

Министерство образования и науки Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.
ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра нефтехимии
и техногенной безопасности

*Получение моторных топлив на цеолитных катализаторах из отходов
спиртового производства*

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

студента 2 курса 252 группы _____

направления 18.04.01 «Химическая технология» _____

код и наименование направления, специальности

Института химии

Хорошилова Ильи Игоревича

Научный руководитель

 доцент, к.х.н.

должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

 С.Б. Ромаденкина

инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

 д.х.н., профессор

должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

 Р.И. Кузьмина

инициалы, фамилия

Саратов 2017

Введение

В настоящее время органические виды топлив и продукты химии производятся главным образом из ископаемых ресурсов, таких как нефть, уголь и природный газ, чье потребление влечёт за собой, помимо истощения углеродсодержащих депозитов, увеличение выбросов парниковых газов и загрязнение окружающей среды.

Создание биотоплив и биотопливной промышленности в значительной степени направлено на энергетическое обеспечение транспорта, поскольку на него в настоящее время расходуется около 40% мирового энергоресурса и прогнозируется дальнейший рост. Однако, около 95% потребностей транспорта покрывается за счет углеводородов нефти [1].

С экономической точки зрения различные виды биотоплив обладают рядом преимуществ, поскольку ими снабжают регионы, лишенные собственных источников углеводородного топлива, обеспечивая энергетическую независимость от экспортеров нефти, газа и энергоносителей, производимых на их основе. В агроэнергетическом комплексе биотопливная индустрия поддерживает сельскохозяйственного производителя и способна обеспечить значительное количество рабочих мест [1]. Не менее важно то, что использование биотоплива снижает техногенный вклад в эмиссию двуокси углерода в атмосферу, оценки показывают, что использование 5% биотоплив способно уменьшить выбросы CO₂ в атмосферу более чем на 1% [2].

В настоящее время существует множество способов переработки биомассы для энергетических целей: прямое сжигание, газификация, карбоксилолиз, пиролиз, метогенез [3].

Биоэтанол, получаемый ферментацией из биомассы, рассматривается не только в качестве аналога бензина или добавки к топливу, но и как сырьевой источник для получения олефинов, углеводородов ароматического и бензинового ряда посредством каталитической конверсии [1].

Перспективным возобновляемым источником, отвечающим современным экологическим требованиям к топливному и химическому сырью, является биоэтанол из биомассы. Однако применение его в виде моторного топлива затруднено в связи с необходимостью изменения конструкции двигателей и ограниченностью использования в холодных регионах. В этой связи внимание исследователей сосредоточено в последние годы на создании технологических основ каталитической конверсии биоэтанола с получением углеводородов бензинового ряда, а также олефинов, ароматических углеводородов – сырья для нефтехимии[4]. Уже сейчас в Бразилии стоимость 96%-ного биоэтанола (250 дол./т) сопоставима со стоимостью сырой нефти (350-450 дол./т), даже с учетом отделения в процессе синтеза углеводородов воды от этанола, составляющей 40% его массы [5]. Кроме этанола сырьем в данном процессе могут выступать низшие спирты $C_3 - C_5$. Данный процесс получения топлива заранее исключает появление веществ, содержащих серу, азот и тяжелые металлы.

Целью работы являлось исследование процесса превращения отходов производства этилового спирта на высококремнистых катализаторах NH_4 -ЦВМ и Na-ЦВМ и с модифицирующей добавкой гадолиния для получения синтетического топлива.

Магистерская работа "Получение моторных топлив на цеолитных катализаторах из отходов спиртового производства" представлена на 63 страницах и состоит из трех глав:

Глава 1 – Литературный обзор;

Глава 2 – Экспериментальная часть;

Глава 3 – Результаты опытов.

Основное содержание работы. В *первой главе* магистерской работы осуществлен поиск литературных данных, связанных со структурой цеолитных катализаторов, характеристикой биотоплив, а также применением различных каталитических систем при превращении головной фракции производства этилового спирта.

Приведены способы производства, характеристики биотоплив, рассмотрены достоинства и недостатки. Биотоплива можно разделить на три поколения: первое, второе и третье поколение биотоплива на основе различных параметров, таких как тип технологии обработки, тип исходного сырья.

Биотопливо первого поколения производится из любого сельскохозяйственного сырья сахара, крахмала, растительного масла и животного жира посредством применения надлежащих технологий (близкие к естественным биологические и термохимические процессы, такие как брожение). К этому виду топлива относятся биоэтанол и биодизель. Условная эффективность производства энергии из биомассы биотоплива первого поколения составляет примерно 50%.

Биотопливо второго поколения – топливо, полученное разными методами пиролиза биомассы, или другие топлива, отличные от биометанола, биоэтанола, биодизеля.

Биотопливо третьего поколения - топливо, полученное из водорослей.

Важно отметить, что введение в бензин спиртов и их производных повышает октановое число бензина, однако допустимое количество добавляемых спиртов невелико. Так, ГОСТ Р. 51 866 и Всемирная топливная хартия вводят следующие количественные ограничения на добавления спиртов в автобензины: метанола — 3% (об.), этанола — 5, других спиртов 7–10%.

Главными достоинствами являются экологичность продукта и его возобновляемость. К недостаткам: агрессивное воздействие к деталям автомобиля, особенно резиновым; при низких температурах могут образоваться отложения в виде кристаллов воска, что ведёт к закупорке деталей.

Приведена характеристика катализаторов типа ЦВМ. В основе синтеза пентасилов типа ЦВК, ЦВМ лежит метод гидротермальной кристаллизации щелочных алюмокремнийгелей в присутствии катионов органических

оснований. Как известно, цеолиты типа ЦВК и ЦВМ, синтезируются так же, как и цеолит типа ZSM-5, с использованием органических компонентов (ЦВК-1 синтезирован с использованием тетрабутиламмония; ЦВК-Х1 синтезирован с использованием органического основания, не содержащего азот; цеолит ЦВМ синтезирован без органических компонентов). Следует отметить, что цеолиты ЦВК и ЦВМ, синтезированные в бывшем СССР, по своим характеристикам сходны с цеолитом ZSM-5 синтезированным в США[6].

Таким образом, в первой главе выпускной квалификационной работы показано, какие существуют виды биотоплив и с помощью каких каталитических систем достигается их превращение в углеводороды бензинового ряда.

Во *второй главе* магистерской работы приведены методика проведения опытов, методика расчета полученных хроматографических данных и способ приготовления каталитических систем.

Исследование процесса превращения этилового спирта проводили на лабораторной установке с реактором проточного типа со стационарным катализатором.

Состав газового продукта и водно-спиртовой фракции анализировали на хроматографе "Кристалл-2000", предназначенном для анализа газовых и жидких многокомпонентных смесей органического и неорганического происхождения с температурой кипения компонентов до 350°C.

Хроматографический анализ жидких углеводородных продуктов проводили на аналитическом стационарном лабораторном хроматографе «Кристалл 5000», предназначенном для анализа органических соединений с температурой кипения до 250°C методом газожидкостной и газоадсорбционной хроматографии.

Для приготовления каталитических систем 1%Gd/Na-ЦВМ и 1%Gd/NH₄-ЦВМ использовался метод пропитки. Высококремнистый цеолитный катализатор Na-ЦВМ и NH₄-ЦВМ прокаливали в муфельной печи

при температуре 600°C в течение 2 ч. Остудив до комнатной температуры, пропитали раствором соли $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (предварительно рассчитав содержание циркония в соли).

Рассчитанное количество соли растворили в 10 мл дистиллированной воды, а затем залили этим раствором высококремнистый цеолит и пропитывали в течение 24 ч.

После этого просушивали его в сушильном шкафу при температуре 150°C в течение 2 ч до сыпучего состояния. Затем прокаливаем в муфельной печи 2 ч при 600°C, охлаждаем до комнатной температуры. Приготовленный катализатор прессуем при 10 атмосферах, после чего режем на мелкие гранулы.

В *третьей главе* магистерской работы приведена схема превращения головной фракции производства этилового спирта на цеолитных катализаторах, представленная на рисунке 1.

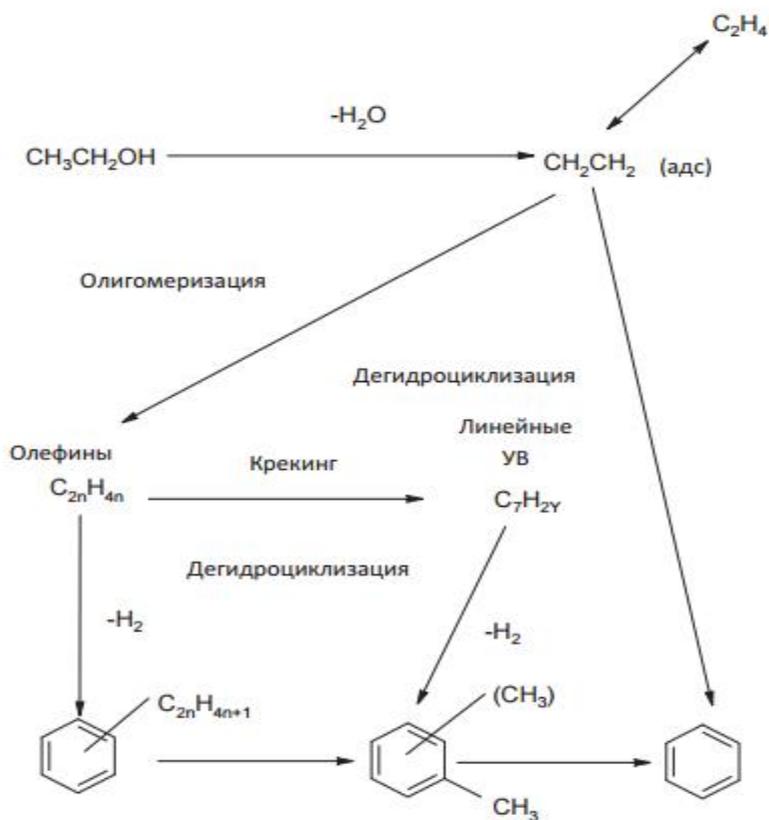


Рисунок 1 – схема превращения этилового спирта на цеолитных катализаторах

Схема превращения головной фракции производства этилового спирта включает в себя дегидратацию этанола, олигомеризацию образующегося этилена с последующим крекингом и ароматизацией получающихся олефинов или олефиновых фрагментов.

Также представлены результаты превращения головной фракции производства этилового спирта на катализаторах Na-ЦВМ и NH₄-ЦВМ, и на каталитических системах 1%Gd/Na-ЦВМ и 1%Gd/NH₄-ЦВМ, представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Групповой углеводородный состав жидкого продукта превращения головной фракции производства этилового спирта при различных температурах

Компонент, % мас.	Катализаторы							
	NH ₄ -ЦВМ				1%Gd/NH ₄ -ЦВМ			
	350	400	450	500	350	400	450	500
Парафины	3,0±0,2	1,8±0,2	1,0±0,1	0,7±0,1	0,7±0,1	0,8±0,1	1,1±0,3	2,4±0,4
Изопарафины	49,6±1,4	23,9±0,8	23,3±1,1	19,2±0,8	17,3±0,4	22,4±0,6	28,2±0,7	52,4±1,6
Ароматика, в том числе бензол	23,6±0,9 0,1±0,1	42,2±1,5 3,4±0,4	62,0±1,7 7,5±0,6	28,9±0,9 3,4±0,4	15,3±0,5 0,1±0,1	47,0±1,3 4,9±0,5	68,8±1,8 7,2±0,6	24,9±0,9 11,9±0,6
Нафтены	4,4±0,3	2,8±0,2	0,9±0,1	19,4±0,7	16,5±0,8	6,7±0,7	0,7±0,1	0,7±0,1
Олефины	1,6±0,2	5,7±0,5	3,0±0,3	4,6±0,2	8,2±0,4	4,7±0,3	1,2±0,2	3,3±0,4
Октановое число (ИМ)	104	108	117	102	95	112	117	97
Октановое число (ММ)	81	78	86	75	76	82	86	77

При превращении головной фракции производства этилового спирта на цеолите NH₄-ЦВМ при температуре 350°C получается синтетическое моторное топливо с высоким показателем октанового числа (104 и 81 пункта по исследовательскому и моторному методам соответственно), которое достигается за счет высокого содержания изопарафиновых углеводородов (50 мас.%) и ароматических углеводородов (24 мас.%). При использовании

каталитической системы 1%Gd/NH₄-ЦВМ за счет меньшего содержания изопарафиновых (18 мас.%) и ароматических (15 мас.%) углеводородов получается моторное топливо с октановыми числами 94 и 76 по исследовательскому и моторному методам соответственно. Данное моторное топливо также соответствует стандарту ЕВРО-5.

В таблице 2 представлен состав жидкого продукта превращения головной фракции производства этилового спирта на катализаторе Na-ЦВМ и каталитической системе 1%Gd/Na-ЦВМ при различных температурах.

Таблица 2 – Групповой углеводородный состав жидкого продукта превращения головной фракции производства этилового спирта при различных температурах

Компонент, % мас.	Катализаторы							
	NH ₄ -ЦВМ				1%Gd/NH ₄ -ЦВМ			
	350	400	450	500	350	400	450	500
Парафины	1,5±0,4	3,1±0,5	5,5±0,4	1,3±0,4	1,6±0,4	6,3±0,6	2,6±0,5	1,5±0,3
Изопарафины	28,9±1,1	25,6±1,2	22,8±1,0	20,1±0,8	26,9±1,4	26,9±1,1	27,8±1,5	28,2±0,9
Ароматика, в том числе бензол	37,6±1,5	52,2±1,8	56,1±2,0	64,2±1,9	15,5±0,9	41,1±1,6	50,4±2,0	52,5±1,9
	2,1±0,3	5,7±0,4	10,7±0,6	12,4±0,5	0,1±0,1	2,0±0,3	3,1±0,3	8,2±0,8
Нафтены	4,3±0,2	1,8±0,3	0,8±0,1	0,7±0,2	10,6±0,7	7,8±0,5	2,4±0,4	1,7±0,3
Олефины	8,7±0,5	2,9±0,4	1,2±0,3	0,2±0,1	14,5±0,5	6,7±0,3	4,0±0,5	3,2±0,5
Октановое число (ИМ)	105	112	115	113	85	106	110	113
Октановое число (ММ)	80	85	81	86	74	91	79	79

Благодаря высокому содержанию ароматических углеводородов, в том числе бензола, продукт, полученный на цеолите Na-ЦВМ и на каталитической системе 1%Gd/Na-ЦВМ, можно использовать в качестве высокооктанового компонента моторного топлива.

Выводы

1. При превращении головной фракции производства этилового спирта при температуре 350°C на всех каталитических системах достигается наибольшая селективность по жидким углеводородам, которая составляет 34%.
2. Экспериментально доказано, что при температуре 350°C идет превращение головной фракции производства этилового спирта на катализаторе NH₄-ЦВМ с образованием моторного топлива с высоким показателем октанового числа (104 и 81 пункта по исследовательскому и моторному методам соответственно), а на каталитической системе 1%Gd/NH₄-ЦВМ топливо (с октановыми числами 94 и 76 пункта по исследовательскому и моторному методам соответственно), которые соответствуют стандарту ЕВРО-5.

Список использованных источников

1. Варфоломеев С. Д., Моисеев И. И., Мясоедов Б. Ф. Энергоносители из возобновляемого сырья // Вестник Российской академии наук. 2009. Т.79, № 7. С. 595–607.
2. Моисеев И. И., Платэ Н.А., Варфоломеев С. Д. Альтернативные источники органических топлив // Вестник российской академии наук. 2006. Т. 76, № 5. С. 427–437.
3. Чернова Н. И., Коробкова Т. П., Киселева С.В. Биомасса как источник энергии // Вестник российской академии естественных наук. 2010. № 1. С. 54–60.
4. Третьяков В.Ф. Каталитические превращения биоэтанола. Обзор / В.Ф. Третьяков, Ю.И. Макарфи, Р.М. Тольшинский и др. // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5. № 4. С. 5-22.
5. Третьяков, В. Ф. Синтез моторных топлив из биоэтанола / В.Ф. Третьяков, А.С. Лермонтов, М.С. Макарфи и др. // Химия и технология топлив и масел. 2008. №6. С. 30-34.
6. Кашковский В.И., Галич П.Н., Патрилак К.И. и др. О природе активности цеолитных катализаторов алкилирования изобутана бутиленом // Нефтехимия, 1991, т.34, №4, с.490-498