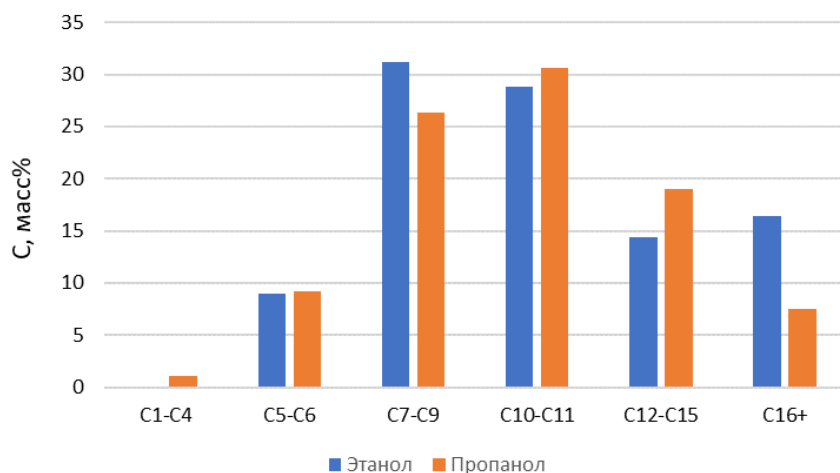


Рис. 7. Распределение концентраций фаз в зависимости от типа спирта, используемого в процессе каталитической трансформации при $T=410^{\circ}\text{C}$ и $v=0,5$ мл/мин

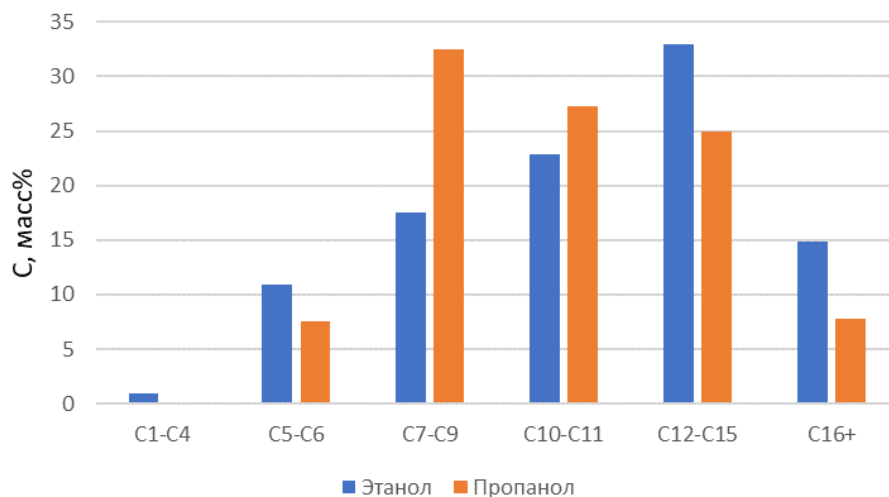


Рис. 8. Распределение концентраций фаз в зависимости от типа спирта, используемого в процессе каталитической трансформации при $T=450^{\circ}\text{C}$ и $v=0,5$ мл/мин

Полученные в ходе исследования данные о количественном соотношении: исходное вещество-продукт в процессе каталитической трансформации алифатических спиртов, на порядок превышают количественные данные по выходу ароматических углеводородов представленные в зарубежных источниках. Таким образом, исследования оптимальных условий проведения процесса каталитической трансформации на пористых катализаторах ZSM-5 алифатических спиртов, которые являются доступными энергетическими ресурсами,

являются перспективными в решении задачи промышленного синтеза ароматических соединений.

Список литературы

1. Ingram, L. O. Enteric bacterial catalysts for ethanol production. *Biotechnology Progress* / L. O. Ingram // *Biotechnology Progress*, 1999. – № 15. – P. 855–866.
2. Fukuda, H. Bioenergy: sustainable fuels from biomass by yeast and fungal whole cell biocatalysts / H. Fukuda, A. Kondo, S. Tamalampudi // *Biochemical Engineering Journal*, 2009. – № 44. – P. 2–12.
3. Ezeji, T. Production of aceone-butanol-ethanol (ABE) in a continuous flow bioreactor using degermed corn and *Clostridium beijerinckii* / T. Ezeji, N. Qureshi, H. Blanschek // *Process Biochemistry*, 2005. – № 42(1). – P. 34–39.
4. Parekh, M. Pilot-scale production of butanol by *Clostridium beijerinckii* BA101 using a low cost fermentation medium based on corn steep water / M. Parekh, J. Formanek, H. Blaschek // *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1999. – № 51(2). – P.152–157.
5. Demirbas, A. Biofuels from Agricultural Biomass / A. Demirbas // *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 2009. – № 31. – P.1573–1582.
6. Hall, D. O. Biomass for energy: supply prospects, in *Renewable Energy-Sources for Fuels and Electricity* / D. O. Hall, T. B. Johansson // Washington DC: Island Press, 1993.

Об авторах:

ДОЛУДА Валентин Юрьевич, к.х.н, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» химико-технологический факультет (170026, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, 22). e-mail: doludav@yandex.ru.

ЛАКИНА Наталия Валерьевна, к.х.н, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», химико-технологический факультет (170026, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, 22). e-mail: lakina@yandex.ru.

БРОВКО Роман Викторович, специалист по УМР кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», химико-технологический факультет (170026, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, 22). e-mail: romanvictorovich69@mail.ru

СУЛЬМАН Михаил Геннадьевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой Биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, 22). e-mail: sulmanmikhail@yandex.ru

Investigation of optimal physico-chemical parameters of the catalytic transformation of ethanol and isopropanol into aromatic hydrocarbons

V.Y. Doluda, N.V. Lakina, R.V. Brovko, M.G. Sulman

Tver State Technical University, Tver

In this study, experiments were carried out on varying the temperature, the rate of supply of aliphatic alcohol, and a comparative characteristic of the quantitative content of aromatic hydrocarbons during the process of catalytic transformation of alcohols on zeolite type ZSM-5 using ethanol and propanol as starting materials. It is shown that at T=3700C using ethanol and propanol, the yield of aromatic hydrocarbons C10- C11 was 34 wt.%. The maximum yield of aromatic hydrocarbons was 46 wt.% was observed at an alcohol supply rate of 0.05 ml/min. The work also achieved the maximum yield of aromatic hydrocarbons with different hydrocarbon structures in the temperature range 3700C-4100C, which is 10-15% higher than indicated in foreign studies. This indicates the prospects for further research in the field of studying the physico-chemical conditions of the catalytic transformation of aliphatic alcohols in order to improve the quality of biofuels and resource conservation.

Keywords: *synthesis of aromatic hydrocarbons, catalytic transformation, ethanol, propanol, biofuels, bio-alcohols.*

Дата поступления в редакцию: 11.09.2024.

Дата принятия в печать: 16.09.2024.