

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ



УДК 544.032.7

ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ ПРЕКУРСОРОВ В СИНТЕЗЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

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

Тверской государственный технический университет (г. Тверь)

© Белоусова Ю.А., Лакина Н.В., Долуда В.Ю.,
Степанов Е.Д., Соловьев К.Э., 2023

Аннотация. Изучены условия эффективной трансформации алифатических спиртов в присутствии катализаторов типа ZSM-5. Сделаны выводы, что для получения наибольшего количества ароматических фракций C_{6+} , необходимых для образования биологически активных веществ, требуется проводить процесс трансформации при температуре 450 °С; наибольшее значение концентрации фазы C_5-C_6 (39,5 масс. %) достигается при скорости подачи алифатического спирта 0,3 мл/мин, наименьшее (15,5 масс. %) – при скорости 0,15 мл/мин.

Ключевые слова: синтез углеводородов, цеолит, каталитическая трансформация, алифатические спирты, ароматические углеводороды.

DOI: 10.46573/2658-7459-2023-1-70-78

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время синтез синтетических углеводородов стал крайне важным из-за сокращения естественных источников получения сырья, энергетических и экологических проблем, а также из-за изменений климата, вызванных в частности выбросами парниковых газов.

Искусственные углеводороды можно получить из различного органического материала: растений и остатков сельскохозяйственных культур (биомассы). Эти продукты могут служить полноценной альтернативой природным углеводородам, производимым из нефти, газа. Сегодня по причине развития передовых технологий имеет место значительный спрос на косметические вещества и энергию, что приводит к чрезмерному потреблению ископаемого сырья.

Синтетические углеводороды также содержат намного меньше серы и азота, чем нефтяные источники. Выбросы углекислого газа являются нежелательными, неприятными последствиями химического производства. Объемы этих выбросов продолжают увеличиваться, что негативно сказывается на окружающей среде. На рис. 1 представлены

данные о выбросах углекислого газа, возникших на химических производствах, в различных странах [1–4].

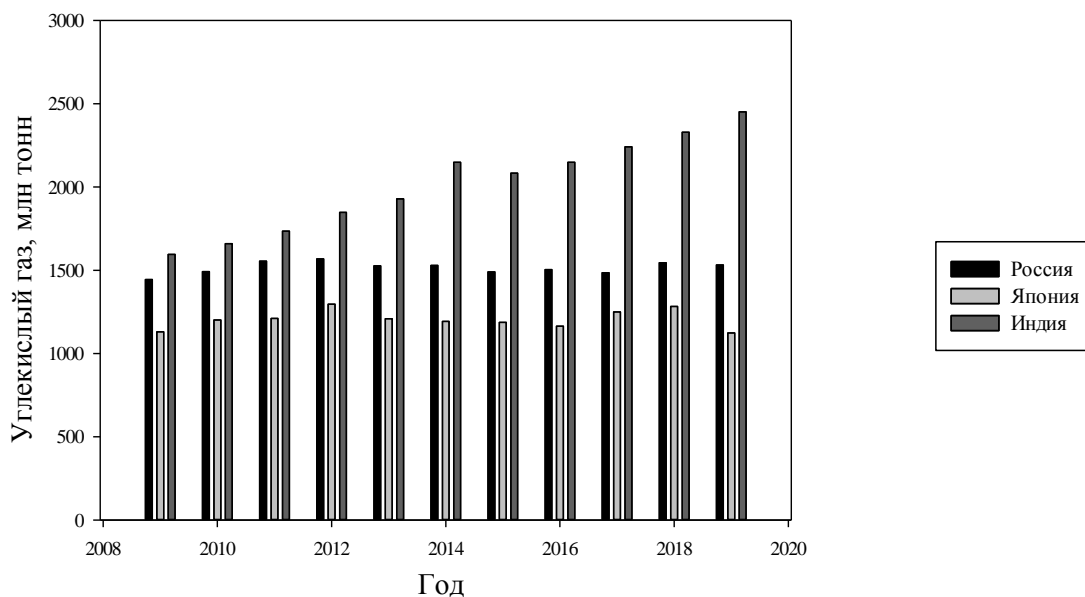


Рис. 1. Статистические данные по выбросу углекислого газа

Наиболее важно с экологической точки зрения искать возможности перехода с природного сырья и природных углеводородов на синтетические, возникающие при разнообразных химических превращениях. Наиболее простой и дешевый способ получения синтетических углеводородов – каталитический синтез спиртов на мезопористом цеолитном катализаторе HZSM-5. Благодаря этому процессу можно создать широкий спектр различных углеводородов, которые могут быть использованы во многих сферах жизнедеятельности человека.

Цеолиты представляют собой микropористые кристаллические твердые вещества с четкой структурой (рис. 2) [7].

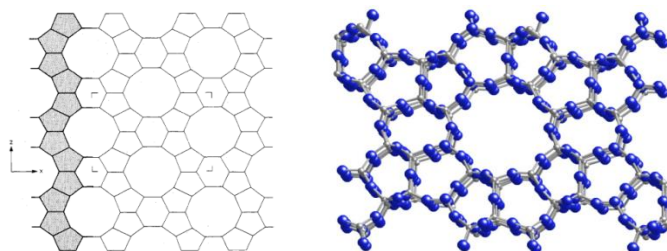


Рис. 2. Структура катализатора

Катализаторы неорганической природы обычно содержат систему пор и полостей дискретного размера, сравнимых по этому параметру с небольшими органическими молекулами. Из-за дешевизны и универсальности катализатор используется в различных химических операциях, например сорбции, каталитическом превращении, операциях ионного обмена [8, 9].

Важной особенностью структуры цеолитов является наличие трехмерного анионного каркаса, построенного из тетраэдров SiO_4 и AlO_4 , связанных друг с другом посредством прочных мостиков Si-O-Si и Si-O-Al . Благодаря этому образуется система внутрикристаллических пор и полостей, в которых легко происходят окклюзия и образование молекул соответствующего размера. С наличием этих пор и полостей в каркасе безводного цеолита связаны важные молекулярно-ситовые свойства цеолитов, в частности способность к избирательной адсорбции и десорбции молекул определенных размеров (рис. 3) [10].

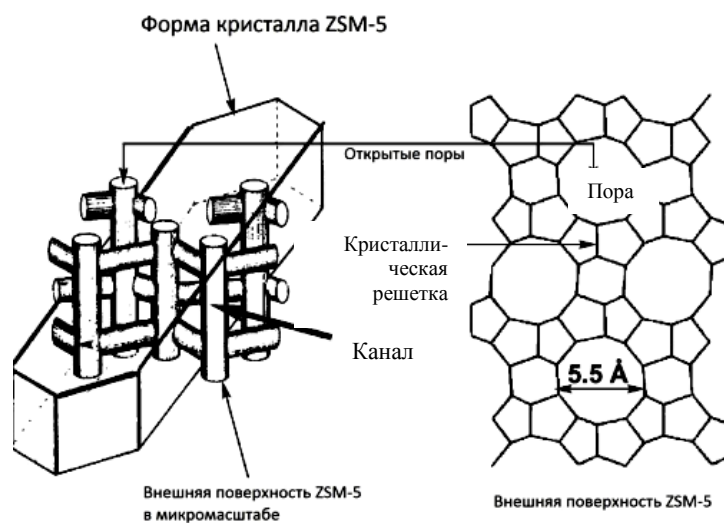


Рис. 3. Схематичное изображение каналов и внешней поверхности цеолита

Ионы алюминия занимают особое положение в кристаллической решетке цеолитов. Они изоморфно замещают в каркасе ионы кремния, но имеют тетраэдрическую координацию по отношению к ионам кислорода. Вследствие этого координационное число и валентность алюминия не совпадают, что приводит к появлению избыточного отрицательного заряда на алюмокислородном тетраэдре AlO_4 . Этот заряд может быть компенсирован либо катионом металла, либо протоном (в декатионированных формах цеолита). Компенсирующий протон образует ковалентную связь с одним из четырех атомов кислорода в тетраэдре AlO_4 , в результате чего образуются изолированные структурные гидроксильные группы мостикового типа, являющиеся сильными брэнстедовскими кислотными центрами (В-центрами, БКЦ), в свою очередь, обладающими протонодонорными свойствами (рис. 4).



Рис. 4. Брэнстедовские и льюисовские кислотные центры в цеолитах

Цеолиты содержат также апротонные, или льюисовские, кислотные центры (L-центры, ЛКЦ), обладающие электроноакцепторными свойствами (см. рис. 4). К ним относятся различные координационно не насыщенные атомы или ионы решетки, имеющие вакантную р-орбиталь, а также обменные катионы с положительным зарядом. При дегидроксилировании водородных форм цеолитов образуются тетраэдры AlO_4 , лишенные протона, который компенсирует их заряд, и характеризующиеся свойствами оснований Льюиса. Предполагается, что центрами, определяющими каталитическую активность H-форм цеолитов в ароматизации алифатических углеводородов, являются сильные БКЦ, на которых протекают реакции крекинга, олигомеризации и ароматизации олигомерных структур. В то же время не исключается участие на некоторых стадиях ЛКЦ.

Особенности морфологического строения и распределения кислотных центров ZSM-5 позволяют получить катализатор, при работе на котором достигается максимальная конверсия спиртов и демонстрируется высокая селективность в отношении углеводородов с содержанием углеродных атомов больше 6 (C_{6+}).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследование процесса каталитической трансформации изопропанола проводилось в трубчатой реакторной установке непрерывного действия (рис. 5).

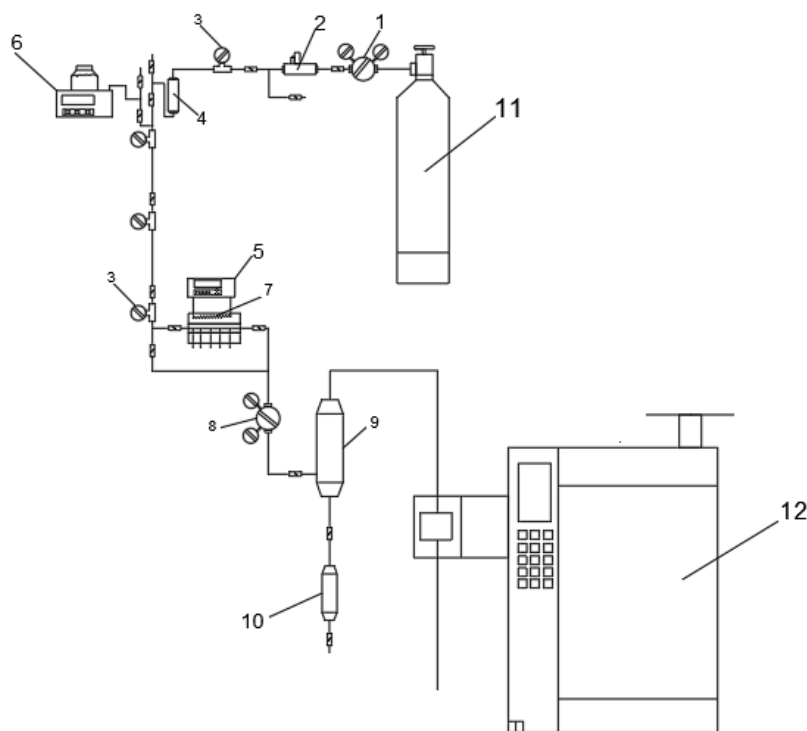


Рис. 5. Реакторная установка трансформации изопропанола в углеводороды:
1 – редуктор давления азота; 2 – дозатор массового расхода азота; 3 – манометр;
4 – буферная емкость; 5 – контроллер температуры;
6 – насос для подачи изопропанола; 7 – реактор синтеза углеводородов;
8 – регулятор давления в системе; 9 – холодильник; 10 – коллектор фракций;
11 – баллон с азотом; 12 – хроматограф

В смеситель, нагретый до необходимой температуры и заполненный стеклянными шариками или катализатором (в зависимости от режима проведения эксперимента), насосом подавался изопропанол. При этом происходило образование паровой смеси. Газовая смесь изопропанола и (или) азота поступала в реактор с цеолитом, где происходил синтез дипропилового эфира. Полученный дипропиловый эфир отделялся от воды и изопропанола в холодильнике, затем поступал в реактор, нагретый до необходимой реакционной температуры (450 °С) и заполненный цеолитом. Жидкие пробы отбирались один раз в сутки; определяли массу, долю жидкой фракции и состав углеводородной фракции.

Анализ продуктов реакции проводился методом газовой хроматографии с помощью газового хроматографа «Кристалл-2000» (Россия), оснащенного пламенно-ионизационным детектором и детектором по теплопроводности с использованием капиллярной колонки MS-1; диаметр колонки составлял 0,32 мм, максимальная температура ее термостатирования 310 °С.

Температура термостата хроматографа 50 °С, испарителя 300 °С; давление было равно 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 равен 1, давление в испарителе 200 кПа, время введения пробы 5,00 с.

Программа изменения температуры: выдержка 10 мин при 50 °С, подъем до 310 °С со скоростью 10 °С/мин, выдержка 15 мин. Время подготовки хроматографа 1 мин. Температура источников ионов 260 °С, интерфейса 280 °С; продолжительность анализа 51 мин. Начальная измеряемая масса 10 а. е. м., конечная 400 а. е. м.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Было проведен поиск наиболее благоприятной температуры осуществления процесса каталитической трансформации спирта в синтетические прекурсоры синтеза биологически активных веществ и оптимального времени нахождения изопропанола в реакторе, заполненного катализатором типа ZSM-5 для получения наибольшего процентного содержания фракций, имеющих в составе компоненты ароматического происхождения. В серии опытов была выявлена оптимальная температура процесса, равная 450 °С. Данные, полученные в ходе экспериментов, были обработаны с помощью газового хроматографа «Кристалл 2000М».

В ходе опыта пробы отбирались ежедневно в течение нескольких дней. Результаты представлены в виде диаграммы (рис. б) с соответствующим разделением по углеродному составу. Мы видим на ней распределение концентраций фазы C₅–C₆ в зависимости от скорости подачи спирта (изопропанола) в реактор при температуре 450 °С. Наибольшее значение концентрации фазы C₅–C₆ (39,5 масс. %) достигается при скорости, равной 0,3 мл/мин, наименьшее (15,5 масс. %) – при скорости подачи алифатического спирта 0,15 мл/мин.

Полученные данные представлены в таблице.

Результаты проведенного эксперимента свидетельствуют о том, что выход фракционного состава зависит от времени реакции трансформации алифатического спирта. Эти данные показывают, что оптимальное время реакции для получения наиболее ценных ароматических углеводородов находится в интервале 54–102 ч. Наибольший выход продемонстрировали следующие углеводородные группы: C₅–C₆; C₇–C₈; C₁₀–C₁₁.

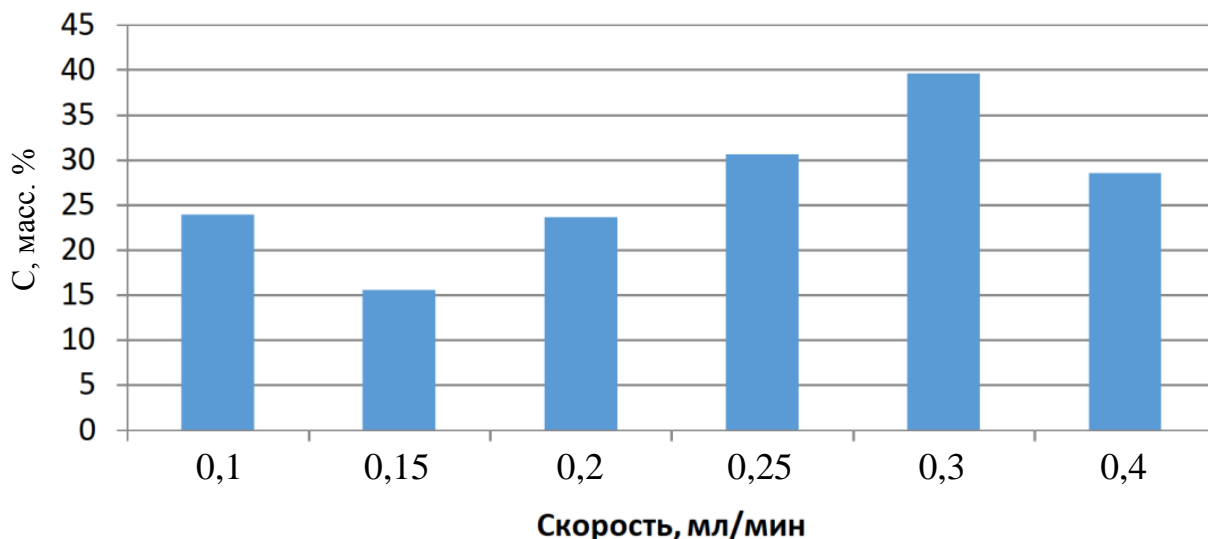


Рис. 6. Распределение концентраций фазы C₅-C₆ в зависимости от скорости подачи спирта (изопропанола) в реактор

Зависимость концентрации углеводородных групп от времени протекания реакции при температуре 450 °С

Время реакции, ч	Концентрация углеводородной группы, масс. %					
	C ₁ -C ₄	C ₅ -C ₆	C ₇ -C ₉	C ₁₀ -C ₁₁	C ₁₂ -C ₁₅	C ₁₆₊
24	0,0	2,0	28,0	35,0	23,0	12,5
30	0,0	4,0	24,0	35,0	28,0	9,0
48	0,0	1,0	16,0	36,0	37,0	9,8
54	1,5	23,0	23,0	25,0	24,0	4,2
72	2,0	23,0	24,0	24,7	22,0	4,0
78	2,1	25,0	25,0	22,0	20,0	5,5
96	1,7	27,0	27,0	22,0	18,0	3,5
102	2,1	31,0	27,0	20,0	16,0	3,0
120	0,0	8,0	25,0	30,0	29,0	8,0

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наиболее ценными продуктами, получаемыми на основе вышеперечисленных фракций, являются гексан и изомеры гексана, циклопропан, 1,1,2,2-тетрамethylциклопропан. Гексан – нейтральный растворитель лакокрасочных материалов, различных видов клея для мебели и обуви, адгезивов. Отметим, что из изомеров гексана подходят для рассмотренного нами процесса только имеющие наиболее разветвленную цепь – диметилгексаны (н-гексан ввиду склонности к детонации, наоборот, снижает

качество бензина). Циклопропан применяют для вводного и поддерживающего наркоза при кратковременных операциях (масочным методом), в сочетании с другими общими анестетиками и миорелаксантами – для наркоза при продолжительных оперативных вмешательствах. Циклопропан в концентрациях, обеспечивающих достаточную глубину общей анестезии, не оказывает влияния на слизистые оболочки дыхательных путей, функции печени и почек, не изменяет сократительную активность миокарда и не вызывает расстройств гемодинамики. 1,1,2,2-тетраметилциклопропан может быть промежуточным соединением для синтеза синтетических каннабиоидов.

Природные источники углеводородов исчерпаемы, поэтому переход на синтетические углеводороды сейчас крайне актуален. Одним из самых востребованных методов для получения указанных веществ является каталитическая трансформация алифатических спиртов в ароматические углеводороды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vasquez S.T. Transformation of acetone and isopropanol to hydrocarbons using HZSM-5 catalyst. Submitted to the Office of Graduate Studies of Texas A&M University in partial fulfillment of the requirements for the degree of master of science. Texas, 2009. 145 p.
2. Perkins G., Batalha N., Kumar A., Bhaskar T., Konarova M. Recent advances in liquefaction technologies for production of liquid hydrocarbon fuels from biomass and carbonaceous wastes // *Renewable and Sustainable Energy Review*. 2009. № 115. Pp. 56–79.
3. Vasquez S.T., Holtzapple M.T. Conversion of isopropanol and mixed alcohols to hydrocarbons using HZSM-5 catalyst in the MixAlco process // *Reaction Engineering, Kinetics and Catalysis*. 2013. № 59. Pp. 2549–2557.
4. Karthikeyan K.R., Yong W. Catalyst activity comparison of alcohols over zeolites // *Journal of Energy Chemistry*. 2013. № 22. Pp. 65–71.
5. Gayubo A.G., Aguyo A.T., Atutxa A., Aguado R., Bilbao J. Transformation of oxygenate components of biomass pyrolysis oil on a HZSM-5 zeolite. I. Alcohols and phenols // *Kinetics, Catalysis and Reaction Engineering*. 2004. № 43. Pp. 2610–2618.
6. Looney B. Carbon dioxide emissions // *Statistical review of world energy*. 2020. № 69. P. 15.
7. Olson D.H., Kokotailo G.T., Lawton S.L., Meier W.M. Crystal structure and structure-related properties of ZSM-5 // *J. Phys. Chem.* 1981. № 85. Pp. 2238–2243.
8. Barrer R.M. Hydrothermal chemistry of zeolites. L.: Academic Press, 1982. 360 p.
9. Čejka J., van Bekkum H., Corma A., Schüth F. Introduction to zeolite science and practice // *Studies in surface science and catalysis*. 2007. № 168. Pp. 1–1058.
10. Lei X., Jockush S., Ottaviani F., Turro N.J. In situ EPR investigation of the addition of persistent benzyl radicals to acrylates on ZSM-5 zeolites. Direct spectroscopic detection of the initial steps in a supramolecular photopolymerization // *Photochem. Photobiol.* 2003. V. 2. Pp. 1095–1100.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

БЕЛОУСОВА Юлия Андреевна – магистрант, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 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, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: lakina@yandex.ru

ДОЛУДА Валентин Юрьевич – доктор химических наук, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: doludav@yandex.ru

СТЕПАНОВ Евгений Денисович – студент, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: Zerus2002@gmail.com

СОЛОВЬЕВ Кирилл Эдуардович – студент, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: kirill050499@gmail.com

БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

Белюсова Ю.А., Лакина Н.В., Долуда В.Ю., Степанов Е.Д., Соловьев К.Э. Изучение эффективных каталитических процессов для получения ароматических прекурсоров в синтезе биологически активных веществ // Вестник Тверского государственного технического университета. Серия «Строительство. Электротехника и химические технологии». 2023. № 1 (17). С. 70–78.

STUDY OF EFFECTIVE CATALYTIC PROCESSES FOR OBTAINING AROMATIC PRECURSORS IN THE SYNTHESIS OF BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES

Yu.A. Belousova, N.V. Lakina, V.Yu. Doluda, E.D. Stepanov, K.E. Soloviev
Tver State Technical University (Tver)

Abstract. The conditions of effective transformation of aliphatic alcohols in the presence of ZSM-5 type catalysts have been studied. It is concluded that in order to obtain the largest amount of aromatic C₆+ fractions necessary for the formation of biologically active substances, it is necessary to carry out the transformation process at a temperature of 450 ° C; the highest concentration of the C₅–C₆ phase (39.5 wt. %) is achieved at an aliphatic alcohol supply rate of 0.3 ml/min, the lowest (15.5 wt.%) – at a rate of 0.15 ml/min.

Keywords: synthesis of hydrocarbons, zeolite, catalytic transformation, aliphatic alcohols, aromatic hydrocarbons.

REFERENCES

1. Vasquez S.T. Transformation of acetone and isopropanol to hydrocarbons using hzsm-5 catalyst. Submitted to the Office of Graduate Studies of Texas A&M University in partial fulfillment of the requirements for the degree of master of science. Texas, 2009. 145 p.
2. Perkins G., Batalha N., Kumar A., Bhaskar T., Konarova M. Recent advances in liquefaction technologies for production of liquid hydrocarbon fuels from biomass and carbonaceous. *Renewable and Sustainable Energy Review*. 2009. No. 115, pp. 56–79.

3. Vasquez S.T., Holtzaple M.T. Conversion of isopropanol and mixed alcohols to hydrocarbons using HZSM-5 catalyst in the MixAlco process. *Reaction Engineering, Kinetics and Catalysis*. 2013. No. 59, pp. 2549–2557.
4. Karthikeyan K.R., Yong W. Catalyst activity comparison of alcohols over zeolites. *Journal of Energy Chemistry*. 2013. No. 22, pp. 65–71.
5. Gayubo A.G., Aguyo A.T., Atutxa A., Aguado R., Bilbao J. Transformation of oxygenate components of biomass pyrolysis oil on a HZSM-5 zeolite. I. Alcohols and phenols. *Kinetics, Catalysis and Reaction Engineering*. 2004. No. 43, pp. 2610–2618.
6. Looney B. Carbon dioxide emissions. *Statistical review of world energy*. 2020. No. 69, p. 15.
7. Olson D.H., Kokotailo G.T., Lawton S.L., Meier W.M. Crystal structure and structure-related properties of ZSM-5. *J.Phys. Chem.* 1981. No. 85, pp. 2238–2243.
8. Barrer R.M. Hydrothermal chemistry of zeolites. L.: Academic Press, 1982. 360 p.
9. Čejka J., van Bekkum H., Corma A., Schüth F. Introduction to zeolite science and practice. *Studies in surface science and catalysis*. 2007. No. 168, pp. 1–1058.
10. Lei X., Jockush S., Ottaviani F., Turro N.J. In situ EPR investigation of the addition of persistent benzyl radicals to acrylates on ZSM-5 zeolites. Direct spectroscopic detection of the initial steps in a supramolecular photopolymerization. *Photochem. Photobiol.* 2003. V. 2, pp. 1095–1100.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

BELOUSOVA Yulia Andreevna – undergraduate, FSBEI HE «Tver State Technical University», 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: belousowa.yuliya2013@yandex.ru

LAKINA Natalia Valerievna – candidate of chemical sciences, associate professor of the department of biotechnology, chemistry and standardization, FSBEI HE «Tver State Technical University», 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: lakina@yandex.ru

DOLUDA Valentin Yurievich – doctor of chemical sciences, associate professor of the department of biotechnology, chemistry and standardization, FSBEI HE «Tver State Technical University», 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: doludav@yandex.ru

STEPANOV Evgeny Denisovich – student, FSBEI HE «Tver State Technical University», 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: Zerus2002@gmail.com

SOLOVIEV Kirill Eduardovich – student, FSBEI HE «Tver State Technical University», 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: kirill050499@gmail.com

CITATION FOR AN ARTICLE

Belousova Yu.A., Lakina N.V., Doluda V.Yu., Stepanov E.D., Soloviev K.E. Study of effective catalytic processes for obtaining aromatic precursors in the synthesis of biologically active substances // Vestnik of Tver State Technical University. Series «Building. Electrical engineering and chemical technology». 2023. No. 1 (17), pp. 70–78.