

УДК 662.754

## КОНВЕРСИЯ ЭТАНОЛА НА ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩЕМ ЦЕОЛИТЕ ZSM-5

В.В. Лунин<sup>1</sup>, В.Ф. Третьяков<sup>2</sup>, Р.И. Кузьмина<sup>3</sup>, А.Ю. Пилипенко<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова; <sup>2</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева; <sup>3</sup>Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского; e-mail: kuzminaraisa@mail.ru

Проведено модифицирование высококремнистого цеолита ZSM-5 цирконием и исследованы направления химических превращений этанола на его поверхности. Показано влияние параметров процесса на направления превращения продуктов дегидратации этанола. Методом низкотемпературной адсорбции азота определена удельная поверхность катализатора и предложен механизм образования ароматических углеводородов на поверхности модифицированного цеолита ZSM-5.

**Ключевые слова:** этанол, цеолит, ZSM-5, спирт, этилен, крекинг, изомеризация, ароматизация.

В начале XXI в. произошли существенные изменения во взглядах на будущее мировой энергетики и роль различных источников углеводородного сырья. Уже не вызывает сомнения, что важную роль в экономике будут играть процессы переработки низших спиртов в углеводороды бензинового ряда, которыми постепенно придется замещать используемое ныне моторное топливо из нефтяного сырья. Большинство промышленных процессов основано на каталитических реакциях, и их совершенствование обычно связано с разработкой новых катализаторов. Известно, что гетерогенные катализаторы кислотного-основного типа ускоряют реакции дегидратации кислородсодержащих веществ разных классов. Варьируя параметры процесса конверсии этанола, можно получать разнообразный набор углеводородов бензинового ряда [1].

Перспективными катализаторами конверсии этанола в ароматические углеводороды и углеводороды бензинового ряда являются катализаторы на основе гидрированной формы цеолитов типа ZSM-5 [2–4]. Спектр продуктов, получаемых в ходе конверсии этанола на катализаторах HZSM-5, довольно широк и включает в себя олефины, парафины, циклические углеводороды, а так же бензол и его метил- и этилзамещенные производные [5, 6].

Введение в состав цеолита ZSM-5 металлов, в том числе переходных, благоприятствует олигомеризации этилена в углеводороды C<sub>5+</sub>, обеспечивает протекание реакций дегидрирования парафинов в олефины и нафтенов в ароматические углеводороды. Цеолит ZSM-5 многие исследователи модифицировали металлами (Fe,

Ga, Ti, Co, Zn, Ni и др.), однако результаты этих работ свидетельствуют о необходимости получения более активного катализатора олигомеризации [7]. Так, в работе [8] цеолит ZSM-5 модифицировали цирконием. В результате изучения модифицированного катализатора было отмечено увеличение кислотности L-центров, повышение термостабильности до 923 К и увеличение выхода C<sub>3+</sub>-углеводородов по сравнению с исходным цеолитом.

Авторы работы [8] предполагают, что низкая кислотность поверхности ZSM-5 благоприятствует образованию пропилена, а высокая – образованию парафинов, C<sub>5+</sub>-углеводородов (алифатических и ароматических). Высшие C<sub>3+</sub>-углеводороды (алифатические и ароматические) образуются в процессе конверсии этанола и, вероятно, также подвергаются крекингу при высокой температуре, образуя больше легких олефинов, этилена и пропилена, т.е. распределение продуктов превращения этанола лимитируется термодинамическим равновесием.

В настоящее время существуют работы по превращению этанола на цеолитах типа ZSM-5 с разным мольным отношением Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>, но до сих пор нет достоверного механизма конверсии этанола на поверхности цеолита, а также неизвестно, каково влияние модификатора на характер протекания реакций.

Цель данной работы состояла в изучении зависимости состава продуктов конверсии этанола на высококремнистом цеолите ZSM-5 (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 80 моль/моль), модифицированном цирконием, от температуры и объемной скорости подачи сырья.

## Экспериментальная часть

Исследуемая цирконий-цеолитная система с массовым содержанием металлического циркония 1% приготовлена методом пропитки предварительно прокаленного порошка цеолита ZSM-5 с мольным соотношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$  моль/моль в растворе сульфата циркония (IV) с заранее рассчитанным содержанием циркония. Цеолит, пропитанный раствором сульфата циркония (IV), прокаливали в муфельном шкафу при температуре 500°C в течение 2 ч.

Изучение каталитической активности 1%-го цеолита Zr-ZSM-5 в H-форме с мольным отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$  моль/моль осуществляли на лабораторной установке проточного типа. Опыт проводили в интервале температур 300–500°C с шагом в 50°C при атмосферном давлении. Объемная скорость подачи этанола составляла  $1 \text{ ч}^{-1}$ .

Образцы порошкообразного катализатора были предварительно спрессованы и прокалены при 500°C. Нами исследована фракция с размером зерна 2–3 мм. Объем загрузки катализатора составлял  $11 \text{ см}^3$ . Перед испытанием катализатор активировали в токе воздуха при температуре 500°C в течение 1 ч при скорости подачи газа 2 л/ч. Затем в течение 0,5 ч установку продували гелием в целях создания инертной атмосферы внутри реактора.

Хроматографический анализ продуктов проводили на хроматографе «Кристалл 5000», предназначенном для анализа органических соединений с температурой кипения до 250°C. Хроматограф оснащен колонкой DB-1 (длина 100 м, диаметр 0,25 мм). В качестве неподвижной жидкой фазы использовали полиметилсилоксан, а газ-носителя – гелий.

Анализ компонентного состава проводили с помощью пламенно-ионизационного детектора (ПИД). Для идентификации компонентов использовали стандарты «Алкилаты», «Нафта», «Риформат». Расчет концентрации компонентов, средней молекулярной массы, относительной плотности, давления насыщенных паров, октановых чисел по ИМ и ММ, температуры выкипания проводили с помощью программы «Хроматэк-Аналитик», специально разработанной для детального углеводородного анализа.

Удельную поверхность определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе «Quantachrome NOVA 1200e». Расчет удельной поверхности проводили методом ВЕТ (метод Брунауэра–Эммета–Теллера).

## Результаты и их обсуждение

В целях изучения активности катализатора при разной температуре исследована конверсия этилового спирта на поверхности цеолита (1%-й Zr-ZSM-5 с мольным отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$  моль/моль), активированного в токе воздуха, при объемной скорости подачи сырья 1 и  $2 \text{ ч}^{-1}$ . Результаты хроматографического анализа продуктов приведены в табл. 1.

Исследование влияния температуры на конверсию этанола показало, что с ростом температуры увеличивается выход парафинов  $\text{C}_1\text{--C}_3$  и ароматических углеводородов  $\text{C}_6\text{--C}_8$  при снижении выхода олефинов  $\text{C}_2\text{--C}_4$  и алифатических углеводородов  $\text{C}_5$ . Установлено, что с увеличением температуры процесса глубина превращений этанола достигает 99,9%. Максимальный выход изоалканов наблюдается при температуре процесса 350°C.

Анализ состава образующихся ароматических углеводородов указывает на превалирование толуола и ксилолов, максимальное содержание которых в продуктах реакции наблюдается при температуре 400°C.

С увеличением температуры процесса увеличивается октановое число полученного катализата за счет увеличения содержания ароматических углеводородов и углеводородов *изо*-строения (табл. 2).

Наилучший углеводородный состав отмечен при 350°C. В этом случае содержание изопарафинов составляет 24,8 мас.%, аренов – 11,8 мас.%, бензола – 1 мас.%, что удовлетворяет стандартам моторного топлива класса Евро-5.

При повышении температуры наблюдается снижение селективности по реакциям изомеризации и ее увеличение по ароматическим продуктам и продуктам реакций крекинга. Вероятно, это обусловлено (помимо влияния термодинамических факторов) диффузионным торможением молекул изопарафинов, что способствует протеканию вторичных реакций дегидроциклизации, крекинга.

Изучено влияние времени контакта (скорости подачи этанола) на состав продуктов реакции. Наилучший углеводородный состав отмечен при температуре 350°C, поэтому при этой температуре мы провели опыт с объемной скоростью подачи сырья  $2 \text{ ч}^{-1}$ . Результаты данных конверсии этанола представлены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что при увеличении объемной скорости до  $2 \text{ ч}^{-1}$  наблюдается увеличение выхода аренов  $\text{C}_9\text{--C}_{14}$  и снижение выхода аренов  $\text{C}_6\text{--C}_8$ . Вероятно, происходит алкилирование производных бензола продуктами реакций крекинга, так как в продуктах реакции отмечен рост углево-

Т а б л и ц а 1

**Углеводородный состав жидких и газообразных продуктов  
(катализатор Zr-ZSM-5, M = 80 моль/моль, объемная скорость подачи сырья 1 ч<sup>-1</sup>)**

Продукт	Содержание компонента, мас.%				
	300°C	350°C	400°C	450°C	500°C
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	–	0,8	1,7	3,5	4,6
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1,4	0,9	0,3	0,9	1,3
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	7,7	5,6	14,8	16,2	18,8
<i>n</i> -C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	1,8	3,3	0,7	0,6	0,4
<i>n</i> -гексан	0,7	0,5	0,1	0,0	0,0
<i>i</i> -C <sub>4</sub> -C <sub>6</sub>	19,1	19,0	13,6	9,5	8,3
<i>i</i> -C <sub>7</sub> -C <sub>14</sub>	3,7	5,8	1,3	0,8	0,2
<i>n</i> -C <sub>7</sub> -C <sub>14</sub>	0,6	0,2	0,2	0,1	0,0
Алкены C <sub>4</sub> -C <sub>6</sub>	3,6	1,5	0,1	0,2	0,2
Алкены C <sub>7</sub> -C <sub>14</sub>	1,4	0,7	0,0	0,0	0,0
Аг-C <sub>6</sub> -C <sub>8</sub>	3,3	8,0	19,0	17,0	18,8
Аг-C <sub>9</sub> -C <sub>14</sub>	3,5	3,8	1,9	1,3	0,8
Нафтены C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	0,6	1,0	0,1	0,1	0,0
Нафтены C <sub>7</sub> -C <sub>14</sub>	2,0	1,6	0,5	0,4	0,3
H <sub>2</sub> O	50,5	47,2	45,6	49,2	46,1

Т а б л и ц а 2

**Октановое число катализата (катализатор Zr-ZSM-5, M = 80 моль/моль)**

Температура, °C	300	350	400	450	500
ОЧ <sub>ИМ</sub>	94	100	115	117	118
ОЧ <sub>ММ</sub>	81	83	96	97	97

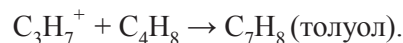
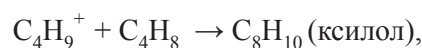
П р и м е ч а н и е. ОЧ<sub>ИМ</sub> – октановое число по исследовательскому методу; ОЧ<sub>ММ</sub> – октановое число по моторному методу.

дородов с нечетным числом атомов углерода. Увеличился также выход изопарафинов C<sub>7</sub>-C<sub>14</sub>. Возможно, что при малом времени контакта термодинамически более выгодны реакции изомеризации на кислотных центрах с последующим крекингом углеводородной цепи.

Детальное исследование конверсии этанола на катализаторах разного состава подтверждает известную последовательность образования продуктов реакции конверсии этанола и схему трансформации низших спиртов в углеводороды C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> [9, 10].

Существуют несколько возможных путей образования ароматических соединений при конверсии этилового спирта на цеолитах типа ZSM-5.

Во-первых, они могут формироваться путем присоединительной полимеризации олефинов [11, 12]. При этом карбениевый ион и олефин дают олефин с большим молекулярным весом, который циклизуется с перераспределением водорода и образует ароматический углеводород:



Во-вторых, ароматические углеводороды могут формироваться в результате реакции диспропорционирования, изомеризации, алкилирования, деалкилирования или крекинга первично образовавшихся аренов. Авторы работы [13] предполагают, что все ароматические соединения образуются путем циклизации олефинов, которые являются

Т а б л и ц а 3

## Общий углеводородный состав жидких и газообразных продуктов при температуре 350°C

Продукты	Содержание компонентов, мас. %	
	Объемная скорость подачи сырья, 1 ч <sup>-1</sup>	Объемная скорость подачи сырья, 2 ч <sup>-1</sup>
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	0,8	0,1
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,9	2,7
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	5,6	7,9
<i>n</i> -C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	3,3	0,7
<i>n</i> -гексан	0,5	1,2
<i>i</i> -C <sub>4</sub> -C <sub>6</sub>	19,0	13,2
<i>i</i> -C <sub>7</sub> -C <sub>14</sub>	5,8	10,5
<i>n</i> -C <sub>7</sub> -C <sub>14</sub>	0,2	0,5
Алкены C <sub>4</sub> -C <sub>6</sub>	1,5	2,4
Алкены C <sub>7</sub> -C <sub>14</sub>	0,7	0,9
Аг-C <sub>6</sub> -C <sub>8</sub>	8,0	0,1
Аг-C <sub>9</sub> -C <sub>14</sub>	3,8	4,3
Нафтены C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	1,0	1,0
Нафтены C <sub>7</sub> -C <sub>14</sub>	1,6	3,3
H <sub>2</sub> O	47,2	51,2

вторичными и нестабильными интермедиатами. Среди ароматических продуктов нестабильными являются лишь *para*-ксилол и *para*-метилбензол, в то время как их изомеры стабильны. Среди ароматических продуктов эти соединения являются первично образующимися и легко изомеризуются в термодинамически более стабильные *meta*- и *ortho*-изомеры.

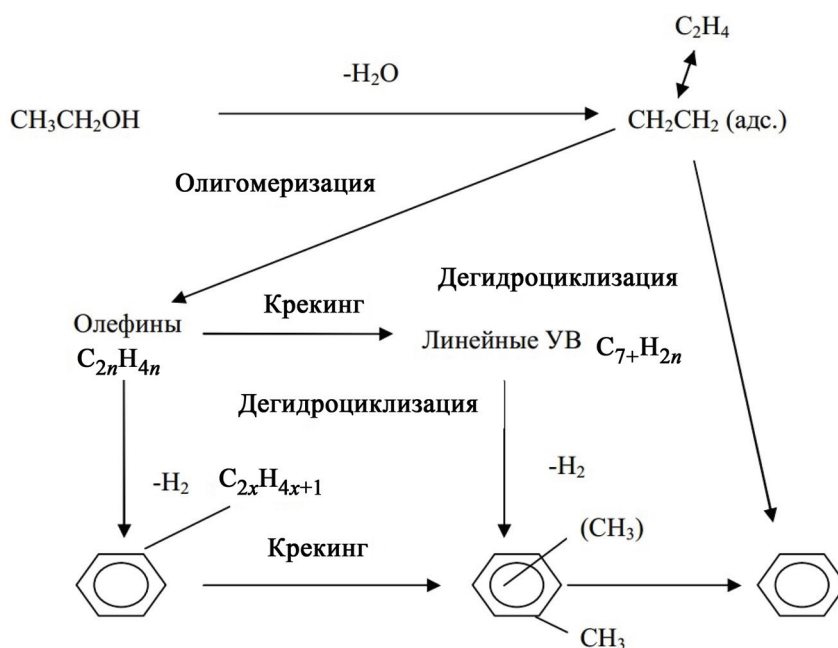
При образовании ароматических соединений имеет место и алкилирование частицами CH<sub>3</sub><sup>+</sup> и C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>. Алкилирования карбениевыми ионами C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup> и C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup> не происходит из-за ограничений, которые накладывает структура ZSM-5 (рис. 1).

В работе [14] отмечается, что при температуре выше 573 К термостойкие катализаторы (цеолиты) участвуют в ряде реакций, сопровождаемых значительным образованием алкилароматических углеводородов. Естественным объяснением высокого выхода алкилароматических углеводородов при температуре свыше 600 К служит вполне разумный довод – активными частицами вместо оксониевых ионов и алкокси-групп становятся карбениевые и алкиларениевые ионы [15, 16]. Именно они ответственны за высокий выход олефиновых и алкилароматических углеводородов. Опубликованные

схемы образования углеводородов C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> основаны на инструментальных и кинетических методах анализа продуктов реакции [17–19]. В последней работе [19] предполагается, что в рамках механизма «углеводородного котла» все ароматические углеводороды образуются путем дегидроциклизации олефинов. Первичными являются 1,4-диметилбензол и 1-метил-4-этилбензол, изомеризуемые далее в другие алкилбензолы. Бензол является вторичным продуктом, количество которого зависит от кислотных свойств катализатора и температуры реакции. При повышенной кислотности и высокой температуре возрастает выход бензола и его производных.

Появление большого количества продуктов с нечетным количеством атомов углерода в остове говорит о разрыве C–C-связей в ходе конверсии биоэтанола. Однако данный разрыв может происходить в случае крекинга углеводородных остатков, содержащих большее количество атомов углерода, например C<sub>10</sub> или C<sub>12</sub>. Очевидно, что при конверсии этанола образование толуола может происходить по следующим механизмам (рисунок) [9, 10]:

1. Алкилирование бензола метильными фрагментами распада биоэтанола.



2. Расщепление производных бензола, образующихся в результате циклизации алкильных фрагментов.

3. Дегидроциклизация  $C_{7+}$ -углеводородов – продуктов крекинга более длинных цепей.

Исследование структуры 1%-го Zr–ZSM-5 ( $M = 80$  моль/моль) показало, что его удельная поверхность составляет  $205 \text{ м}^2/\text{г}$ . Каталитическая система в большей степени представлена микропорами ( $0,50\text{--}0,56 \text{ нм}$ ). Объем пор ZSM-5 в среднем равен  $0,17 \text{ мл/г}$ .

Влияние пористой структуры ZSM-5 проявляется в высокой стойкости к отравлению коксогенными структурами. Это объясняется тем, что ограниченный диаметр каналов ZSM-5 и отсутствие больших полостей препятствуют образованию внутри кристаллов крупных молекул типа поликонденсированных ароматических соединений, которые не могут диффундировать из пор и служат одним из источников кокса, дезактивируя катализатор [20].

Исходя из структуры катализатора можно предположить, что при низкой температуре лимитирующей стадией гетерогенного процесса является химическая реакция (кинетическая область). При повышении температуры константа скорости химической реакции быстро увеличивается, и, начиная с некоторой температуры, когда скорость реакции начинает превышать скорость диффузии, лимитирующей стадией становится процесс диффузии (диффузионная область). Для данной системы этот переход наблюдается при температуре  $350\text{--}400^\circ\text{C}$ .

Таким образом, в результате исследования установлено, что при повышении температуры наблюдается снижение селективности по реакциям изомеризации и увеличение селективности по ароматическим продуктам и продуктам реакций крекинга. Вероятно, помимо термодинамических факторов, это обусловлено диффузионным торможением молекул *изо*-парафинов в поре катализатора, что способствует протеканию вторичных реакций дегидрирования, дегидроциклизации и крекинга.

Введение модификатора (циркония) изменило каталитическую активность ZSM-5 – в пересчете на жидкие продукты выход изопарафинов увеличился с  $17,6$  до  $39 \text{ мас.}\%$ , выход ароматических компонентов снизился с  $57,6$  до  $26,3 \text{ мас.}\%$ , а бензола – с  $4$  до  $1 \text{ мас.}\%$ .

Исследование каталитической активности цирконийсодержащего цеолитного катализатора (1%-й Zr–SM-5 с мольным соотношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$ ) в реакции этанола показало, что образование ароматических углеводородов осуществляется путем дегидроциклизации промежуточных олефинов.

Высокие октановые числа полученных жидких продуктов (до  $100$  по исследовательскому методу), глубокая степень превращения этанола (до  $99\%$ ), высокая селективность по ароматическим продуктам (до  $19 \text{ мас.}\%$ ) и изокомпонентам ( $40 \text{ мас.}\%$ ) указывают на перспективность этого катализатора для промышленного процесса получения компонентов моторных топлив.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ермаков Р.В., Плахотник В.А., Писаренко В.Н. // Успехи в химии и химической технологии. 2007. Т. 21. С. 23.
2. Aguayo A.T. et al. // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2002. Vol. 77. P. 211.
3. Machado N.R.C.F., et al. // Fuel. 2005. Vol. 84. P. 2064.
4. Ingram C.W., Lancashire R.J. // Catal. Lett. 1995. Vol. 31. P. 395.
5. Johansson R., et al. // Catal. Lett. 2009. Vol. 127. P. 1.
6. Barthos R., Szchenyi A., Solymosi F. // J. Phys. Chem. B. 2006. Vol. 110. P. 21816.
7. Сяобо Ли, Сяойин Цзин // Химия и технология топлив и масел. 2013. Vol. 2. С. 37.
8. Song Z., Takahashi A., Mimura N., Fujitani T. // Catal. Lett. 2009. Vol. 131. P. 364.
9. Третьяков В.Ф., Макаревич Ю.И., Талышинский Р.М. и др. // Вестн. МИТХТ. 2010. Т. 5. № 4. С. 77.
10. Иса Юсуф. Конверсия этанола на цеолитных катализаторах. Автореф. дис. М., 2009.
11. Хусид Б.Л., Чукин Г.Д., Ростанин Н.Н., Коновальчиков Л.Д., Сурин С.А., Нефедов Б.К., Ростанин Е.Д. // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. № 4. С. 906.
12. Третьяков В.Ф., Чан Тхи Куинь Ньы, Третьяков К.В., Сильченкова О.Н., Матыйшак В.А. // ЖФХ. 2013. Т. 87. № 6. С. 962.
13. Пономарев О.А., Московская И.Ф., Романовский Б.В. // Кинетика и катализ. 2004. Т. 45. № 3. С. 426.
14. Ермаков Р.В., Плахотник В.А. // Нефтехимия. 2005. Т. 48. № 1. С. 3.
15. Arstad B., Kolboe S. // Catal. Lett. 2001. Vol. 71. P. 209.
16. Seiler M., Wang W., Buchholz A. et al. // Catal. Lett. 2003. Vol. 88. P. 187.
17. Dejafre P., Vedrine J.C., Bolis V., Derouance E.G. // J. Catal. 1980. Vol. 63. P. 331.
18. Исагулянец Г.В., Гитис К.М., Дубинский Ю.Г. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. Т. 1. С. 75.
19. Пономарева О.А., Московская И.Ф., Романовский Б.В. // Кинетика и катализ. 2004. Т. 45. № 3. С. 426.
20. Россоловская Е.Н., Барсуков О.В., Мегедь Н.Ф. и др. // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. № 2. С. 422.

Поступила в редакцию 25.05.15

## ETHANOL CONVERSION OVER ZIRCONIUM-CONTAINING ZSM-5 ZEOLITE

V.V. Lunin<sup>1</sup>, V.F. Tretyakov<sup>2</sup>, R.I. Kuzmina<sup>3</sup>, A.Y. Pilipenko<sup>3</sup>

<sup>1</sup>M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technology; <sup>2</sup>A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis; <sup>3</sup>N.G. Chernyshevsky Saratov State University; e-mail: kuzminaraisa@mail.ru

**A modification of high-silicon zeolite ZSM-5 by zirconium is carried out and a direction chemical conversion of ethanol on the surface of this system is studied. Shows influence of process parameters on the direction of transformation products of ethanol. Specific surface area of the catalyst is defined by low-temperature nitrogen adsorption and the mechanism of formation of aromatic hydrocarbons on the surface of modified zeolite.**

**Key words:** ethanol, zeolite, ZSM-5, an alcohol, ethylene cracking, isomerization, aromatization.

**Сведения об авторах:** Лунин Валерий Васильевич – декан химического факультета МГУ, академик РАН, профессор (vvlunin@kge.msu.ru); Третьяков Валентин Филиппович – зав. отделом Института нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, докт. хим. наук; Кузьмина Раиса Ивановна – зав. кафедрой нефтехимии и техногенной безопасности Саратовского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского, докт. хим. наук (kuzminaraisa@mail.ru); Пилипенко Антон Юрьевич – аспирант Саратовского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского (anton-pilipenko@mail.ru).