



¹ Досумов Қ., ²Ерғазиева Г. Е. *, ²Тельбаева М.М., ¹Калиханов Қ.Қ.

¹ Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің
Физика-химиялық зерттеу және талдау әдістері орталығы, Алматы қ.,
Қазақстан Республикасы

²Жану проблемаларының Институты, Алматы қ., Қазақстан Республикасы
*E-mail: ergazieva_g@mail.ru

Этанолдан этилен алуға арналған церийқұрамды катализаторлар

Ce/ γ -Al₂O₃ және Ce-La/ γ -Al₂O₃ катализаторлары электрондық микроскопия және аммиактың термо-бағдарламаланған десорбциясы әдістерімен зерттелді. Олардың белсенділігі этанолдың дегидратациясында сыналды. Ең жоғарғы белсенділік Ce-La/ γ -Al₂O₃ катализаторында көрінді. Процестің оптималды жағдайларында (реакция температурасы 400 °С, көлемдік жылдамдық 6000 сағ-1 және этанол концентрациясы 19,7 г/м³) этанолдың конверсиясы 94% кезінде этилен шығымы 82%-ға жетті. Ce/ γ -Al₂O₃ катализаторын лантанмен модифицирлегеннен кейін катализатордың дисперстілігі артатыны, қышқылдық орталықтардың мөлшері көбейетіні сонымен қатар 2 нм ұсақ бөлшектердің шоғырлануының бар екені анықталды. Осы өзгерістер катализатордың каталитикалық белсенділігіне оң әсер ететіні анықталды.

Түйін сөздер: этилен; этанол; церий; катализатор; электрондық микроскопия әдісі

¹Досумов Қ., ²Ерғазиева Г.Е., ²Тельбаева М.М., ¹Калиханов Қ.Қ.

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Центр физико-химических методов
исследования и анализа, г.Алматы, Республика Казахстан
²Институт проблем горения, г.Алматы, Республика Казахстан

Церийсодержащие катализаторы для получения этилена из этанола

Катализаторы Ce/ γ -Al₂O₃ и Ce-La/ γ -Al₂O₃ исследованы методами электронной микроскопии и температурно-программированной десорбции аммиака. Изучена их активность в реакции дегидратации этанола. Показано, что наиболее активным является катализатор Ce-La/ γ -Al₂O₃. При оптимальных условиях процесса (температуры реакции 400°С, объемная скорость 6000 ч-1 и концентрация этанола 19,7 г/м³) конверсия этанола достигает значения 94%, а концентрация этилена – 82 %. Обнаружено, что модифицирование Ce/ γ -Al₂O₃ катализатора лантаном способствует повышению дисперсности катализатора и увеличению количества кислотных центров, а также обнаружены наночастицы размером 2 нм. Данное изменение положительно влияет на активность катализатора.

Ключевые слова: этилен; этанол; церий; катализатор; метод электронной микроскопии

¹Dossumov K., ²Yergaziyeva G.Y., ²Telbayeva M.M., ¹Kalikhhanov K.K.

Cerium-containing catalysts for obtaining ethylene from ethanol

Al-Farabi Kazakh National University, Center of Physical Chemical Methods of Research and Analysis, Almaty, Republic of Kazakhstan

² Institute of combustion problems, Almaty, Republic of Kazakhstan

The catalysts $Ce/\gamma-Al_2O_3$ и $Ce-La/\gamma-Al_2O_3$ was studied by electron microscopy and temperature-programmed desorption of ammonia methods. Their activity was investigated during the reaction of ethanol dehydration. The $Ce-La/\gamma-Al_2O_3$ catalyst was found out to have the most activity. The optimal conditions of the process (the reaction temperature – 400°C, the volume rate – 6000 h⁻¹ and the concentration of ethanol – 19,7g/m³) the conversion of ethanol reaches about 94 % and the concentration of ethylene – 82 %. The modification of $Ce/\gamma-Al_2O_3$ catalyst by lanthanum causes the increase of the catalyst dispersion and increase the amount of acid sites. Also the nanoparticles with size of 2 nm were found. The modification has positive influence on the catalyst activity.

Keywords: ethylene, ethanol, cerium, catalysts, methods electron microscopy.

Кіріспе

Этиленді алудың ең кең таралған жолы бұл тура айдалған бензиннің және мұнай газдарының пиролизі. Айтылған процестер жоғары температураны қажет етеді – 780-1200°C [1]. Жылу тасымалдағыш ретінде су буы 1:1 қатынаста қолданылады, осы технология бойынша атмосфераға көп мөлшерде көмірқышқыл газы (CO₂) бөлінеді. Сондықтан, экономикалық және экологиялық көзқарастан C₂-C₄ олефиндерді алу үшін арзан шикізат ретінде C₁-C₄ спирттерді пайдалануға болады [2-4].

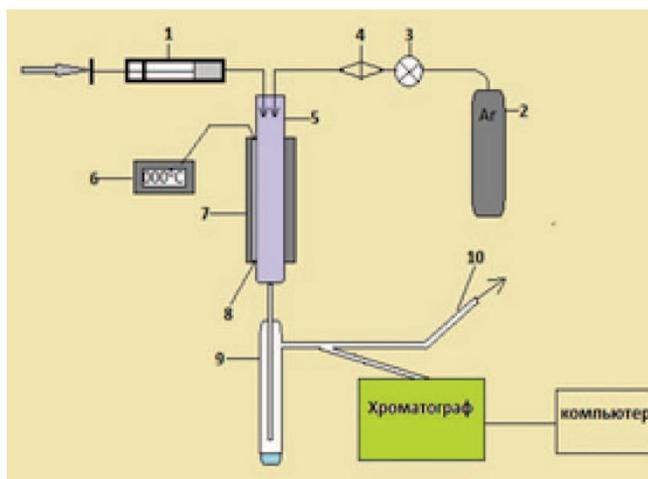
Этилен – химия өндірісінде маңызды органикалық қосылыстарды алудың шикізат көзі болып табылады [5-8]. Этанолды дегидратациялау әдісімен этилен алу барысында

CO₂ мөлшері аз болуы және процесті жүргізу температурасының төмен болуы өзекті болып табылады [9,10].

Келтірілген жұмыста алюминий оксидіне отырғызылған церийқұрамды катализаторларында ($Ce/\gamma-Al_2O_3$ и $CeLa/\gamma-Al_2O_3$) этанолдан этилен алу процесі қарастырылған Тәжірибелік бөлім.

Катализаторлар тасымалдағышқа қосарлана сіңіру әдісімен дайындалды. Сіңіруіден кейін, муфель пешінде 300 және 500 °C температурада қақталады. Соңғы кезеңі 500 °C температурада, белгілі уақытта сутегімен тотықсыздандырылады.

Этанолды этиленге дейін түрлендіру процесі зертханалық ағынды қондырғыда жүргізілді (сурет 1).



1 – шприцті дозатор; 2 – инертті газ балоны; 3 – кран; 4 – реометр;
5 – кварцті реактор; 6 – температура реттегіш; 7 – пеш; 8 – термопара;
9 – барбатер; 10 – шығарылым

Сурет 1 – Этанолды этиленге түрлендіруге арналған ағымды қондырғы

Кварцты реакторға катализатордың қажетті көлемі салынып, шикізат біркелкі таралу үшін катализатордың үстінгі жағынан кварц бөлшектері салынады. Реакторға этанол маркасы LSP01-1A шприцті дозатор арқылы енгізілді. Реактордан шыққан өнімдер хроматографиялық әдіспен «Хромос ГХ – 1000» газды – сұйықты хроматографында анықталды.

Нәтижелер және оларды талдау.

Бастапқы сынақтарда $Ce/\gamma-Al_2O_3$ катализаторының белсенділігіне реакция температурасының әсері зерттелді, алынған нәтижелер 1-ші кестеде көрсетілген. Кестеден көрініп тұрғандай реакция температурасы $250^\circ C$ тең болған кезінде 39 % этилен түзіледі, этанолдың конверсиясы 42 % құрайды. Реакция температурасын жоғарлатқан сайын этанолдың

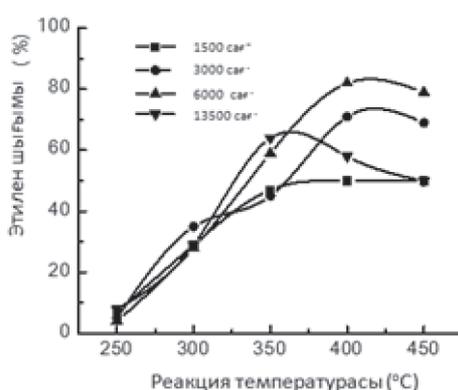
конверсиясы 59 %-ға дейін жоғарлап, негізгі өнім этиленнің шығымы 56 %-ға жетеді. Реакция өнімінде этиленнен басқа пропилен де шығады (0,70%). Реакция температурасын $350^\circ C$ – ге дейін жоғарлатқанда этилен шығымы 67 %-ға жетеді. Реакция температурасы $400^\circ C$ болғанда этиленнің ең көп шығымы 80 %, этанолдың конверсиясы 87 % болғанда этилен бойынша талғампаздылық 91%-ды құрайды. $400^\circ C$ -ден бастап этилен мен пропиленнен басқа 0,38 % этан түзіледі. Температураны $450^\circ C$ – ге дейін көтерген кезде мақсатты өнім шығымы 75 %-ға дейін төмендеп, этанолдың конверсиясы 90 %-ды құрайды. Алынған нәтижелер бойынша $Ce/\gamma-Al_2O_3$ катализаторында этанолды дегидратациялау реакциясы үшін оңтайлы температура $400^\circ C$ болып табылды.

Кесте 1 – $Ce/\gamma-Al_2O_3$ катализаторының белсенділігіне реакция температурасының әсері

T °C	K _{EtO} н, %	Өнімдер шығымы, %				Талғампаздық, %			
		CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆
250	42	-	39	-	-	-	95	-	-
300	59	-	56	-	0,70	-	95	-	1,2
350	75	-	67	-	4,5	-	89	-	0,6
400	87	-	80	0,38	3,8	-	91	0,4	4,4
450	90	1,0	75	0,62	3,3	1,11	83	0,7	3,7

Церийқұрамды катализатордың этанолдан этилен алу реакциясындағы каталитикалық белсенділігін арттыру мақсатында модифицирлеуші қоспа ретінде лантан оксиді алын-

ды. $Ce/\gamma-Al_2O_3$ катализаторының белсенділігіне лантанды қосқандағы ықпалы $250-450^\circ C$ температура және $1500-13500\text{ сағ}^{-1}$ көлемдік жылдамдық аралықтарында зерттелді (сурет 2).



Сурет 2 – $Ce-La/\gamma-Al_2O_3$ катализаторының белсенділігіне реакция температурасының әсері

2 суреттен көрініп тұрғандай, реакция температурасы 250 және $350^\circ C$ болғанда көлемдік жылдамдықтың катализаторлардың активтілігіне ықпалы шамалы, барлық көлемдік жылдамдықтарда мақсатты өнім этиленнің

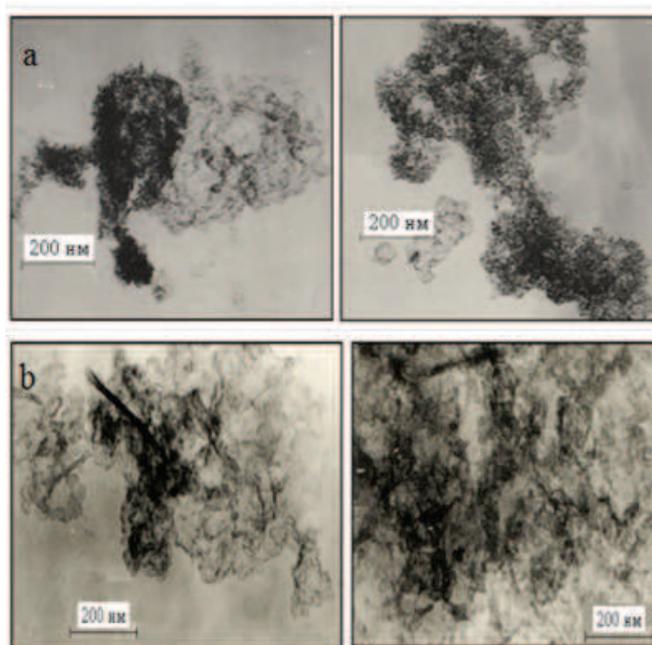
шығымы бірдей (~20%). Реакция температурасын $350^\circ C$ -қа дейін жоғарлатқанда 62% этиленнің оптималды шығымы $W-13500\text{ сағ}^{-1}$ жылдамдықта көрінеді. Реакция температурасы $400^\circ C$ болғанда $Ce/\gamma-Al_2O_3$ катализаторының

құрамына лантанды қосқанда оптималды көлемдік жылдамдық жоғары аймаққа 3000-нан 6000 сағ⁻¹ қарай жылжиды, осы кезде этиленнің максималды шығымы 82%-ды құрайды.

Катализаторлардың фазалық құрамы электрондық микроскопия әдісімен зерттелді. Ce/ γ -Al₂O₃ және Ce-La/ γ -Al₂O₃ катализаторларын зерттеу нәтижелері 3-ші суретте келтірілген. Сурет

3а көрсетілгендей 5-10 нм көлемді бөлшектердің шоғырлануы байқалады, микродифракциялық сурет Ce₆O₄ (JCPDS, 32-196), AlCe₃ (JCPDS, 9-260) фазаларының қосындыларына сәйкес келеді.

Ce/ γ -Al₂O₃ катализаторын лантанмен модифицирлегенде катализатордың дисперстілігі артады (сурет 3 б), 2 нм көлемді бөлшектердің шоғырлануы көрінеді, шоғырлануларда



a- Ce / γ -Al₂O₃; b-CeLa / γ -Al₂O₃

Сурет 3- Катализаторлардың микросуреттері

10 нм бөліктер де кездеседі. Микродифракциялық кескін аздаған сақина жиынтығымен көрсетілген және келесі фазалардың қосындысына— α -La (JCPDS,24-554) және Al₃La (JCPDS,19-25), AlCe₃ (JCPDS,9-269), AlLa₃ (JCPDS,25-1131) және металлкластерлеріне жатқызуға болады.

Церийқұрамды катализаторлардың беттігінде қышқылдық орталардың түзілуі аммиактың термобағдарламаланған десорбция (ТБД) әдісімен зерттелді. Ce/ γ -Al₂O₃ катализаторының беттігіндегі аммиактың десорбциясы үш температуралық аралықтарда жүреді (кесте 2), температуралық максимумдары 160, 480 және 670°C-ды құрайды. 50-365 °C температура аралықтарында аммиак әлсіз қышқылдық орталықтардан 9,32•10⁻⁴ моль/гКт мөлшерімен десорбциялануы мүмкін. 365-580 °C аралықтарында орташа қышқылдық орталықтардан (7,21•10⁻⁴ моль/гКт) десорбцияланады, ал күшті қышқылдық орталықтардан

580-890 °C аралықтарында десорбцияланған аммиак мөлшері 6,04•10⁻⁴ моль/гКт құрайды [5].

Церийлі катализатор құрамына лантанды қосқанда аммиак катализатор бетінен үш (145,470 және 660°C) температуралық аралықта десорбцияланады. Әлсіз қышқылдық орталықтардан десорбцияланатын аммиактың мөлшері Ce/ γ -Al₂O₃ катализаторымен салыстырғанда 9,32 – ден 12,29 •10⁻⁴ моль/гКт-ға дейін ұлғаяды. Орташа және жоғарғы қышқылдық орталықтардан десорбцияланған аммиак саны 7,21 ден 5,3 моль/гКт-ге дейін және 6,04 -ден 5,79 моль/гКт-ге дейін сәйкесінше төмендейді.

Осылайша, жасалынған жұмыстың негізінде келесі қорытындыларды жасауға болады:

- Ce/ γ -Al₂O₃ құрамына лантанды енгізгенде электрондық микроскопия әдісімен оның дисперстілігі ұлғаятыны және 2 нм ұсақ бөлшектердің шоғырлануының бар екені анықталды.

Кесте 2 – Катализаторлардан аммиактың термобағдарламаланған десорбциясының зерттеу нәтижелері

Үлгі	Т max, °С	Адсорбцияланған аммиактың мөлшері		
		мл/г КТ	моль/г КТ	Жалпы мөлшері (моль/гКТ)
Ce / γ - Al ₂ O ₃	160	20,88	9,32 · 10 ⁻⁴	22,57 · 10 ⁻⁴
	480	16,16	7,21 · 10 ⁻⁴	
	670	13,52	6,04 · 10 ⁻⁴	
Ce-La / γ -Al ₂ O ₃	145	27,52	12,29 · 10 ⁻⁴	23,38 · 10 ⁻⁴
	470	11,92	5,3 · 10 ⁻⁴	
	660	12,96	5,79 · 10 ⁻⁴	

- аммиактың ТБД әдісімен Ce/ γ -Al₂O₃ құрамына лантанды енгізгенде қышқылдық орталықтарының саны 22,57·10⁻⁴ моль/гКТ-дан 23,38·10⁻⁴ моль/гКТ-ға дейін артатындығы анықталды.

- синтезделген катализаторлар этанолдың каталитикалық конверсиясы кезінде жоғары белсенділігі мен өнімділігін көрсетті. Ең жоғарғы белсенділік Ce-La/ γ -Al₂O₃ катализаторында көрінді. Процестің оптималды

жағдайларында (реакция температурасы 400 °С, көлемдік жылдамдық 6000 сағ⁻¹ және этанол концентрациясы 19,7 г/м³) этанолдың конверсиясы 94% кезінде этилен шығымы 82%-ға жетті.

- электрондық микроскопия және аммиактың ТБД қорытындыларына сәйкес Ce-La/ γ -Al₂O₃ катализаторының белсенділігі Ce/ γ -Al₂O₃ катализаторымен салыстырғанда дисперстілігі мен қышқылдық орталықтарының артуымен байланысты.

Әдебиеттер

- 1 Marina O.S., Marcelo D., da Cunha P. Simulation of integrated first and second generation bioethanol production from sugarcane: comparison between different biomass pretreatment methods // *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*. – 2011. – Vol.38. – P.955-966.
- 2 Dolgikh L.Yu., Pyatnitskii Yu.I., Reshetnikov S.I., Deinega I.V. Effect of crystalline modification of the support on the reduction and catalytic in the steam reforming of bioethanol // *Theoretical and Experimental Chemistry*. – 2011. – Vol.47. – P.324-330.
- 3 Kunz M. Bioethanol: experiences from running plants, optimization and prospects // *Biocatalysis and Biotransformation*. – 2008. – Vol.26. – P.128-132.
- 4 Бутенко А.Н., Юрченко А.А. Блинков Н.А. Состав твердого адсорбента для получения альтернативной топливной композиции // *Технологический Аудит и Резервы Производства*. – 2013. – № 4/2(12). – С.25-27.
- 5 Досумов Қ., Ергазиева Г.Е. Получение углеводов каталитической конверсией биоэтанола // *Тезисы Международного конгресса «Биомасса: топливо и энергия»*. – Москва, 2012. – С.30.
- 6 Tretyakov V.F., Lermontov A.S., Makarfi Yu.I., Yakimova M.S. Synthesis of motor fuels from bioethanol // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. – 2008. – Vol.44, Is.6. – P.409-414.
- 7 Siwale L., Kolesnikov A., Kristof L. Combustion and emission characteristics of n-butanol // *Fuel*. – 2013. – Vol.107. – P.409-418.
- 8 Bukhanko N., Samikannu A., Larsson W. Continuous gas-phase synthesis of 1-ethyl chloride from ethyl alcohol and hydrochloric acid over Al₂O₃-based catalysts: The "Green" route // *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. – 2013. – Vol.1, Is.8. – P.883-893.
- 9 Caravaca A., De Lucas-Consuegra A., Calcerrada A.B., Lobato J., Valverde J.L., Dorado F. From biomass to pure hydrogen: electrochemical reforming of bio-ethanol in a PEM electrolyser // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2013. – Vol.134-135. – P.302-309.
- 10 Pino L., Vita A., Laganà M., Recupero V. Hydrogen from biogas: catalytic tri-reforming process with Ni/LaCe-O mixed oxides // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2014. – Vol.148-149. – P.91-105.
- 11 Sobolev V.I., Danilevich E.V., Koltunov K.Yu. Role of Vanadium species in the selective oxidation of ethanol on V₂O₅/TiO₂ catalysts // *Kinetics and Catalysis*. – 2013. – Vol.54, Is.6. – P.730-735.
- 12 Kuzmin V.Z., Kayumov I.A., Safarova I.I. Developing the technology for producing highly concentrated iso-butylene // *Catalysis in Industry*. – 2013. – Vol.5, Is.3. – P.204-209.
- 13 Deepa G., Sankaranarayanan T.M., Shanthi K., Viswanathan B. Hydrodenitrogenation of model N-compounds over NiO-MoO₃ supported on mesoporous materials // *Catalysis Today*. – 2012. – Vol.198, Is.1. – P.252-262.
- 14 Третьяков В.Ф., Макарафи Ю.И., Тальшинский Р.М., Французова Н.А. и др. Каталитическая конверсия биоэтанола в углеводороды // *Вестник МИТХТ*. – 2010. – Т.5, №4. – С.77-86.
- 15 Petkovic L.M., Rashkeeva S.N., Ginosara D.M. Ethanol oxidation on metal oxide-supported platinum catalysts // *Catalysis Today*. – 2009. – Vol.147, Is.2. – P.107-114.

References

- 1 Marina OS, Marcelo D, da Cunha P, Filho RM, Bonomi A, Jesus CDF, Rossell CEV (2011) *J Ind Microbiol Biotechnol* 38:955-966.
- 2 Dolgikh LYu, Pyatnitskii YuI, Reshetnikov SI, Deinega IV, Staraya LA, Moroz EM, Strizhak PE (2011) *Theor Exp Chem* 47:324-330.
- 3 Kunz M (2008) *Biocatal Biotransfor* 26:128-132.
- 4 Butenko, AN, Yurchenko AA, Blinkov NA (2013) *Technology Audit and Production Reserves* 12:25-27.
- 5 Dosumov K, Ergazieva GE (2012) Preparation of hydrocarbons by catalytic conversion of bioethanol. Abstracts of International Congress "Biomass: fuel and energy". Moscow, Russia. P.30.
- 6 Tretyakov VF, Lermontov AS, Makarfi YuI, Yakimova MS, Frantsuzova NA, Koval LM, Erofeev VI (2008) *Chem Tech Fuels Oil+* 44:409-414.
- 7 Siwale L, Kristof L, Adam T., Bereczky A., Mbarawa M, Penninger A, Kolesnikov A (2013) *Fuel* 107:409-418.
- 8 Bukhanko N, Samikannu A, Larsson W, Shchukerev A, Leino AR, Kordas K, Warna J, Mikkola JP (2013) *ACS Sustain Chem Eng* 1:883-893.
- 9 Caravaca A, De Lucas-Consuegra A, Calcerrada AB, Lobato J, Valverde JL, Dorado F (2013) *Appl Catal B-Environ* 134-135:302-309.
- 10 Pino L, Vita A, Laganà M, Recupero V (2014) *Appl Catal B-Environ* 148-149:91-105.
- 11 Sobolev VI, Danilevich EV, Koltunov KYu (2013) *Kinet Catal+* 54:730-735.
- 12 Kuzmin VZ, Kayumov IA, Safarova II, Safin DKh, Shepelin VA (2013) *Catal Ind* 5:204-209.
- 13 Deepa G, Sankaranarayanan TM, Shanthi K, Viswanathan B (2012) *Catal Today* 198:252-262.
- 14 Tretyakov VF, YI Makarfi, Talishinski RM, Frantsuzova NA (2010) *Fine Chemical Technologies* 5:77-86. (In Russian)
- 15 Petkovic LM, Rashkeeva SN, Ginosar DM (2009) *Catal Today* 147:107-114.