

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ



УДК 547

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРАКТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ТРАНСФОРМАЦИИ СПИРТОВ В УГЛЕВОДОРОДЫ

*Р.В. Бровка**Тверской государственной технической университет (г. Тверь)*

© Бровка Р.В., 2024

Аннотация. Непрерывающееся истощение природных ресурсов как основного сырья для получения углеводов привело к широкому изучению биовозобновляемого сырья, особенно биоспиртов. Использование альтернативного вида сырья на основе биомассы позволит существенно улучшить как экологическую ситуацию в мире, в связи со снижением выбросов от сжигания легких газов, так и экономическую. Стоит отметить, что переработка спиртов, полученных из растительного сырья, может являться наиболее перспективной, поскольку для получения биоспиртов используются различные зерновые культуры, отходы лесопереработки, биомасса и т.д. Приведены некоторые особенности получения синтетических углеводов из этанола, бутанола и изопропанола в качестве биовозобновляемого сырья. Представлена методика проведения трансформации спиртов в углеводороды.

Ключевые слова: этанол, бутанол, изопропанол, углеводороды, трансформация, катализ, цеолит, HZSM-5, биовозобновляемые спирты.

DOI: 10.46573/2658-7459-2024-1-75-84

Введение

Каталитическая трансформация спиртов в углеводороды – одно из наиболее важных и перспективных направлений переработки биовозобновляемого сырья [1]. Биомасса, используемая для получения биовозобновляемых спиртов в процессе биорефайнинга, делится на основные категории (в зависимости от химической природы): 1) триглицериды, 2) сахарную и крахмалистую биомасса и 3) лигноцеллюлозную биомассу. Триглицериды в основном содержатся в животном жире, растительном масле и т.д. Сахарную биомассу получают из сахарного тростника и сахарной свеклы, а крахмал – из кукурузы, ячменя, пшеницы и других сельскохозяйственных культур. Лигноцеллюлозная биомасса состоит из стебля, хвои, соломы, черешков и листьев растений. Основными источниками этой биомассы являются сельское хозяйство и лес.

Для получения биовозобновляемых спиртов наиболее ценны биорефайнинг крахмала и сахара, а также биорефайнинг лигноцеллюлозы [2, 3]. Из сырья для биорефайнинга также можно получать широкий спектр биотоплив: биодизель, биоэтанол,

биобутанол, биометанол, диметиловый эфир и т.д. Этанол – один из наиболее важных и перспективных возобновляемых энергоносителей, предпочтительных с экологической и экономической точек зрения [4]. Среди способов превращения этанола значительное внимание было уделено каталитическому превращению этанола в бензин или высокоценные углеводороды. В зависимости от структуры катализаторов и условий реакции этанол может быть преобразован в несколько ценных продуктов, таких как парафин, олефин и ароматические соединения. Изопропанол можно получить как классическим путем химического превращения, так и с помощью ферментации глюкозосодержащих субстратов с использованием биовозобновляемого сырья [5]. В свою очередь изопропиловый спирт может быть трансформирован в высокоценные продукты, в том числе углеводороды. Как и этанол, бутанол рассматривают прежде всего как альтернативный источник получения синтетических углеводородов [6–7], при этом каталитическому превращению этанола посвящено больше исследований. Известно, что дегидратация бутанола и этанола является одним из начальных этапов получения газолена при использовании твердых катализаторов [8]. Цеолиты различной природы широко применяются при проведении конверсии спиртов в углеводороды, но наибольшую популярность получил цеолитный катализатор HZSM-5. Это связано с таким преимуществом мезопористых цеолитов, как медленное коксование, а следовательно, и сниженная скорость падения активности, чего нельзя сказать о мелко- и крупнопористых, скорость коксования которых достаточно велика. В то же время мелкопористым цеолитам, к которым относятся эрионит, шабазит, цеолит T, sapo-17 и sapo-34, присуща высокая селективность в отношении низкомолекулярных углеводородов с углеродным скелетом C₁-C₄. Крупнопористые цеолиты (модернит ZSM-4), наоборот, отличаются высокой селективностью к высокомолекулярным углеводородам. На мезопористых цеолитах типа HZSM-5 в процессе синтеза наблюдается высокий выход углеводородов с углеродным скелетом C₅-C₁₁.

Материалы и методы

Эксперименты проводились на специальной установке для каталитической трансформации спиртов в углеводороды (рис. 1).

Испаритель, наполненный катализатором, нагревают до требуемой температуры. Затем подается спирт с необходимым расходом 0,1–0,4 мл/мин при помощи насоса, при этом образуется паровая смесь. Далее газовая смесь этанола и/или азота подается в нагретый реактор 8, заполненный цеолитом (6,4 г), где происходит синтез диэтилового эфира, также нагретого до необходимой температуры. Затем полученный диэтиловый эфир, отделенный от смеси воды и этанола в холодильнике, подается в заполненный цеолитом (6,4 г) реактор 10, нагретый до необходимой реакционной температуры.

Газовые пробы отбирались раз в час автоматическим дозатором хроматографа. Для определения массы, доли жидкой фракции и состава углеводородной фракции жидкие пробы отбирались в соответствии с методикой эксперимента. Анализ жидких углеводородов (ЖУВ) проводился с использованием газового хромато-масс-спектрометра Shimadzu HPMS2010, хроматографов «Кристаллюкс-4000М» и «Кристалл 2000М» в соответствии с ГОСТ Р 52714-2007.

Необходимая для анализа проба газовой фазы реакционной смеси отбиралась при помощи газового крана, подключенного к автоматическому газовому хроматографу «Кристалл 2000М», оснащенный детектором по теплопроводности и пламенно-

ионизационным детектором. Для анализа газов использовалась насадочная колонка Hayesep Q80/100, $l = 3$ м, $d = 2$ мм, $T_{\max} = 275$ °С. Температура транспортной линии составляла 80 °С, а крана дозатора – 150 °С, температура испарителя – 230 °С, температура пламенно-ионизационного детектора и детектора по теплопроводности – 250 °С. В течение первых 5 мин после ввода пробы в колонку температура колонки поддерживалась на уровне 40 °С, далее производился нагрев до 245 °С со скоростью 10 °С/мин. Данная температура сохранялась на протяжении всего времени проведения анализа. Параметр расхода газа носителя составил 20 мл/мин, расхода водорода – 25 мл/мин, расхода воздуха – 250 мл/мин. Продолжительность проведения анализа составила 3 ч. Для качественного определения компонентов применялись стандартные индексы удерживания Ковача, а для количественного определения концентрации компонентов смеси – стандартные коэффициенты чувствительности, указанные в ГОСТ Р 52714-2007.

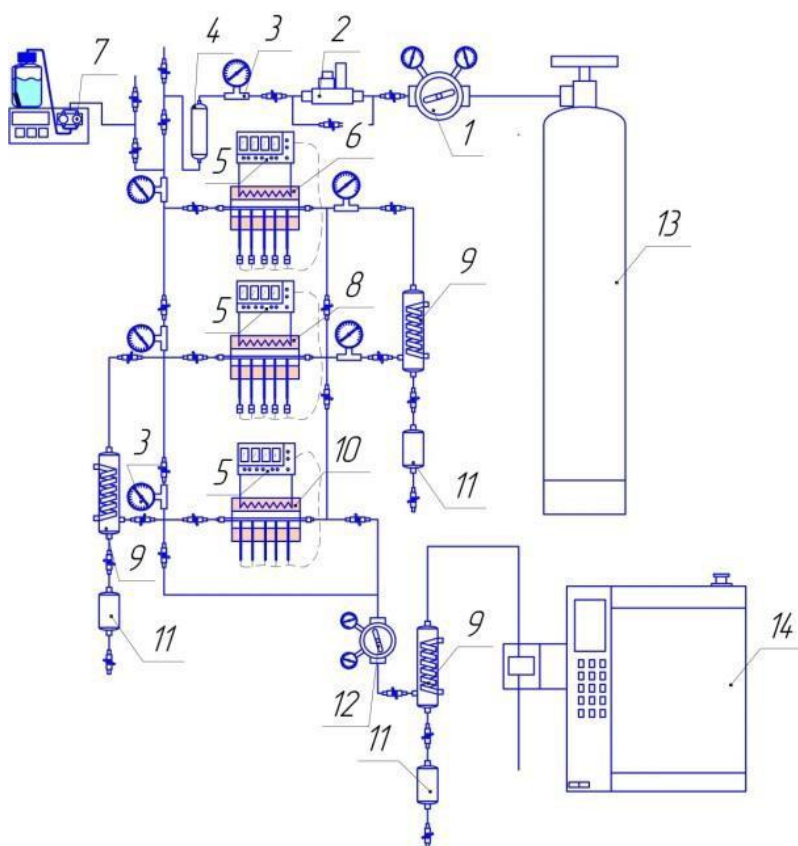


Рис. 1. Установка для каталитической трансформации спиртов: 1 – редуктор давления азота; 2 – дозатор массового расхода азота; 3 – манометр; 4 – буферная емкость; 5 – контроллер температуры; 6 – испаритель; 7 – насос для подачи спирта; 8 – реактор синтеза диметилового эфира; 9 – холодильник; 10 – реактор синтеза углеводов; 11 – коллектор фракций; 12 – регулятор давления в системе; 13 – баллон с азотом; 14 – хроматограф

Анализ жидкой органической фазы производился с помощью метода газовой хромато-масс-спектрометрии на газовом хромато-масс-спектрометре Shimadzu HPMSQP2010 (Япония). В установке для анализа проб использовалась капиллярная

колонка со следующими параметрами: MS-1, $l = 100$ м, $d = 0,32$ мм, $T_{\max} = 310$ °С. Температурный режим термостата хроматографа 50 °С, температура испарителя 300 °С, 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. Температурная программа: 10 мин температура выдерживалась на уровне 50 °С, нагрев до 310 °С производился со скоростью 10 °С/мин, выдержка в течение 15 мин. Время подготовки хроматографа 1 мин. Температура источников ионов 260 °С, температура интерфейса 280 °С, продолжительность анализа 51 мин, начальная измеряемая масса 10 а. е. м., конечная измеряемая масса 400 а. е. м. Для качественного определения состава смеси применялись библиотеки масс-спектров.

Результаты исследования

В рамках настоящего исследования была проведена серия экспериментов по изучению влияния температуры на трансформацию этанола, бутанола-1 и изопропанола. В опытах применялись цеолит ZSM-5, НКС Corp Hong (Китай), $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$. Были получены зависимости конверсии и скорости образования углеводородов от времени при варьировании температуры. На рис. 2 приведен график зависимости конверсии этанола от времени протекания реакции. Видно, что конверсия постоянна и полностью достигнута.

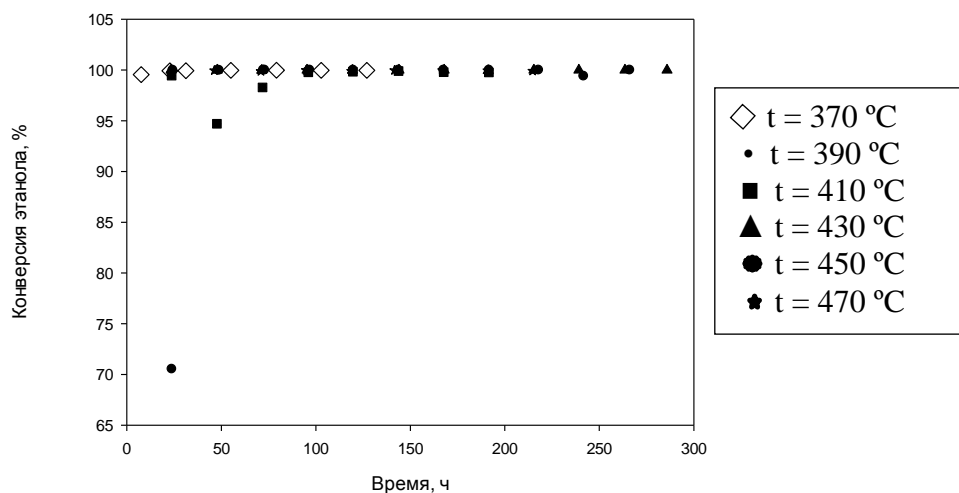


Рис. 2. Зависимость конверсии этанола от времени протекания реакции при варьировании температуры реакции (условия реакции: $t = 370$ – 470 °С; скорость подачи этанола 0,05 мл/мин; $m(\text{cat}) = 6,38$ г)

На рис. 3 представлен график зависимости скорости образования ЖУВ от времени протекания реакции при различной температуре реакции. При температурах 390 и 450 °С наблюдается увеличение скорости образования ЖУВ, тогда как при температурах 370 и 430 °С скорость постоянна. При температурах 410 и 470 °С наблюдается снижение скорости образования ЖУВ.

На рис. 4 показана зависимость скорости образования газообразных углеводородов (ГУВ) от времени протекания реакции при варьировании температуры. Видно, что при температурах 370, 390 и 430 °С скорость образования ГУВ увеличивается, в то время как

при температурах 410 и 470 °С скорость постоянна. При температуре 450 °С отмечается снижение скорости образования ГУВ.

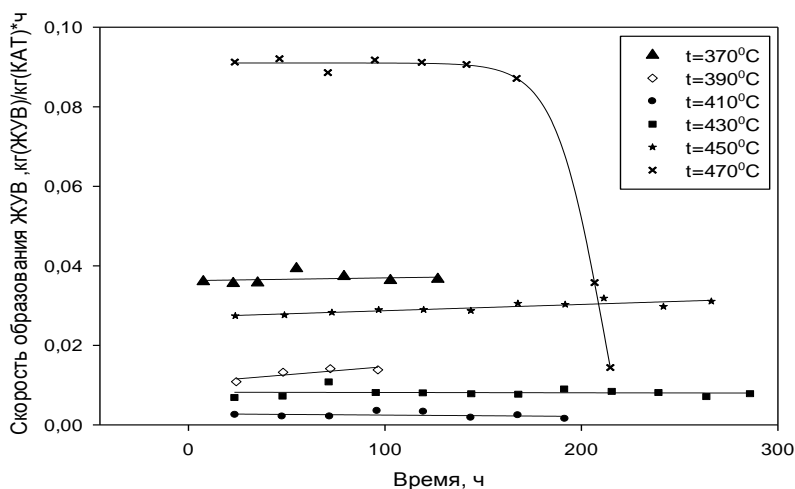


Рис. 3. Зависимость скорости образования ЖУВ от времени протекания реакции при варьировании температуры реакции (условия реакции: $t = 370\text{--}470\text{ }^{\circ}\text{C}$; скорость подачи этанола 0,05 мл/мин; $m(\text{cat}) = 6,38\text{ г}$)

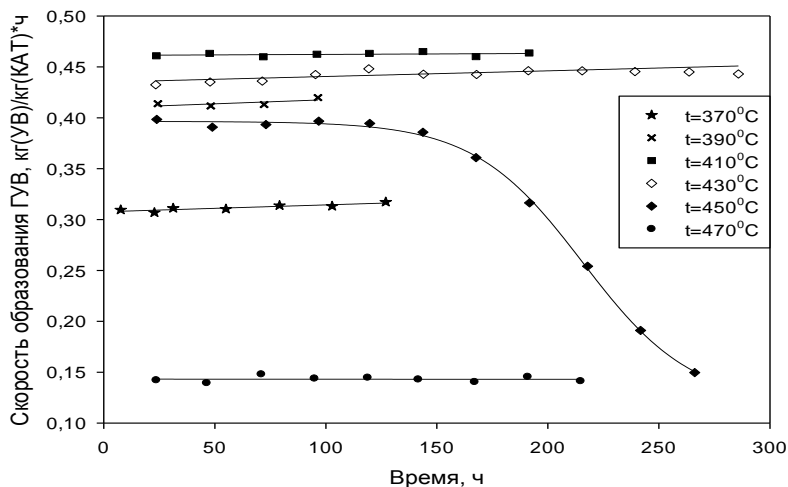


Рис. 4. Зависимость скорости образования ГУВ от времени протекания реакции при варьировании температуры реакции (условия реакции: $t = 370\text{--}470\text{ }^{\circ}\text{C}$; скорость подачи этанола 0,05 мл/мин; $m(\text{cat}) = 6,38\text{ г}$)

Из полученных данных можно заключить, что на всем диапазоне варьирования температуры конверсия изопропанола находится на уровне 100 %.

На рис. 5 изображен график зависимости скорости образования ЖУВ от времени при трансформации изопропилового спирта. При температурах 390, 430 и 450 °С наблюдается увеличение скорости образования ЖУВ. При температуре 410 °С значение этого показателя несколько увеличивается, а при 370 °С остается неизменным.

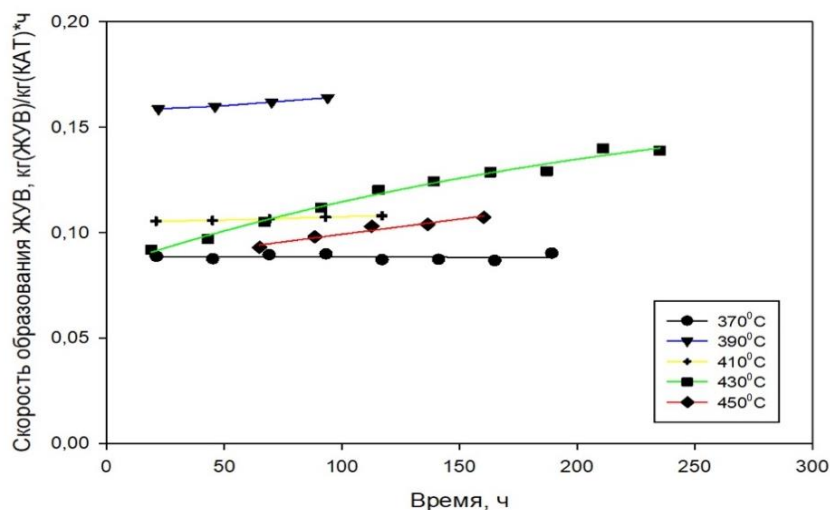


Рис. 5. Зависимость скорости образования ЖУВ от времени при варьировании температуры (условия реакции: $t = 370\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$; скорость подачи изопропанола – 0,05 мл/мин)

Зависимость скорости образования ГУВ от времени показана на рис. 6. При температуре 430 °С скорость образования ГУВ остается неизменной. При температуре 370 °С наблюдается увеличение этого показателя с последующим снижением, имеющим нелинейную зависимость. При температуре 450 °С, наоборот, происходит снижение скорости образования ГУВ с последующим ее увеличением, тогда как при 390 °С отмечается постоянное увеличение скорости образования, а при 410 °С – постоянное снижение.

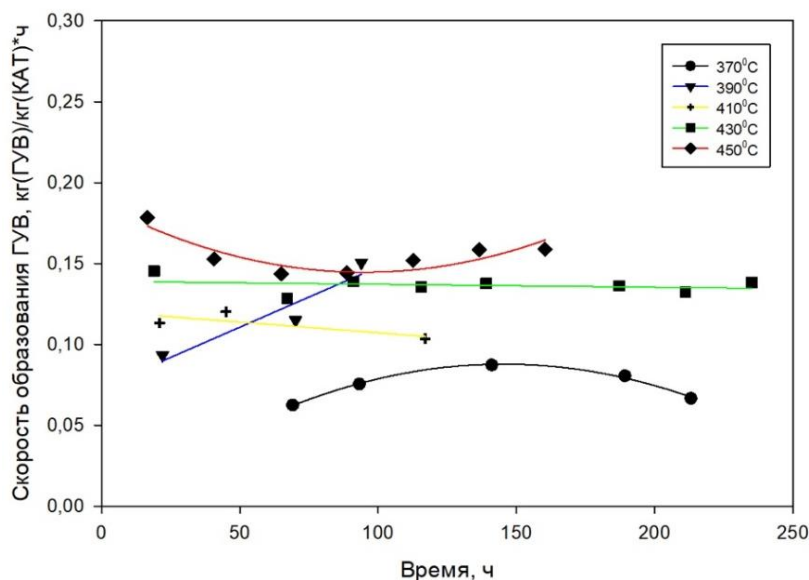


Рис. 6. Зависимость скорости образования ГУВ от времени при варьировании температуры (условия реакции: $t = 370\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$; скорость подачи изопропанола 0,05 мл/мин)

Такие же зависимости были получены для бутанола-1. На рис. 7 приведен график зависимости конверсии бутанола-1 от времени протекания реакции. Конверсия бутанола-1 возрастает с увеличением реакционного времени, что справедливо для каждой температуры.

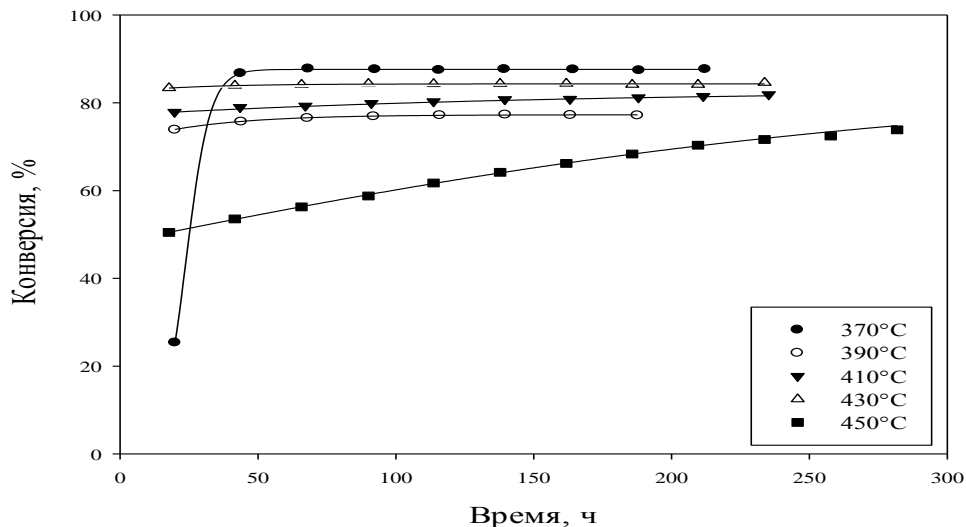


Рис. 7. Зависимость конверсии бутанола-1 от времени протекания реакции при варьировании температуры реакции (условия реакции: $t = 370\text{--}450\text{ }^{\circ}\text{C}$; скорость подачи бутанола-1 0,05 мл/мин; $m(\text{cat}) = 6,4\text{ г}$)

На рис. 8 приведен график зависимости селективности бутанола-1 к ЖУВ от времени протекания процесса при различных температурах. Видно, что при температурах 390, 410 и 430 °C селективность к углеводородам со временем увеличивается и выходит на постоянную планку. При температуре 450 °C селективность остается на неизменном уровне, тогда как при температуре 370 °C происходит резкий скачок и выход на стационарный режим.

На рис. 9 продемонстрирована селективность к ГУВ от времени протекания реакции при варьировании температуры реакции. На графике видно, что для температур 390, 410 и 430 °C происходит постепенное, а в случае температуры 370 °C – резкое снижение селективности к ГУВ и выход на постоянное значение, тогда как температура 450 °C характеризуется небольшим спадом к селективности ГУВ вначале и выходом на стационарный режим.

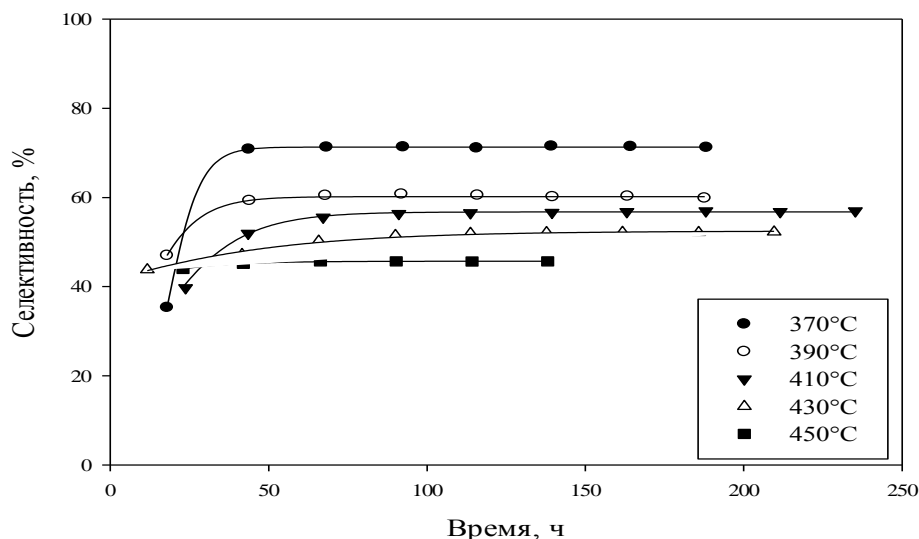


Рис. 8. Селективность к ЖУВ от времени реакции при варьировании температуры реакции (условия реакции: $t = 370\text{--}450\text{ }^{\circ}\text{C}$; скорость подачи бутанола-1 0,05 мл/мин; $m(\text{cat}) = 6,4\text{ г}$)

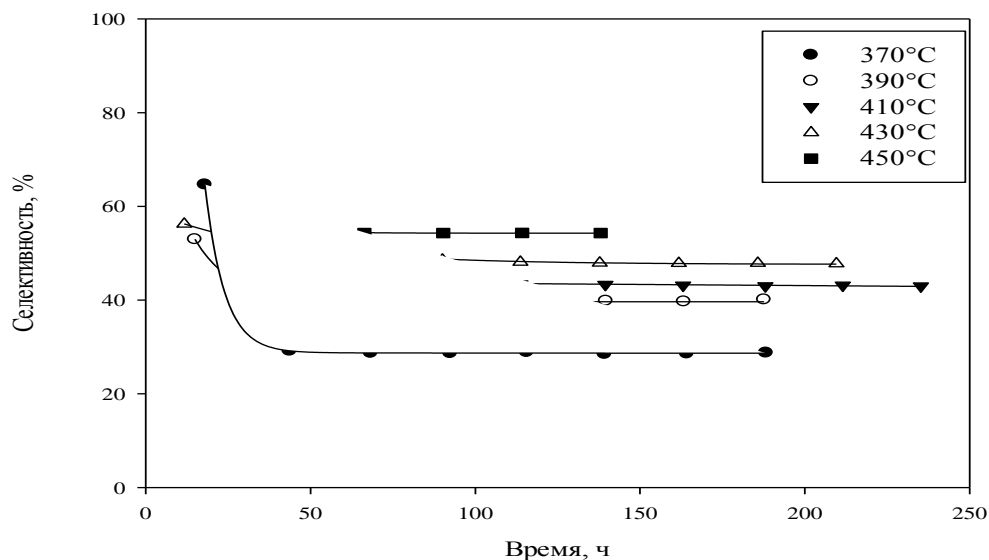


Рис. 9. Селективность к ГУВ от времени реакции при варьировании температуры реакции (условия реакции: $t = 370\text{--}450\text{ }^{\circ}\text{C}$; скорость подачи бутанола-1 = 0,05 мл/мин; $m(\text{cat}) = 6,4\text{ г}$)

Заключение

В рамках проведенного исследования получены данные по влиянию температуры на трансформацию этанола, бутанола-1 и изопропилового спирта. Построены зависимости конверсии и скорости образования жидких и газообразных углеводородов от времени при

варьировании температуры. Из данных по конверсии этанола и изопропанола можно сделать вывод о том, что на всем диапазоне варьирования температуры конверсия постоянна и полностью достигнута. При этом для каждой температуры конверсия бутанола-1 увеличивается в течение всего реакционного времени. На основании полученных зависимостей скорости образования жидких и газообразных углеводородов оптимальной температурой трансформации этанола следует считать 410 °С, а изопропанола и бутанола-1 – 450 °С. При данной температуре достигается высокое значение скорости образования углеводородов, а также наблюдается стабильный уровень селективности к ЖУВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Faba L., Díaz E., Ordóñez S. Recent developments on the catalytic technologies for the transformation of biomass into biofuels: A patent survey // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015. V. 51, pp. 273–287. DOI: 10.1016/j.rser.2015.06.020
2. Maity S.K. Opportunities, recent trends and challenges of integrated biorefinery: Part I // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015. Vol. 43, pp. 1427–1445.
3. Maity S.K. Opportunities, recent trends and challenges of integrated biorefinery: Part II // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015. Vol. 43, pp. 1446–1466.
4. Tan K.T., Lee K.T., Mohamed A.R. Role of energy policy in renewable energy accomplishment: The case of second-generation bioethanol // *Energy Policy*. 2008. Vol. 36, pp. 3360–3365.
5. Subagyo D.C.H. et al. Isopropanol production with reutilization of glucose-derived CO₂ by engineered *Ralstonia eutropha* // *Journal of bioscience and bioengineering*. 2021. Vol. 132. № 5, pp. 479–486. DOI:10.1016/j.jbiosc.2021.08.004
6. Abdulrazaq H.T., Schwartz T.J. Catalytic Conversion of Ethanol to Commodity and Specialty Chemicals // *Elsevier*. 2019, pp. 3–24.
7. Palla V.C.S., Shee D., Maity S.K. Production of aromatics from n-butanol over H-ZSM-5, H-Beta, and γ -Al₂O₃: Role of silica-alumina mole ratio and effect of pressure // *ACS Sustainable Chem. & Eng.* 2020. Vol. 8 (40), pp. 15230–15242.
8. Gayubo A.G., Aguayo A.T., Atutxa A., Aguado R. Transformation of Oxygenate Components of Biomass Pyrolysis Oil on a HZSM-5 Zeolite. I. Alcohols and phenols // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004. V. 43, pp. 2610–2618.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ

БРОВКО Роман Викторович – аспирант кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, Россия, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22. E-mail: RomanVictorovich69@mail.ru

БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

Бровко Р.В. Теоретические и практические особенности трансформации спиртов в углеводороды // Вестник Тверского государственного технического университета. Серия «Строительство. Электротехника и химические технологии». 2024. № 14 (21). С. 75–84.

**THEORETICAL AND PRACTICAL FEATURES OF THE TRANSFORMATION
OF ALCOHOLS INTO HYDROCARBONS****R. V. Brovko***Tver State Technical University (Tver)*

Abstract. The continuous depletion of natural resources as the main raw material for the production of hydrocarbons has led to widespread research into biorenewable raw materials, especially bioalcohols. The use of an alternative type of raw material based on biomass will significantly improve both the environmental situation in the world, due to the reduction of emissions from the combustion of light gases, and the economic one. It is worth noting that the processing of alcohols obtained from plant raw materials may be the most promising, since various grain crops, forest waste, biomass, etc. are used in the process of obtaining bioalcohols. The presented article presents some features of the production of synthetic hydrocarbons from ethanol, butanol and isopropanol as biorenewable raw materials. A method for transforming alcohols into hydrocarbons is also presented.

Keywords: ethanol, butanol, isopropanol, hydrocarbons, transformation, catalysis, zeolite, HZSM-5, biorenewable alcohols.

INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

BROVKO Roman Viktorovich – Postgraduate Student of the Department of Biotechnology, Chemistry and Standardization, Tver State Technical University, 22, embankment of A. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: RomanVictorovich69@mail.ru

CITATION FOR AN ARTICLE

Brovko R.V. Theoretical and practical features of the transformation of alcohols into hydrocarbons // Vestnik of Tver State Technical University. Series «Building. Electrical engineering and chemical technology». 2024. No. 1 (21), pp. 75–84.

УДК 544.773.2**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПЕН****Г.А. Туманов, В.Ю. Долуда, А.А. Мальков***Тверской государственной технической университет (г. Тверь)*

© Туманов Г.А., Долуда В.Ю.,
Мальков А.А., 2024

Аннотация. В статье приведены теоретические аспекты строения, формирования и деградации пен, а также основные характеристики пен, влияющие на их стабильность. Пены различного состава и строения привлекают внимание ученых и исследователей из