Journal of Siberian Federal University. Chemistry 4 (2013 6) 344-351
~ ~ ~

УДК 542.941

Превращения сверхкритического этанола в присутствии катализаторов на основе сульфатированного диоксида циркония

В.И. Шарыпов[а]*, Н.Г. Береговцова[а], Л.И. Гришечко[а], С.В. Барышников[а], А.В. Лавренов[б], Б.Н. Кузнецов[а,в]

[а] *Институт химии и химической технологии СО РАН, Россия 660036, Красноярск, Академгородок 50, стр. 24*

[б] *Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Россия 644040, Омск, ул. Нефтезаводская, 54*

[в] *Сибирский федеральный университет, Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79*

Received 08.09.2013, received in revised form 15.09.2013, accepted 28.10.2013

Исследованы превращения этанола, находящегося в сверхкритическом состоянии в присутствии сульфатированных катализаторов ZrO_2 и ZrO_2–Al_2O_3. Показано, что катализатор и температура процесса оказывают существенное влияние на состав образующихся жидких и газообразных продуктов. Основными реакциями каталитической конверсии этанола при 300 °С являются его дегидрирование с последующим превращением ацетальдегида в 1,1-диэтоксиэтан, а также дегидратация с получением диметилового эфира. Повышение температуры до 400 °С приводит к инициированию реакций образования и олигомеризации этилена, а также превращений первичных продуктов в широкий набор кислородсодержащих веществ.

Ключевые слова: сверхкритический этанол, термическое превращение, катализаторы, сульфатированные ZrO_2 и ZrO_2–Al_2O_3, жидкие продукты, состав.

Введение

Растительная биомасса рассматривается в качестве основного источника возобновляемого сырья для производства востребованных химических веществ, моторных топлив и различных материалов. Одним из эффективных методов превращения древесины и ее основных компо-

© Siberian Federal University. All rights reserved
* Corresponding author E-mail address: sharypov@icct.ru

нентов – целлюлозы и лигнина – в химические продукты является термическая конверсия в среде низших алифатических спиртов в сверхкритических условиях [1-5].

С целью повышения выхода жидких продуктов и регулирования их состава в процессах термического превращения биомассы используются твердые катализаторы кислотного типа [6-9].

Исследовано влияние сульфатированных катализаторов ZrO_2 и ZrO_2–Al_2O_3 на термическую конверсию щелочного лигнина древесины осины в этаноле [10]. Установлено, что сульфатированные ZrO_2-содержащие катализаторы увеличивают в 1,4–1,5 раза степень превращения лигнина в жидкие и газообразные продукты и приводят к существенному изменению состава образующихся жидких продуктов. Содержание фенолов снижается в 3 раза в присутствии сульфатированного катализатора ZrO_2–Al_2O_3 и в 4,6 раза – при использовании сульфатированного ZrO_2. Одновременно увеличивается выход алифатических спиртов, преимущественно содержащих 4 углеводородных атома в цепи.

Актуальна задача получения топливных присадок и других ценных углеводородных продуктов из этанола [11-13]. Известно, что катализаторы на основе оксидов металлов проявляют высокую активность в процессах дегидрирования спиртов [14-16]. В присутствии подобных катализаторов спирты подвергаются дегидрированию с образованием соответствующих альдегидов. Так, в присутствии медного катализатора, нанесенного на оксид циркония при 350 °C и атмосферном давлении, n-бутанол превращается на 25–55 % мас. в н-бутиральдегид, н-бутилбутират, а также в следовых количествах в продуктах были обнаружены дибутиловый эфир и 4-гептанон [17]. Этанол подвергается дегидрированию на катализаторе Cu-Zn-Zr-Al-O при атмосферном давлении и в интервале температур 200–260 °C. В этих условиях степень конверсии этанола достигала 66 % мас., основным продуктом являлся этилацетат (селективность выше 80 %), а также присутствовали ацетальдегид, бутанон и в следовых количествах спирты C_3-C_5 [18]. В присутствии смесей оксидов циркония и алюминия при 280 °C и атмосферном давлении основным продуктом превращения октанола выступает цис-изомер 2-октена и в небольших количествах обнаружены 1-октен, транс-изомер 2-октена [19].

Цель настоящей работы заключается в изучении термоконверсии этанола, находящегося в сверхкритических условиях в присутствии катализаторов на основе сульфатированного диоксида циркония.

Экспериментальная часть

Термоконверсию этанола проводили во вращающемся автоклаве емкостью 0,25 л. В автоклав загружали 30 мл спирта и 0,5 г катализатора, измельченного до размера частиц < 0,1 мм. После загрузки автоклав герметично закрывали и продували десятикратным количеством аргона для удаления воздуха. Температура проведения экспериментов составляла 300, 350 и 400 °C при продолжительности 1 час. Скорость нагрева автоклава – 6 °C/мин. За начало процесса считали момент достижения заданной температуры. Рабочее давление изменялось в пределах 11,6–17,0 МПа в зависимости от температуры процесса и типа используемого катализатора.

После проведения эксперимента и охлаждения печи до комнатной температуры объем образовавшихся газообразных продуктов измеряли в газометре, состав газа определяли с ис-

Таблица 1. Характеристики используемых катализаторов

Катализатор	Состав катализатора	Удельная поверхность, м²/г	Объем пор, см³/г *
SZ	Сульфатированный оксид циркония, содержание SO_4^{-2} – 5,9 мас. %, остальное ZrO_2.	110	0,09
SZA	Сульфатированный оксид циркония на Al_2O_3, содержание SO_4^{-2} – 3,1 мас. %, ZrO_2 – 29,1 мас. %, Al_2O_3 – 67,8 мас. %	202	0,48

* определены по низкотемпературной адсорбции аргона

пользованием хроматографа ЛХМ-80 с детектором-катарометром. Разделение CO и CH_4 осуществляли на набивной колонке длиной 2 м с носителем цеолит CaA 5A° при температуре 25 °C в изотермическом режиме. Для определения CO_2 и углеводородных газов C_2-C_3 использовали набивную колонку длиной 2 м с носителем Porapak-Q в режиме программирования температуры в интервале 50–150 °C (скорость подъема температуры 20 °C/мин). В качестве газа-носителя выступал гелий.

Содержимое автоклава количественно разгружали и анализировали методом хромато-масс-спектрометрии с использованием хроматографа Agilent 7890A, снабженного детектором селективных масс Agilent 7000A Triple Quad при регистрации полного ионного тока. Разделение продуктов осуществляли на капиллярной колонке HP-5MS длиной 30 м с внутренним диаметром 0,25 мм при программировании температуры в интервале 40–250 °C (скорость подъема температуры 3 °C/мин).

В табл. 1 приведены некоторые характеристики используемых катализаторов.

Результаты и обсуждение

В интервале температур 300–400 °C степень конверсии этанола в отсутствии катализаторов невелика и достигала 12 % мас. при 400 °C. В составе газообразных продуктов в основном присутствовали этилен и этан, а также в небольших количествах (менее 5 % об.) оксиды углерода, метан, пропилен и пропан. Использование катализаторов приводит к резкому увеличению конверсии этанола (рис. 1). При температуре процесса 400 °C степень конверсии этанола составила 60–62 % мас. при выходе газообразных продуктов 8,0–8,6 % мас.

В составе жидких продуктов термоконверсии этанола обнаружено более 50 индивидуальных веществ, относящихся к различным классам органических соединений. Большая часть этих веществ включает в свой состав кислород. Типичный состав жидких продуктов превращения этанола при 350 °C приведен в табл. 2.

Как следует из полученных данных, катализаторы и температура процесса конверсии этанола оказывают значительное влияние на состав жидких продуктов. В отсутствие катализаторов при температуре процесса 300 °C в составе продуктов были обнаружены только ацетальдегид, образующийся в результате дегидрирования этанола и 1,1 диэтоксиэтан, который образуется при взаимодействии этанола с ацетальдегидом. Использование катализаторов приводит к резкому снижению содержания ацетальдегида в жидких продуктах и к увеличению содержания 1,1 диэтоксиэтана. Кроме того, в жидких продуктах в значительном количестве

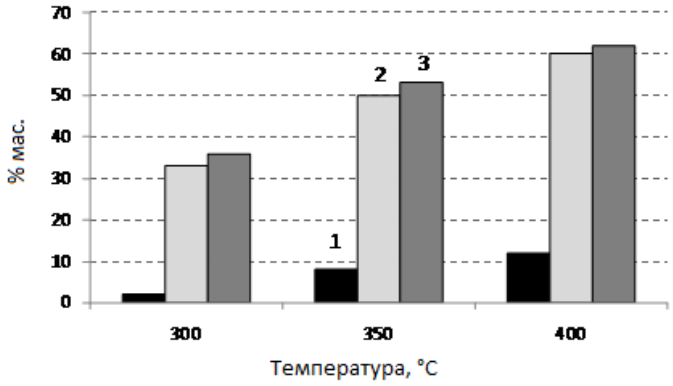

Рис. 1. Влияние катализаторов на степень конверсии этанола в жидкие и газообразные продукты: 1 – без катализатора, 2 – с катализатором SZ, 3 – с катализатором SZA

Таблица 2. Состав жидких продуктов превращения этанола в присутствии катализатора SZA при 350 °С

Соединение	%*	Соединение	%*
Алканы, в том числе:	**1,5**	**Алкены, в том числе:**	**4,1**
гептан	1,5	4-метил-1,4-гептадиен	0,2
Алифатические спирты, в том числе:	**24,7**	1,5-гептадиен	0,3
1-пропанол	0,1	4-этенил-циклогексен	1,0
3-бутен-2-ол	1,1	3-этил-циклогексен	0,5
2-бутанол	9,4	циклогексен	2,2
3-бутен-1-ол	0,6	**Производные бензола, в том числе:**	**3,7**
1-бутанол	8,9		
2-бутен-1-ол	1,9	этилбензол	0,2
3-метил, 6-гептен-1-ол	0,2	1-этил-3-метил-бензол	0,3
2-гексанол	2,3	1-метилэтил-бензол	0,2
3-метил, 4-пентен-2-ол	0,2	1-этил-3-метил-бензол	0,2
Простые эфиры, в том числе:	**45,8**	1,4-диэтил-бензол	0,7
3-этокси-1-бутен	1,1	дибензиловый эфир	0,2
1-этоксибутан	1,7	1-метил-2-(1-метилэтил)- бензол	0,2
1,1-диэтоксиэтан	42,6	этиловый эфир бензойной кислоты	1,3
1-(1-метилэтокси)-пропан	0,4	2-метил-этиловый эфир бензойной кислоты	0,4
Сложные эфиры, в том числе:	**12,4**	**Альдегиды, в том числе:**	**2,0**
три(пропиленгликоль) метиловый	1,6	бутаналь	0,1
эфир		3-гидроксибутаналь	1,9
этилацетат	10,8	**Кетоны, в том числе:**	**1,4**
		2-бутанон	0,6
		2-гексанон	0,8

* % от суммы площадей всех пиков

присутствует диметиловый эфир (для катализатора SZ около 60 % от суммы площадей детектируемых пиков). В продуктах, полученных в присутствии катализатора SZA, обнаружено повышенное содержание алифатических спиртов и сложных эфиров (табл. 3).

Увеличение температуры процесса каталитической конверсии этанола с 300 до 400 °С приводит к снижению содержания в жидких продуктах простых эфиров и к увеличению концентрации сложных эфиров, алифатических спиртов, альдегидов, углеводородов. Из таблиц 3–5 следует, что природа катализатора также оказывает существенное влияние на состав образующихся продуктов.

Катализатор SZ способствует образованию повышенного содержания альдегидов, диэтилового эфира, углеводородов. Жидкие продукты конверсии этанола на катализаторе SZA в основном содержат алифатические спирты (49,5 %) и сложные эфиры (28,2 %), причем преобладают спирты, содержащие 4 и 6 атомов углерода в цепи (бутанол и этилацетат). Широкий набор продуктов, образующихся при 400 °С, вероятно, обусловлен протеканием, наряду с пер-

Таблица 3. Групповой состав жидких продуктов превращения этанола при 300 °С

Соединение	Содержание, %*		
	б/кт	SZ	SZA
Алканы	-	<0,01	4,1
Алкены	-	0	<0,01
Простые эфиры, в том числе: 1,1 диэтоксиэтан	23,5	97,9 26,7	84,5 57,2
Сложные эфиры	-	<0,01	3,1
Алифатические спирты	-	<0,01	5,3
Альдегиды	76,5	2,1	1,3
Кетоны	-	<0,01	0,5
Карбоновые кислоты	-	<0,01	<0,01

* % от суммы площадей всех пиков

Таблица 4. Групповой состав жидких продуктов превращения этанола при 350 °С

Соединение	Содержание, %*		
	б/кт	SZ	SZA
Алканы	<0,01	<0,01	1,5
Алкены	<0,01	<0,01	4,1
Простые эфиры	74,3	94,1	45,8
Сложные эфиры	8,7	<0,01	12,4
Алифатические спирты	17,0	0,0	24,7
Альдегиды	<0,01	5,8	2,0
Кетоны	<0,01	<0,01	1,6
Производные бензола	<0,01	<0,01	3,7

* % от суммы площадей всех пиков

Таблица 5. Групповой состав жидких продуктов превращения этанола при 400 °С

Соединение	Содержание, %*		
	б/кт	SZ	SZA
Алканы	<0,01	1,4	<0,01
Алкены	<0,01	2,1	<0,01
Простые эфиры, в том числе: 1,1 диэтоксиэтан	18,0 18,0	55,8 16,6	12,2 12,2
Сложные эфиры	<0,01	10,2	28,2
Алифатические спирты	56,2	6,0	49,5
Альдегиды	1,0	22,6	<0,01
Кетоны	20,6	1,6	3,7
Карбоновые кислоты	4,2	<0,01	6,4

вичными реакциями дегидрирования этанола в ацетальдегид и дегидратации этанола в этилен и диэтиловый эфир, вторичных превращений указанных продуктов [20]. Так, 1,1-диэтоксиэтан и этилацетат образуются при взаимодействии ацетальдегида с этанолом, а алканы и алкены – в результате олигомеризации этилена [21]. Алифатические спирты могут образовываться путем гидратации олефинов, а уксусная кислота – в результате конверсии этилацетата и 1,1-диэтоксиэтана.

Заключение

Показано, что в интервале температур 300–400 °С катализаторы на основе сульфатированного диоксида циркония существенно увеличивают конверсию этанола, находящегося в сверхкритическом состоянии, в жидкие и газообразные продукты. Наиболее высокая степень превращения этанола (60–62 % мас.) достигнута при 400 °С, выход газообразных продуктов при этом составил 8,0–8,6 % мас.

Установлен состав жидких продуктов термоконверсии этанола в присутствии сульфатированных катализаторов ZrO_2 и ZrO_2-Al_2O_3. Основными реакциями термоконверсии этанола при 300 °С являются его дегидрирование с последующим превращением ацетальдегида в 1,1-диэтоксиэтан, а также дегидратация с получением диметилового эфира. Повышение температуры до 400 °С приводит к инициированию реакции образования и олигомеризации этилена, а также превращений олефинов, разложения первичных продуктов с образованием широкого набора кислородсодержащих веществ.

Жидкие продукты термопревращения этанола исследованы методом хромато-масс-спектрометрии с использованием хроматографа Agilent 7890A Красноярского регионального центра коллективного пользования СО РАН.

Список литературы

1. Minami E., Saka S. Comparision of decomposition behaviors of hard wood and soft wood in supercritical methanol // Journal Wood Science. 2003. № 49. P. 73-78.

2. Yamazaki J., Minami E., Saka S. Liquefaction of beech wood in various supercritical alcohols // Journal Wood Science. 2006. № 52. P. 527-532.

3. Ishikawa Y., S.Saka. Chemical conversion of cellulose as treated in supercritical methanol // Cellulose. V. 8. № 3. 2001. P. 189-195.

4. Kleinert M., Barth T. Towards a Lignincellulosic Biorefinery: Direct One-Step Conversion of Lignin to Hydrogen-Enriched Biofuel // Energy & Fuels. 2008. № 22. P. 1371-1379.

5. Kleinert M., Barth T. Phenols from Lignin. Chem. Eng. Technol. 2008. V. 31. № 5. P. 736-745.

6. Yoshikawa T., Na-Ranong D., Tago T., Masuda T. Oxidative cracking of aromatic compounds related to lignin constituents with steam using ZrO_2–Al_2O_3–FeOX catalyst // Journal of the Japan Petroleum Institute. 2010. V. 53. P. 178-183.

7. Funai S., Satoh Y., Satoh Y., Tajima K., Tago T., Masuda T. Development of a new conversion process consisting of hydrothermal treatment and catalytic reaction using ZrO_2–FeOX catalyst to convert fermentation residue into useful chemicals // Topics in Catalysis. 2010. V. 53. P. 654-658.

8. Na-Ranong D., Yuangsawad R., Tago T., Masuda T. Recovery of useful chemicals from oil palm shell-derived oil using zirconia supporting iron oxide catalysts // Korean Journal of Chemical Engineering. 2008. V. 25. P. 426-430.

9. Masuda T., Kondo Y., Miwa M., Shimotori T., Mukai S.R., Hashimoto K., Takano M., Kawasaki S., Yoshida S. Recovery of useful hydrocarbons from oil palm waste using ZrO_2 supporting FeOOH catalyst // Chemical Engineering Science. 2001. V. 56. P. 897-904.

10. Шарыпов В.И., Береговцова Н.Г., Барышников С.В., Кузнецов Б.Н., Восьмериков А.В., Таран О.П., Агабеков В.Е. Термическая конверсия лигнина древесины осины в этаноле в присутствии цеолитных катализаторов // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2013. V. 3. № 6. P.241-250.

11. Волков В.В., Фадеев А.Г., Хотимсий В.С., Бузин О.И., Цодиков М.В., Яндиева Ф.А., Моисеев И.И. Экологически чистое топливо из биомассы // Рос. хим. Журнал. 2003, T.XLVII. № 6. С.71-8.

12. Inoue T., Itakura M., Jon H., Oumi Y., Takahashi A., Fujitani T., Sano T. Synthesis of LEV zeolite by interzeolite conversion method and its catalytic performance in ethanol to olefins reaction // Microporous Mesoporous Mater. 2009. V. 122. P. 149-154.

13. Shi B., Dabbagh H.A., Davis B.H. Alcohol dehydration. Isotope studies of the conversion of 3-pentanol // J. Mol. Catal. A: Chem. 1999. V. 141. P. 257-262.

14. Dabbagh H.A., Hughes C.G., Davis B.H. Catalytic conversion of alcohols. XXVIII. Product selectivities for 2-methylcyclohexanol conversion with metal oxide catalysts // J. Catal. 1992. V. 133 P. 445-460.

15. Macho V. , Kralik M., Jurecekova E., Hudec J., Jurecek L., Dehydration of C-4 alkanols conjugated with a positional and skeletal isomerisation of the formed C-4 alkenes // Appl. Catal. A: Gen. 2001. V. 214. P. 251-257.

16. Requies J., Guemez M.B., Maireles P., Iriondo A., Barrioa V. L., Cambra J.F., Ariasa P.L. Zirconia supported Cu systems as catalysts for n-butanol conversion to butyraldehyde // Applied Catalysis A: General. 2012. V. 423-424. P. 185-191.

17. Inui K., Kurabayashi T., Sato S., Ichikawa N. Effective formation of ethyl acetate from ethanol over Cu-Zn-Zr-Al-O catalyst // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2004. V. 216. P. 147-156.

18. Dabbagh H.A., Zamani M. Catalytic conversion of alcohols over alumina–zirconia mixed oxides: Reactivity and selectivity // Applied Catalysis A: General. 2011. V. 404. P. 141-148.

19. Gomez M. F., Arrúa L.A., Abello M.C. Synthesis of 1,1-diethoxyethane from bioethanol. influence of catalyst acidity // React.Kinet.Catal.Let. 2001. Vol. 73, No. 1. P. 143-149.

20. Suzuki S., Sasaki T., Kojima T., Yamamura M., Yoshinari T. New process development of natural gas conversion technology to liquid fuels via ocm reaction // Energy Fuels. 1996. V. 10. P. 531-536.

Conversion of Supercritical Ethanol in the Presence of Catalysts Based on Sulfated Zirconium Dioxide

Victor I. Sharypov[a], Natalia G. Beregovtsova[a], Ludmila I. Grishechko[a], Sergei V. Baryshnikov[a], Alexandr V. Lavrenov[b] and Boris N. Kuznetsov[a,c]

[a] *Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, 50-24 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036 Russia*

[b] *Institute of Hydrocarbons Processing SB RAS, 54 Neftezavodskaya, Omsk, 644040 Russia*

[c] *Siberian Federal University, 79, Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

The influence of sulfated catalysts ZrO_2 and ZrO_2–Al_2O_3 on conversion of supercritical ethanol was studied. It was shown that the catalyst and process temperature have a significant influence on the of liquid and gaseous products composition. The main reaction pathways of ethanol conversion at 300 °C are ethanol dehydrogenation followed by conversion of formed acetaldehyde to 1,1-diethoxyethane, and ethanol dehydration to dimethyl ester. The temperature increase to 400 °C accelerates the reactions of ethylene formation and oligomerization, as well as conversion of primary products to a wide range of oxygen-containing substances.

Keywords: thermal conversion, ethanol, catalysts, sulfated ZrO_2 and ZrO_2–Al_2O_3, liquid products, composition.