

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

**Получение биокomпонентов моторных топлив на цеолитном катализаторе
ZSM-5 (M40)**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента 4 курса 431 группы

направления 18.03.01 «Химическая технология»

код и наименование направления, специальности

Института химии

Чеботарева Станислава Андреевича

Научный руководитель

д.х.н., профессор.

должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

Р.И. Кузьмина

инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор

должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

Р.И. Кузьмина

инициалы, фамилия

Саратов 2020 год

Введение

В последние десятилетия очевиден огромный интерес к производству и использованию жидкого биотоплива (биодизеля или биоэтанола) в качестве перспективных заменителей ископаемого топлива. Биотопливо, произведенное из растительной биомассы, представляет собой возобновляемые источники энергии. Использование этого сырья уменьшит потребление ископаемого топлива и, следовательно, негативное воздействие на окружающую среду.

Несмотря на то, что этанол является основным продуктом биотопливной промышленности, его использование в качестве топлива по-прежнему представляет собой серьезную проблему.

Поскольку транспорт является самым быстрорастущим потребителем энергии в мире, страны все чаще устанавливают квоты на биотопливо, чтобы уменьшить зависимость от ископаемого топлива. Например, Директива ЕС по возобновляемым источникам энергии установила целевые показатели в 5,75% к 2010 году и 10% к 2020 году. Результатом стал особенно быстрый рост рынка биодизеля, объем производства, которого составил около 10 миллионов тонн в одной только Европе, и постоянно увеличивался на 25% год.

Основным сырьем для производства моторных топлив в настоящее время остается нефть. Объем потребляемой нефти в мире уже давно превысил объем ее добычи. Сокращение запасов нефти ведет к снижению темпов добычи сырой нефти и необходимости разработок новых месторождений с высокой себестоимостью добычи и низким качеством добываемой нефти, которая характеризуется утяжелением и повышенным содержанием серы.

Число транспортных средств, потребляющих топливо, растет все более быстрыми темпами. Впервые за миллиардную отметку количество транспортных средств перешагнуло в 2010 году. Из анализа развития моторостроения следует, что в ближайшее время не произойдет кардинальной смены основных типов двигателей внутреннего сгорания. Таким образом,

топливно-энергетическая проблема с каждым днем становится более актуальной.

Растущие потребности человечества в производстве энергии предполагают увеличение расхода природных ресурсов: около 75% используется для производства тепла и энергии, около 20% в качестве топлива и всего несколько процентов для производства химикатов и материалов [1]. И как следствие, растет уровень загрязнения окружающей среды. Автомобильный транспорт, как основной потребитель нефтепродуктов, является постоянно действующим фактором вредного воздействия на окружающую среду. Максимальный ущерб окружающей среде причиняется токсичными и канцерогенно-мутагенными соединениями, которые выбрасываются с отработавшими газами двигателей внутреннего сгорания автомобилей. Для улучшения экологической ситуации снижают влияния автотранспорта на окружающую среду путем ввода более жестких требований к составу и эксплуатационным свойствам топлив, связанных в первую очередь с сокращением содержания ароматических соединений и серы. Наиболее качественными компонентами топлив остаются алканы изостроения. Однако сформированный набор технологических процессов на отечественных НПЗ, а во многих случаях и на заводах Западной Европы, не в состоянии в перспективе обеспечить постоянно растущий автомобильный парк высококачественными топливами, базирующимися на изопарафиновых компонентах. Основным процессом получения высокооктановых топлив остается риформинг, а содержание ароматических соединений в топливе даже по самым строгим стандартам Евро-5 остается на уровне 35% [2].

Для решения этих проблем практически всеми странами мира планируется снижение потребления нефтяных моторных топлив, разработка новых методов переработки, включая их замещение альтернативными энергоносителями. Использование угля и природного газа как альтернативный источник сырья для получения синтетического моторного топлива, приводит к выбросам CO_2 и токсичных газов в атмосферу при их сжигании. В большинстве

развитых стран правительства стимулируют использование возобновляемых источников энергии и ресурсов со следующими основными целями:

- обеспечить доступ к энергии;
- смягчить последствия изменения климата;
- развитие и поддержание сельскохозяйственной деятельности;
- обеспечить безопасность пищевых продуктов.

Нынешнюю ситуацию с глобальным загрязнением окружающей среды и все проблемы, связанные с ископаемыми, можно успешно изменить, заменив ископаемые ресурсы возобновляемыми, которые распределены более равномерно и вызывают меньше экологических и социальных проблем

Более перспективным возобновляемым источником, который соответствует 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. 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 данной работы являлось создание каталитической системы активной в реакциях превращения отходов производства этилового спирта в высокооктановые компоненты моторных топлив

Для достижения заданной цели поставлены и решены следующие задачи:
1) Исследование глубины превращения и селективности реакций ароматизации и изомеризации головной фракции производства этилового спирта на поверхности цеолитсодержащих катализаторов при давлении в 1 и 5 атмосфер.

2) Провести сравнительный анализ каталитической активности цеолита ZSM-5 M40 в реакциях превращения ГФПЭС при различном давлении.

Бакалаврская работа "Получение моторных топлив на катализаторе ZSM-5 из отходов спиртового производства" представлена на 43 страницах и состоит из двух глав:

Глава 1 – Литературный обзор;

Глава 2 – Экспериментальная часть;

Основное содержание работы. В первой главе бакалаврской работы осуществлен поиск литературных данных, связанных со структурой цеолитных катализаторов и характеристикой биотоплив

Приведены методики производства, характеристики биотоплив, катализаторов типа ZSM-5 рассмотрены их достоинства и недостатки.

Биотоплива можно разделить на три поколения: первое, второе и третье поколение. Они формируются на основе различных параметров, таких как тип технологии обработки, тип исходного сырья.

Биотопливо первого поколения включает этанол и биодизель и напрямую связано с биомассой. Производится из сельскохозяйственного сырья сахарного тростника, кукурузы, ячменя, сахарной свеклы и отходов картофеля посредством применения определенных технологий (близкие к естественным биологическим и термохимическим процессам, таким как брожение)[3]. Пшеница и сахарная свекла являются доминирующим сырьем в Европе [4]

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

Биотопливо третьего поколения - топливо, полученное из водорослей.

Однако существует ряд проблем, связанных с применением этанола в качестве моторного топлива, одной из которых является необходимость модификации двигателя. Для легкового автомобиля без модификации двигателя в качестве топлива подходят только смеси, содержащие не более 15% этанола. К этанолу, применяемому в смеси с бензином, предъявляются жесткие

требования по содержанию воды. Так же важно отметить, что смешивание бензина со спиртом 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.

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 бакалаврской работы приведены методика проведения опытов, методика расчета полученных хроматографических данных, схема превращения головной фракции производства этилового спирта на цеолитных катализаторах, представленная на рисунке 1.

Исследование процесса превращения этилового спирта проводили на лабораторной установке высокого давления 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.

Также представлены результаты превращения головной фракции производства этилового спирта на катализаторе ZSM-5 M40 в интервале температура 350-500 °С и атмосферном давлении в таблице 1

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

Группа, % масс.	Температура, °С			
	350	400	450	500
Парафины	2,7	4,3	0.5	0,5
Изопарафины	9,4	27,1	50.7	13,7
Ароматика, в том числе бензол	39,6 0,6	19,8 0,5	12.4 2,4	45,6 0,1
Нафтены	23,9	10,6	8,6	23,4
Олефины	1,4	4,6	3.9	3,3
Октановое число(ИМ)	75,9	75,9	80	69,1
Моторный метода(ММ)	75,3	75,3	78	67,6

Как видно из данной таблицы, при давлении равном 1атм. с ростом температуры наблюдается значительное увеличение содержания парафинов изо-строения до температуры 450□ (50,7%), а затем отмечен резкий спад при температуре 500□. В тоже время в диапазоне температур 350-450□ наблюдалось снижение содержания ароматических углеводородов, а при температуре 500□ отмечен резкий подъем до 45,6%. За счет высокого

содержания ароматических и изопарафиновых углеводородов при температуре 500 °C наблюдается наибольшее значение октанового числа

В таблице 2 представлен состав жидкого продукта превращения головной фракции производства этилового спирта на катализаторе ZSM-5 M40 в температурном интервале 350-500 °C и давлении 5 атмосфер.

Таблица 2 – Групповой углеводородный состав жидкого продукта превращения головной фракции производства этилового спирта при различных температурах и давлении 5 атмосфер

Группа, % масс.	Температура, °C			
	350	400	450	500
Парафины	5,7	2,9	2,8	2,7
Изопарафины	46,2	31,4	25,3	20,2
Ароматика, в том числе бензол	24,5 0,9	44,3 7,8	54,1 8,5	62,8 11,27
Нафтены	4,6	2,7	3,7	1,1
Олефины	10,9	5,3	4,8	3,5
Октановое число(ИМ)	99,4	97,6	96,8	95,7
Моторный метода(ММ)	83,2	83,4	86,4	86,4

Благодаря высокому содержанию ароматических углеводородов, в том числе бензола, продукт, полученный на цеолите ZSM-5 можно использовать в качестве высокооктанового компонента моторного топлива.

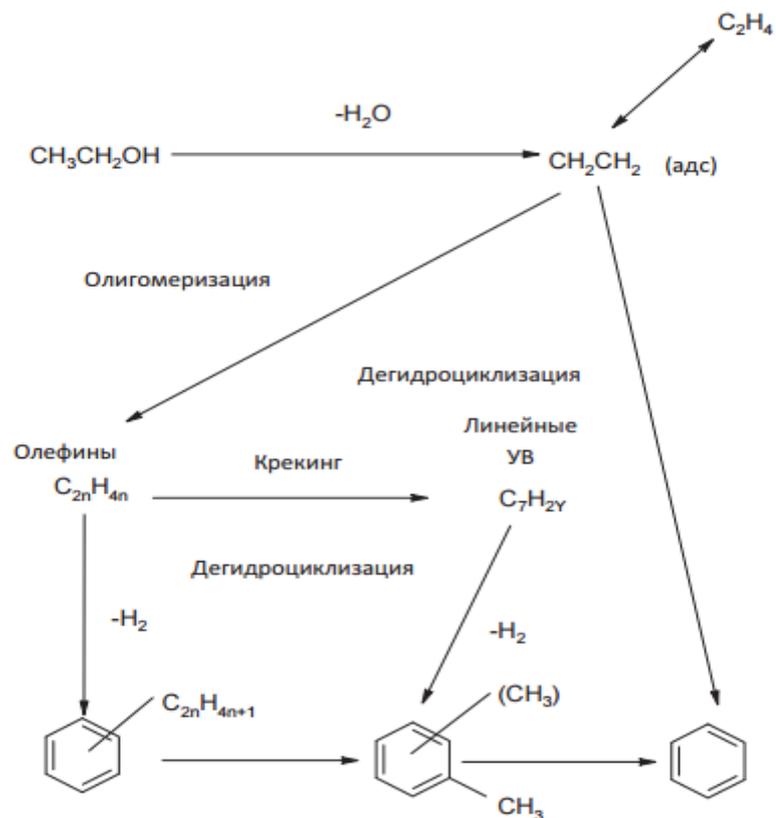


Рисунок 1 – схема превращения этилового спирта на цеолитных катализаторах

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.

ВЫВОДЫ

1. Проведены систематические исследования активности и селективности высококремнистого цеолита типа ZSM-5 с силикатным модулем 40 в реакциях превращения головной фракции производства этилового спирта в интервале температур 350°-500° при давлении 1 и 5 атм. Установлено, что с ростом температуры степень конверсии возрастает, достигает максимального значения при температуре 500 ° и составляет 85,4% и 99,9% при давлении 1 и 5 атм. соответственно.

2. Выявлено, что при превращении головной фракции производства этилового спирта на цеолите ZSM-5 M-40 при атмосферном давлении состав газа представлен этиленом и пропаном. С ростом температуры содержание этилена снижается с 85,4% до 15,4%, а количество пропана, наоборот возрастает с 6,2% до 65,3%. %. Повышение давления до 5 атм. сопровождается ростом содержания этилена с 5,1% до 17,7% и снижения содержания бутановой фракции с 31,3% до 8,7%.

3. Показано, что состав жидкого углеводородного продукта превращения головной фракции производства этилового спирта при изменении давления также значительно изменяется. При атмосферном давлении состав жидкости в большей части состоит из изопарафинов (9,4% - 50,7%) и ароматических соединений (12,4% - 45,6%). Также в продукте присутствует значительное количество нафтенов (8,6% - 23,9%). При увеличении давления до 5 атмосфер содержание нафтенов с ростом температуры снижается с 4,6% до 1,1% а содержание изопарафинов с 46,2% до 20,2%.

4. При превращении головной фракции производства этилового спирта на цеолите ZSM-5 M40 при атмосферном давлении селективность по ароматическим соединениям с ростом температуры увеличивается и достигает максимума при температуре в 500° и составляет 6,1%, а максимальная селективность по парафинам изостроения достигается при температуре 450° и составляет 9,0%. При увеличении давления в системе до 5 атмосфер в высокотемпературной области (>400°) также преобладают реакции

ароматизации (селективность составляет 21,1%), а реакции изомеризации интенсивнее проходят в зоне более низких температур и показывают максимальное значение в 23,2% при температуре 350 °С.

5. Показано, что при превращении ГФПЭС на высококремнистом цеолите типа ZSM-5 с силикатным модулем 40 при температуре 350°C и давлении 5 атмосфер образуются высокооктановые компоненты моторного топлива (99 и 83 пункта по исследовательскому и моторному методам соответственно), которое соответствует стандарту топлива ЕВРО-5. Такие значения октановых чисел достигаются за счет высокого содержания парафинов изостроения (46,2 %), а также ароматических углеводородов (24,5 %).

Список использованных источников

1. Bhaskar T., Bhavya B., Singh R., Naik D.V., Kumar A., Goyal H.B. Thermochemical conversion of biomass to biofuels / A. Pandey, C. Larroche, S.C. Ricke, C.G. Dussap, E. Gnansounou // *Biofuels – Alternative feedstocks and conversion processes*. Oxford, UK: Academic Press. - 2011. P. 51–77.
2. Герзелиев, И.М. Новые пути получения изопарафинов - высокооктановых экологически безопасных компонентов автобензинов / И.М. Герзелиев, М.В. Цодиков, С.Н. Хаджиев // *Нефтехимия*. - 2009. Т. 49. - Вып.1. - С. 3-8
3. Liang Y., Sarkanyet N., Cui Y. Biomass and lipid productivities of *Chlorella vulgaris* under autotrophic, heterotrophic, and mixotrophic growth conditions // *Biotechnol Lett*. - Vol. 31. - 2009. P.1043–1049.
4. Grilc M., Likozar B. Levulinic acid hydrodeoxygenation, decarboxylation and oligmerization over NiMo/Al₂O₃ catalyst to bio-based value-added chemicals: Modelling of mass transfer, thermodynamics and micro-kinetics // *Industrial & Engineering Chemistry*. – 2017. P. 90–97