

УДК 547.313; 66.093.67

К. Досумов\*, Д.Х. Чурина, М.М. Тельбаева, К.К. Калиханов

ДГП «НИИ новых химических технологий и материалов» РГП Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

\*E-mail: dossumov50@mail.ru

**Дегидратация биоэтанола в этилен на оксидных катализаторах**

Проведены сравнительные исследования каталитических систем, не содержащих благородные металлы на основе оксидов меди, хрома и церия, в процессе каталитической дегидратации биоэтанола в этилен. Установлено, что все изученные катализаторы, независимо от природы металла, проявляют высокую активность при объемной скорости  $W_{об} - 3000$  и  $6000 \text{ ч}^{-1}$  температуре реакции  $T - 400^\circ\text{C}$ , концентрации исходного этанола  $C_{этанол} - 21,7 \text{ г/м}^3$ . Найден наиболее оптимальный катализатор  $3\% \text{ Ce} + 1\% \text{ La} / \gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ , где выход целевого продукта – этилена составил  $82\%$  при  $T - 400^\circ\text{C}$  и  $W_{об} - 6000 \text{ ч}^{-1}$ .

**Ключевые слова:** биоэтанол, этилен, оксидные катализаторы, дегидратация.

K. Dossumov, D.H. Churina, M.M. Telbayeva, K.K. Kalikhanov

**Dehydration of bioethanol to ethylene over the oxide catalysts**

The catalytic systems without noble metal on the base of oxides of copper, chromium and cerium in the catalytic dehydration of bioethanol to ethylene were studied and compared. It was found that all the studied catalysts regardless of the nature of the metal have high efficiency at  $W - 3000$  and  $6000 \text{ hr}^{-1}$ ,  $T - 400^\circ\text{C}$ ,  $C_{ethanol} - 21,7 \text{ g/m}^3$ . The optimal catalyst is  $3\% \text{ Ce} + 1\% \text{ La} / \gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ , where the yield of the desired product – ethylene  $82\%$  at  $T - 400^\circ\text{C}$  and  $W - 6000 \text{ hr}^{-1}$ .

**Keywords:** bioethanol, ethylene, oxide catalysts, dehydration.

Қ. Досымов, Д.Х. Чурина, М.М.Тельбаева, К.К. Қалиханов

**Оксидті катализаторларда биоэтанолды этиленге дегидратациялау**

Биоэтанолды этиленге катализдік дегидратациялау процесінде асыл металдарсыз мыс, хром және церий оксидтерінің негізінде катализдік жүйелер салыстырмалы зерттелді. Барлық зерттелген катализаторлар металдың табиғатына байланыссыз  $W_{айн} - 3000$  және  $6000 \text{ сағ}^{-1}$  көлемдік жылдамдықта,  $T - 400^\circ\text{C}$  реакция температурасында,  $C_{этанол} - 21,7 \text{ г/м}^3$  этанолдың бастапқы концентрациясында жоғары активтілік көрсететіндері анықталды.  $T - 400^\circ\text{C}$  және  $W_{айн} - 6000 \text{ сағ}^{-1}$  жағдайда мақсатты өнім – этиленнің шығымы  $82\%$ -ды құрайтын ең оңтайлы  $3\% \text{ Ce} + 1\% \text{ La} / \gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторы табылды.

**Түйін сөздер:** биоэтанол, этилен, оксидті катализаторлар, дегидратация.

**Введение**

В настоящее время основным способом получения этилена является пиролиз прямогонного бензина и сжиженного нефтяного газа, который протекает при высоких температурах –  $780-1200^\circ\text{C}$  и сопровождается выделением в атмосферу большого количества диоксида углерода –  $180$  млн. тонн [1]. Поэтому, в связи со значительным сокращением природных ресурсов и обострением экологических проблем актуальной становится задача получения олефинов  $\text{C}_2\text{-C}_4$  из спиртов  $\text{C}_1\text{-C}_4$ . На сегодняшний день наиболее перспективным

источником энергоресурсов является биоэтанол, получаемый из биомассы, который в отличие от ископаемых ресурсов – угля, природного газа и нефти – представляет собой возобновляемый источник с неограниченными запасами. Каталитическая дегидратация биоэтанола с получением олефинов нашла применение во многих странах, поскольку легкие олефины являются важными промежуточными веществами в нефтехимической промышленности. По прогнозам потребление этилена в мире в течение ближайших  $10$  лет вырастет от  $100$  до  $160$  млн. тонн в год [2-5]. Настоящая работа посвящена разработке

катализаторов, не содержащих благородные металлы, для эффективного синтеза этилена из биоэтанола.

### Эксперимент

Исследованы каталитические системы на основе оксидов меди, хрома и церия, нанесенные на  $\gamma$  – оксид алюминия и модифицированные лантаном в процессе получения этилена из биоэтанола. Катализаторы готовились методом капиллярной пропитки носителя по влажной емкости. Прокаливание образцов, обеспечивающее формирование необходимой активной фазы, проводилось в течение трех часов при 300 и 500 $^{\circ}$ C. Катализаторы восстанавливались в токе водорода в течение одного часа при 500 $^{\circ}$ C.

На примере нанесенных медных катализаторов найдены оптимальный носитель ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и концентрация активной фазы (3,0 %) при 400 $^{\circ}$ C в реакции синтеза этилена из этанола.

### Результаты и обсуждение

Каталитические свойства переходных элементов – меди, хрома и церия, нанесенных на

$\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> изучены при дегидратации биоэтанола при условиях: Wоб. – 3000 ч<sup>-1</sup> в интервале температуры 250-450 $^{\circ}$ C (таблица 1).

С повышением температуры от 250 до 450 $^{\circ}$ C конверсия биоэтанола на 3% Cr/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> увеличивается от 13 до 86%. При 250 $^{\circ}$ C начинается образовываться этилен с выходом 10,4% при конверсии этанола 13% с селективностью 80%. При 300 $^{\circ}$ C в продуктах реакции найден в небольших количествах (0,74%) пропилен, а выход этилена увеличивается более чем в 4 раза, достигая 49,3% с селективностью 91,3% при конверсии этанола 54%. По мере увеличения температуры реакции до 350 $^{\circ}$ C, кроме этилена и пропилена, образуются метан и этан с выходом 0,44% и 0,40%, соответственно. Конверсия этанола составляет 71%, выход этилена 66%, с селективностью 92,3%. Наибольший выход целевого продукта – этилена наблюдается при повышении температуры реакции до 400 $^{\circ}$ C и составляет 76,3% при конверсии этанола 83%. С увеличением температуры до 450 $^{\circ}$ C конверсия этанола равна 86%, выход этилена так же, как и селективность по нему понижается, достигая 69,5% и 80,8% соответственно и в небольших количествах 0,55% образуется пропан.

**Таблица 1** – Влияние температуры реакции на выход продуктов дегидратации этанола на катализаторах 3% Me/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Me – Cr, Ce, Cu) при Wоб. = 3000 ч<sup>-1</sup>, Сэтанол = 21,7 г/м<sup>3</sup>.

T <sub>p</sub> , $^{\circ}$ C	Катализатор	X <sub>EtOH</sub> , %	Концентрация продуктов реакции на выходе, %					Селективность, %				
			CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
250	Cr	13	-	10,4	-	-	-	-	80,0	-	-	-
	Ce	42	-	39,9	-	-	-	-	95,0	-	-	-
	Cu	34	-	30,0	-	-	-	-	88,2	-	-	-
300	Cr	54	-	49,3	-	0,74	-	-	91,3	-	1,4	-
	Ce	59	-	56,0	-	0,70	-	-	95,0	-	1,2	-
	Cu	52	-	46,0	-	1,2	-	-	88,5	-	2,3	-
350	Cr	71	0,44	66,0	0,40	2,5	-	0,62	92,3	0,6	3,5	-
	Ce	75	-	67,0	-	4,5	-	-	89,3	-	6,0	-
	Cu	69	-	60,0	-	3,6	-	-	86,9	-	5,2	-
400	Cr	83	0,87	76,3	0,69	3,4	-	1,0	91,9	0,83	4,1	-
	Ce	87	-	80,0	0,38	3,8	-	-	91,9	0,4	4,4	-
	Cu	79	-	75,0	-	2,6	-	-	94,9	-	3,3	-

Продолжение таблицы 1

450	Cr	86	-	69,5	4,4	5,5	0,55	-	80,8	5,1	6,4	0,64
	Ce	90	1,0	75,0	0,62	3,3	-	-	83,3	0,7	3,7	-
	Cu	73	-	58,0	-	0,3	-	-	79,5	-	0,4	-

В аналогичных условиях исследованы катализаторы 3% Ce/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 3% Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

На 3% Ce/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при варьировании температуры от 250 до 450°C конверсия этанола повышается от 42 до 90%. Этилен появляется при 250°C, выход его составляет 39,9% с селективностью 95%. Наибольший выход этилена 80% наблюдается при 400°C, селективность по этилену – 91,9% при конверсии этанола 87%. С 400°C, кроме этилена и пропилена, в небольших количествах образуется этан 0,38%. Дальнейшее повышение температуры до 450°C приводит к понижению выхода этилена до 75%, конверсия этанола составляет 90%.

На 3% Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе при увели-

чении температуры от 250 до 450°C конверсия биоэтанола растет от 34 до 73%. При 250°C начинает образовываться этилен с выходом 30 % и селективностью 88,2 0%. Наибольший выход целевого продукта – этилена на 3% Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наблюдается также, как и на 3% Cr/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 3% Ce/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температуре реакции 400°C и составляет 75% при конверсии этанола 79% и селективности по этилену 94,9%.

Рисунок 1 демонстрирует сравнительные свойства по активности и селективности 3% Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3% Ce/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 3% Cr/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – катализаторов. Наибольшим выходом по этилену – 80% и самой высокой селективностью по этилену – 95 % среди трех катализаторов характеризуется 3% Ce/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

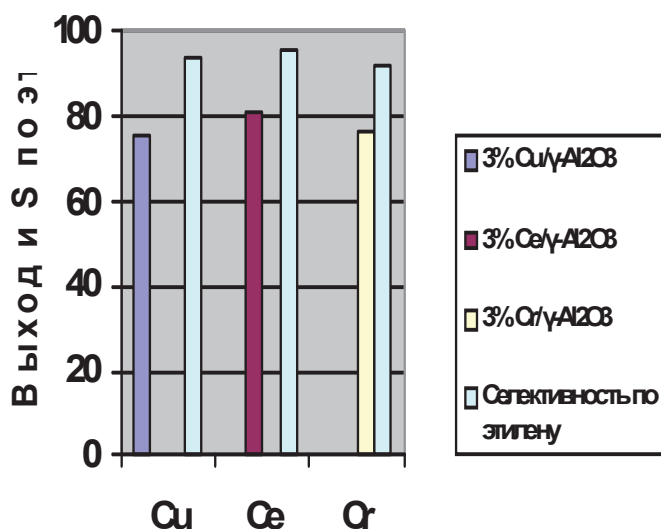


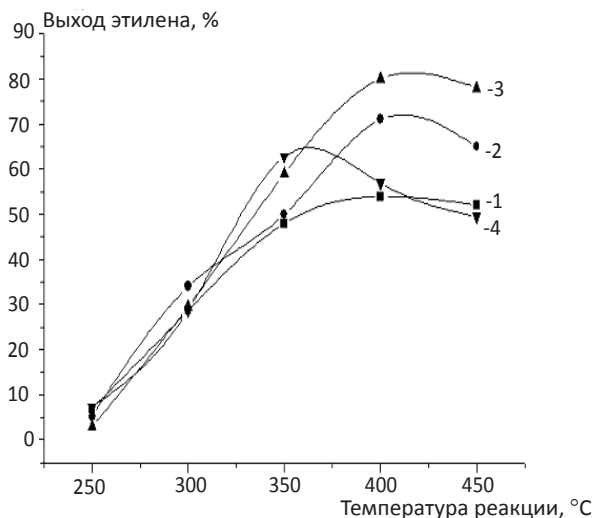
Рисунок 1- Выход и селективность (S) по этилену при дегидратации биоэтанола на 3% Me/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – катализаторах, где Me- Cu, Ce, Cr

*Влияние модифицирующих добавок на активность 3% Ce/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора при различных температурах и объемных скоростях реакции*

Исследовано влияние модифицирующего элемента – лантана на активность оптимально-

го 3% Ce/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора синтеза этилена из этанола в интервале температур 250-450°C и объемной скорости 1500-13500 ч<sup>-1</sup> (рисунок 2). Как видно из рисунка 2, при температурах реакции 250 и 300°C влияние объемной скорости на активность катализатора незначительно, при

всех объемных скоростях выход основного продукта примерно одинаков.



**Рисунок 2-** Зависимость выхода этилена от температуры реакции и объемной скорости на катализаторе 3% Ce+1% La/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Обозначения: 1- 1500; 2- 3000; 3- 6000; 4- 13500 ч<sup>-1</sup>.

С введением лантана в состав 3% Ce/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора начиная с 250°C образуется этилен и его количество растет по мере повышения температуры реакции до 400°C при объемной скорости от 1500 до 6000 ч<sup>-1</sup>. Наиболее высокий выход этилена – 82% наблюдается при температуре 400°C и объемной скорости 6000 ч<sup>-1</sup>.

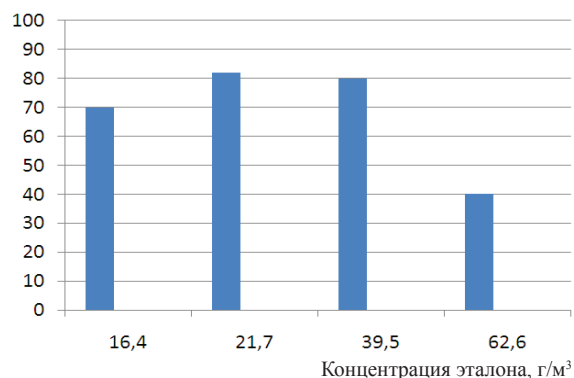
#### *Влияние концентрации этанола на выход этилена на 3% Ce+1% La/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

Влияние концентрации этанола на выход целевого продукта изучено на высокоактивном катализаторе 3% Ce+1% La/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при оптимальных условиях реакции T=400°C и W<sub>об.</sub> -6000

ч<sup>-1</sup> (рисунок 3). Видно, что по мере увеличения концентрации этанола от 16 до 63 г/м<sup>3</sup> выход этилена проходит через максимум при 21,7 г/м<sup>3</sup> и достигает 82%.

Дальнейшее увеличение концентрации этанола приводит к снижению выхода этилена до 40%.

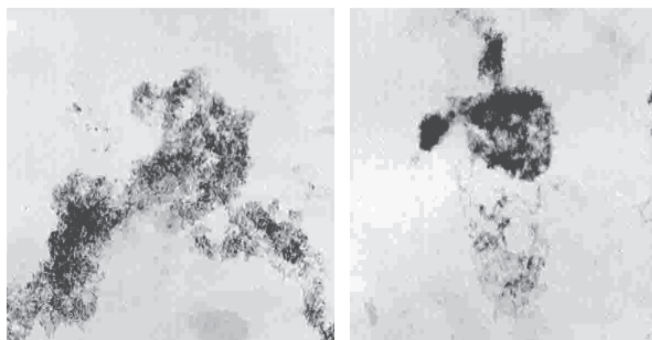
Таким образом, на катализаторе 3% Ce+1% La/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наибольший выход этилена 82% в оптимальных условиях реакции T – 400°C и W<sub>об.</sub> – 6000 ч<sup>-1</sup> наблюдается при концентрации этанола равной 21,7 г/м<sup>3</sup>.



**Рисунок 3-** Влияние концентрации этанола на выход этилена на 3% Ce+1%La/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### *Электронномикроскопические исследования катализаторов*

Были проведены электронномикроскопические исследования образцов, нанесенных на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> цериевого и церий-лантанового катализаторов. На 3% Ce/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе (рисунок 4) наблюдается образование дисперсных частиц размером 7-10 нм, микродифракционная картина от которых может быть отнесена к смеси фаз Ce<sub>6</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS, 32-196) AlCe<sub>3</sub> (JCPDS, 9-260).



**Рисунок 4 –** ЭМ снимок 3% Ce/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора. Увеличение x 48000

Модифицирование 3% Ce/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> лантаном увеличивает дисперсность катализатора, наблюдаются скопления мелких частиц размером 2 нм, иногда в скоплениях присутствуют частицы размером 10 нм. Микродифракционная картина (рисунок 5) представлена небольшо-

шим набором колец и может быть отнесена к смеси фаз в различных сочетаниях: Al<sub>3</sub>La (JCPDS, 19-25),  $\alpha$ -La (JCPDS, 2-618), Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS, 23-1048), AlCe<sub>3</sub> (JCPDS, 9-269), La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS, 22-269), La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS, 24-554), AlLa<sub>3</sub> (JCPDS, 25-1131).

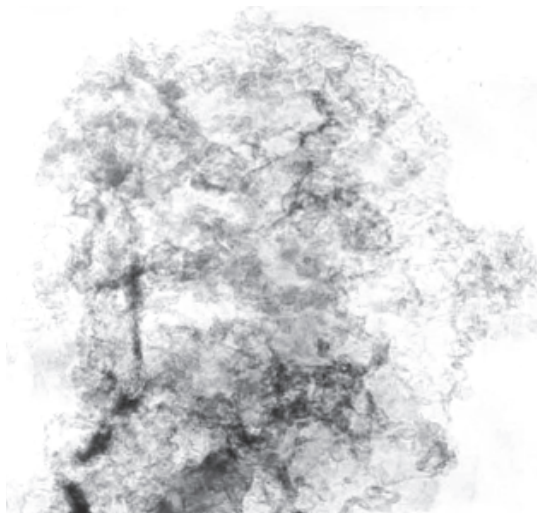


Рисунок 5- ЭМ снимок 3% Ce+1% La / $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора. Увеличение  $\times 48000$

Возможно, увеличение активности модифицированного лантаном церийсодержащего катализатора обусловлено увеличением дисперсности катализатора, сопровождаемым уменьшением размера частиц до 2 нм.

### Заключение

Таким образом, разработаны катализаторы на основе переходных элементов для процесса дегидратации этанола. Показано влияние температуры реакции на активность катализаторов, установлено, что наиболее оптимальной

температурой получения этилена дегидратацией этанола является 400°C. Определены значения оптимальной объемной скорости – 3000 и 6000 ч<sup>-1</sup>. Найден наиболее эффективный катализатор 3% Ce+1%La/  $\gamma$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, на котором выход целевого продукта – этилена составил 82% при температуре 400°C и объемной скорости 6000 ч<sup>-1</sup>. По данным ЭМ предполагается, что рост активности модифицированного лантаном церийсодержащего катализатора связан с повышением дисперсности катализатора, сопровождаемым уменьшением размера частиц до 2 нм.

### Литература

- 1 Kanaparthi R., Mei Hui L., Yi-Fan H., Borgna A. Structure and reactivity of phosphorous modified H-ZSM-5 catalysts for ethanol dehydration // *Catalysis Communications* – 2009. – Vol. 10, № 5. – P. 567-571.
- 2 Qureshi N., Ezeji T.C. Butanol (a superior biofuel) production from agricultural residues (renewable biomass): Recent progress in technology // *Biofuels, Bioprod Bioref.* – 2008. – Vol. 2, № 4. – P. 319–330.
- 3 Dorre P. Biobutanol: an attractive biofuel // *Biotechnol. J.* – 2007. – Vol. 2, № 12. – P. 1525–1534.
- 4 Festel G.W. Biofuels – economic aspects // *Chem. Eng. Technol.* – 2008. – Vol. 31, № 5. – P. 715–720.
- 5 Dossumov K., Churina D.Kh., Ergazieva G.E., Abramova G.V., Telbayeva M.M. Production of olefins from bioethanol. Catalysts, mechanism // *KazNU Bulletin* – 2012. – Vol. 68, № 4. – P. 42-49.