

*A. T. МАСЕНОВА, Л. Р. САСЫКОВА, Ж. Т. БАШЕВА,
Ш. А. ГИЛЬМУНДИНОВ, К. С. РАХМЕТОВА*

(Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского, Алматы, Казахстан)

ДЕГИДРАТАЦИЯ БИОЭТАНОЛА НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ БЛОЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ С СОТОВОЙ СТРУКТУРОЙ КАНАЛОВ

Аннотация. Разработаны блочные никель-молибденовые катализаторы с сотовой структурой каналов на основе жаростойкой стали, покрытой вторичным носителем – оксид алюминия с добавлением цеолитов (NaY и NaX). В интервале температур 300-600°C при атмосферном давлении и объемной скорости 1-1,5 ч^{-1} конверсия этанола составляет до 45%, а выход бутанола – 38-40%.

Ключевые слова: дегидратация, биоэтанол, блочный катализатор, биобутанол.

Тірек сөздер: дегидратация, биоэтанол, блокты катализатор, биобутанол.

Keywords: dehydration, bioethanol, block catalyst, biobytanol.

Согласно мировым прогнозам, через 15 лет объем топлива, вырабатываемого из возобновляемого сырья, сравняется с объемом добываемой нефти. Поэтому крен в сторону таких исследований находится в согласии с общемировой тенденцией. Эта тематика направлена на решение жизненно важных и особенно актуальных на сегодняшний день проблем – комплексной и глубокой переработки растительного сырья с получением ценного химического сырья и продуктов топливного назначения. Использование возобновляемого растительного сырья в энергетических целях позволит не только снизить рост потребления традиционных ископаемых энергоносителей, но и уменьшить техногенную нагрузку на окружающую среду, в том числе и по выбросам углекислого газа. Кроме того, активно привлекались ученые ЕС.

Основное внимание исследователей уделяется фундаментальным основам каталитических превращений продуктов переработки биомассы и разнообразного возобновляемого растительного сырья, изучению процессов пиролиза и газификации: получение биодизеля в присутствии гетерогенных катализаторов; получение высокочетанового дизеля из растительных масел через их гидрокрекинг; каталитическое облагораживание продуктов пиролиза биомассы; получение микро- и мезопористых углеродных материалов из биомассы; сжигание низкокалорийного твердого топлива в кипящем слое катализатора [1-4].

	Мировые запасы	Мировое извлечение в год	Потенциал, годы
Нефть	130	4	30–35
Уголь	720	2	350
Природный газ	104	2,1	50
Природный газ в газогидратах:			
– подземный	22 000	–	?
– в океане	$5 \cdot 10^6$	–	?
Ежегодный рост растительной биомассы	80		Неограниченно

Схема 1 – Извлекаемые запасы ископаемых первичных энергоносителей и ежегодный прирост биомассы (в млрд. т нефтяного эквивалента) Chemistry & Business, 2004, A. Danilov; Из: Worldwatch Institute, 2005 г.

Растительная биомасса является возобновляемым сырьем, его ежегодный прирост превышает добываемое ископаемое минеральное сырье. Сейчас в мире стоит важная и актуальная проблема – комплексная и глубокая переработка растительного сырья с получением ценного химического сырья и продуктов топливного назначения. Основным процессом переработки растительного сырья в настоящее время является производство биоэтанола, применяемого в качестве моторных топлив. Однако использование биоэтанола в качестве топлива затруднено в связи с необходимостью изменения конструкции двигателей и ограниченностью использования в холодных регионах, в частности в Казахстане.

Работа посвящена каталитической дегидратации биоэтанола в биобутанол, который также является моторным топливом. Преимуществом биобутанола перед биоэтанолом является отсутствие гигроскопичности, что позволяет использовать его в любое время года как добавку к бензинам и дизельному топливам.

Получение биобутанола биологическим путем сопряжено с некоторыми технологическими трудностями. Наиболее эффективным путем синтеза биобутанола является каталитическая переработка.

Разработаны блочные никель-молибденовые катализаторы с сотовой структурой каналов (размеры ячеек 40-60 ячеек/см²) на основе гофрированной жаростойкой стали, покрытой вторичным носителем – оксид алюминия с добавлением цеолитов (NaY и NaX). Прекурсорами металлов были хлориды, нитраты и ацетаты никеля и молибдена. Катализаторы были исследованы методом электронной микроскопии. Анализ исходных и конечных продуктов проводился на хроматографе «Кристал-2000» и ИК-спектроскопическим методом.

Эксперимент проводился в проточной установке в интервале температур 300-600°C при атмосферном давлении, объемная скорость подачи этанола 1-1,5 ч⁻¹.

Исследовано влияние температуры на конверсию этанола и выход бутанола (таблица 1). В исследуемом интервале температур 300-600°C конверсия этанола увеличивается от 38 до 45%, а выход бутанола растет от 34 до 40%.

Таблица 1 – Влияние температуры на процесс дегидратации этанола на блочных катализаторах при атмосферном давлении

T, °C	Конверсия этанола, %	Выход бутанола, %
300	38	34
400	41	36
500	42	38
600	45	40

Выявлено влияние природы прекурсора металлов на конверсию этанола и выход бутанола. В таблице 2 на примере никеля представлены данные по превращению этанола в бутанол на катализаторах, приготовленных из различных солей никеля – хлорида, нитрата и ацетата. При сравнении солей никеля самым лучшим оказался ацетат, поскольку именно на катализаторе из ацетата никеля наблюдались максимальные показатели процесса: конверсия этанола 45%, выход бутанола 40% (таблица 2).

Таблица 2 – Влияние природы прекурсора никеля на процесс дегидратации этанола на блочных катализаторах при атмосферном давлении

Соль никеля	Конверсия этанола, %	Выход бутанола, %
Хлорид	35	30
Нитрат	39	34
Ацетат	45	40

Исследовалось влияние природы цеолита, вводимого в носител – оксид алюминия. Показано, что в присутствии цеолитов NaY и NaX как конверсия этанола, так и выход бутанола превышают значения этих показателей на катализаторе без цеолита (таблица 3). Максимальные конверсия этанола 45% и выход бутанола 40% выявлены в случае цеолита NaY.

Таблица 3. Влияние природы цеолита на процесс дегидратации этанола на блочных катализаторах при атмосферном давлении

Цеолит	Конверсия этанола, %	Выход бутанола, %
Без цеолита	32	28
NaX	39	34
NaY	45	40

На электронномикроскопическом снимке (рисунок) показано равномерное распределение частиц катализатора по всей поверхности блочного гофрированного носителя. Частица катализатора состоит из активных компонентов – никеля и молибдена, которые вероятно образуют сплав двух металлов. Размер частиц катализаторов, полученных из ацетатных растворов, составляет 50-60 нм, в то время, как из хлоридных растворов получаются частицы размером 200-300 нм.



Электронномикроскопический снимок никель-молибденового катализатора (увеличение x 160 000)

Таким образом, на блочных никель-молибденовых катализаторах исследовался процесс дегидратации этанола в бутанол. Исследовано влияние температуры, природы прекурсора металлов, природы цеолита на конверсию этанола и выход бутанола. Максимальные конверсия этанола 45% и выход бутанола 40% достигнуты на катализаторах, приготовленных из ацетатов металлов, с добавлением цеолита NaY при температуре 600°C.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Vandermeulen V., Prins W., Nolte S., Van Huylenbroeck G. How to measure the size of a bio-based economy: Evidence from Flanders // Biomass and Bioenergy. – 2011. – Vol. 35, N 10. – P. 4368-4375.
- 2 Eta V., Mäki-Arvela P., Salminen E., Salmi T., Murzin D.Yu., Mikkola J-P., High yield synthesis of dimethyl carbonate from CO₂ and methanol using alkoxide ionic liquids as additives // Catalysis Letters. – 2011. – Vol. 1416 N 9. – P. 1254-1261.
- 3 Kusema, B.T., Campo, B.C., Simakova, O.A., Leino, A-R., Kordás, K., Mäki-Arvela, P., Salmi, T., Murzin, D.Yu., Selective oxidation of galactose over gold catalysts // ChemCatChem. – 2011. – Vol. 11. – P. 1789-1798.
- 4 Serrano-Ruiz J.C., Braden D.J., West R.M., Dumesic J. A. Conversion of cellulose to hydrocarbon fuels by progressive removal of oxygen // Applied Catalysis B: Environmental. – 2010. – Vol. 100, N 1-2. – P. 184-189.

Резюме

A. T. Мәсенова, Л. Р. Сасықова, Ж. Т. Башева, Ш. А. Гилмундинов, К. С. Рахметова

(Д. В. Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты, Алматы, Қазақстан)

КАНАЛДЫҢ КӨРЕЗДІ ҚҰРЫЛЫМДЫ МЕТАЛДЫ БЛОКТЫ КАТАЛИЗАТОРЛАРДАҒЫ БИОЭТАНОЛ ДЕГИДРАТАЦИЯСЫ

Бістыққа төзімді болат негізіндегі каналдың көрезді құрылымды (NaY и NaX) цеолиттері қосылған екіншілік тасымалдағыш – алюминий тотығымен қапталған, блокты никель-молибден катализаторлары жасалынды. 300-600°C температура аралығында 1-1,5 с⁻¹ атмосферальқ қысым мен көлемдік жылдамдықта этанол конверсиясы 45% құрайды, бутанол шығымы – 38-40%.

Тірек сөздер: дегидратация, биоэтанол, блокты катализатор, биобутанол.

Summary

A. T. Massenova, L. R. Sassykova, Zh. T. Basheva, Sh. A. Gilmundinov, K. S. Rakhmetova

(Institute of Organic catalysis and electrochemistry named after D. V. Sokolsky, Almaty, Kazakhstan)

DEHYDRATION OF BIOETHANOL OVER METALLIC BLOCK CATALYSTS WITH HONEYCOMB CHANNELS

Block nickel-molybdenum catalysts with honeycomb channels based on the heat-resistant steel, coated with a secondary carrier with the addition of alumina zeolites (NaY and NaX) have been developed. In the temperature range 300-600°C at atmospheric pressure and a flow rate of 1-1.5 h⁻¹ the conversion of ethanol is 45% and the yield of butanol – 38-40%.

Keywords: dehydration, bioethanol, block catalyst, biobutanol.

Поступила 01.04.2014г.