

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 цирконийсодержащем
цеолите

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

студента (ки) 2 курса 252 группы

направления 18.04.01 «Химическая технология»

код и наименование направления, специальности

Института химии

Бусыгина Алексея Анатольевича

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 2021

ВВЕДЕНИЕ

Существующую на данный момент 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 [1].

Более перспективным возобновляемым источником, который соответствует современным экологическим требованиям к топливному и химическому сырью, является биоэтанол из биомассы. Однако, чтобы использовать его в качестве моторного топлива существует необходимость видоизменения двигателя. Так же использование биоэтанола в качестве топлива ограничено в холодных регионах. В связи с этим в последние годы внимание исследователей сосредоточено 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[2].

Целью данной работы является 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. Провести модифицирование ZSM-5 M-40 цирконием (1,5%).
Определить влияние модифицирующей добавки на активность цеолита ZSM-5 в перераспределении направлений превращения продуктов конверсии этанола по реакциям ароматизации, крекинга и изомеризации.

2. Изучить каталитическую активность цирконий-модифицированной цеолитной системы 1,5% Zr-ZSM-5 в превращении низших спиртов C_2-C_5 и этилена, как промежуточных продуктов дегидратации спиртов.

3. Провести сравнительный анализ каталитической активности цеолита ZSM-5 M40 и ZSM-5 M-40 Zr - 1,5 % в реакциях превращения ГФПЭС при различных давлениях.

Научная новизна работы состоит в том, что:

1. Выявлены закономерности превращения этилового спирта на поверхности высококремнистого цеолита системы ZSM-5 M-40 и 1% Zr-ZSM-5 M-40 в зависимости от температуры процесса и скорости подачи сырья

2. Показано, что применение сульфата циркония (IV) в модифицировании цеолита ZSM-5 приводит к повышению селективности по реакциям изомеризации

3. Установлено, что на цеолите типа ZSM-5 M-40 Zr 1,5% при давлении 5 атм при температурах 350-500°C значительно снижается содержание этилена, а также наблюдается увеличение содержания углеводородов C₃ и C₅

Практическая значимость работы:

- разработана каталитическая система для получения экологически-чистых компонентов моторных топлив с высоким октановым числом;
- выявлена зависимость состава полученных продуктов от технологических параметров (температура, давление) процесса.

Работа представлена на 67 страницах и состоит из следующих структурных элементов:

- Введение;
- Литературный обзор;
- Экспериментальная часть;
- Заключение;
- Список использованных источников.

Работа написана на основе 45 литературных источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе работы проведен анализ литературных данных о биотопливе, производства биоэтанола и способы первичной переработки биоэтанола.

Биотопливо – топливо, созданное из недавно живой растительной материи. Термин биотопливо обычно используется для обозначения жидких топлив, таких как этанол и биодизельное топливо, которые используются в качестве замены для транспортных топлив, таких как нефть, дизельное топливо и реактивное топливо. Так, биогаз (смесь метана и двуокиси углерода) – продукт конверсии различных органических веществ, в первую очередь отходов [3].

Этанол может быть получен из биомассы с помощью процессов гидролиза и ферментации сахара . Отходы биомассы содержат сложную смесь углеводных полимеров из клеточных стенок растений, известную как целлюлоза, гемицеллюлоза и лигнин. Чтобы производить сахара из биомассы, биомасса предварительно обрабатывается кислотами или ферментами, чтобы уменьшить размер исходного сырья и открыть структуру растения.[4] Части целлюлозы и гемицеллюлозы расщепляются (гидролизуются) ферментами или разбавленными кислотами на сахарозу, которая затем ферментируется в этанол.



крахмал

глюкоза

Каталитическая дегидратация этанола является альтернативным путем производства этилена .В промышленности дегидратация спирта происходит в основном в паровой фазе двухкаталитических систем, то есть фосфорной кислоты на носителе и активированного глинозема. Большинство старых технологий использовали фосфорную кислоту, в то время как активированный глинозем стал преобладающим позже. Этилен, как сырье, используется в нефтехимической промышленности для производства: полиэтилена, оксида этилена и дихлорэтана

Обезвоживание этанола является эндотермической реакцией (требуется 1632 Дж/г^{-1} для образованного этилена). Следовательно, температура реакции влияет на выход этилена.[5,6] Наибольшая селективность по отношению к этилену достигается при $300\text{--}500 \text{ }^\circ\text{C}$.



Более высокие температуры смещают реакцию в сторону образования ацетальдегида,



В то время как более низкие температуры приводят к образованию диэтилового эфира:



Во второй главе магистерской работы описаны принципы работы лабораторной установки проточного типа высокого давления, на которых проводился процесс изомеризации, и представлены их технологические схемы. Также показаны результаты экспериментов на исследуемых катализаторах ZSM5-M-40 Zr 1,5 % проведенные в интервале температур $350\text{--}500^\circ\text{C}$ (шаг 50°C) с объемной скоростью подачи сырья 8 мл/ч при:

- атмосферном давлении;
- давлении 5 атм.

Для проведения серии экспериментов при атмосферном давлении используется установка проточного типа. Реактор установки выполнен из термостойкого стекла и помещается в вертикально установленную трубчатую печь. Внутри него находится стеклянная сетка, на поверхность которой загружают катализатор. Во избежание возникновения кипящего слоя, загруженный катализатор засыпают измельченным кварцем. Систему подачи исходного сырья. Верхнюю часть реактора подсоединяют к системе подачи реагирующих веществ, а нижнюю часть - к системе приема продуктов реакции и системе контроля над процессом.

Для проверки работы на герметичность внутри реактора создается избыточное давление (40–60 мм рт. ст.).

ЛАТР используют для достижения необходимой температуры, после чего происходит подача сырья с заданной скоростью (8 мл/ч). Исходное сырье вытекающее из шприца объемом 10 мл, поступает в реактор через двухходовой кран. Газообразные вещества в реактор поступают через двухходовой кран.

Приемник, который используется для сбора жидкого целевого продукта, во время всего эксперимента необходимо охлаждать смесью льда. Регенерация катализатора проводится при температуре 500°C в течение 2 часов после каждого эксперимента.

Для проведения серии экспериментов при условии повышенного давления ($P = 5$ атм.) используют каталитическую установку высокого давления.

В реактор с объемом реакционной зоны 10 см³ загружается исследуемый катализатор. В нижний фланец реактора устанавливается микротермопара (ТХА) таким образом, чтобы не было соприкосновений со стенками реактора. После этого необходимо включить прибор аварийной сигнализации (ПАС) и убедиться в отсутствии ошибок на панели прибора.

Необходимо провести проверку установки на герметичность. После проверки на герметичность в реакторный контур подается рабочий газ (He).

Сырьевую емкость и мерную емкость жидкостного насоса начинаем заполнять исходным сырьем. После этого задаем необходимую температуру в печи реактора и термобоксе. После достижения необходимой температуры включаем насос, задаем необходимый расход исходного сырья и начинаем подачу в реакционную зону реактора.

Жидкий продукт собирается в приемную колбу при открытии клапана. Газовый продукт отбирается на линии сброса после редуктора в газометр.

Анализ углеводов произведен на хроматографах «Хроматэк Кристалл-5000» и «Хроматэк Кристалл-2000» с заданным программированием

температуры от 35 °С до 250 °С. Расчет проводился с помощью программы «Хроматэк Аналитик», устанавливающей детальный состав углеводородных смесей, фракционный состав, относительную плотность и октановое число продукта [7].

В работе использовались два детектора пламенно-ионизационный и фотоионизационный для качественной и количественной идентификации углеводородов. Для проведения анализа жидких катализаторов в качестве газ-носителя применяли гелий (марка "А" ТУ-51-940-80).

Для разделения компонентов использовалась высокоэффективная капиллярная колонка типа Agilent "DB-1" (длина 100 метров, диаметр 0,25 мм, толщина неподвижной жидкой фазы 0,5 мкм). Фаза (полиметилсилоксан) является неполярной и выбрана в соответствии с природой разделяемых веществ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведенной работы можно сделать следующие 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 °С при 1 и 5 атм. Установлено, что с ростом температуры степень конверсии возрастает. Достигнуто максимальное значение селективности при температуре 450 °С, которое составляет 36,1% при давлении 5 атм, и 33,2% при 1 атм.

2. Установлена высокая реакционная способность цеолита типа ZSM-5 с силикатным модулем 40 в реакциях изомеризации и ароматизации. Цеолит можно использовать в качестве носителя для промотирования различными металлами.

3. Установлено, что в составе газового продукта превращения ГФПЭС на высококремнистом цеолите типа ZSM-5 M-40 Zr 1,5% при атмосферном давлении с увеличением температуры содержание в смеси более легких газов увеличивается, а содержание этилена и группы C₅ снижается, что может объясняться более интенсивными процессами крекинга.

4. Показано, что на цеолите типа ZSM-5 M-40 Zr 1,5% при давлении 5 атм при всех температурах значительно снижается содержание этилена, а также наблюдается увеличение содержания углеводородов C₃ и C₅. Этилен является основным интермедиатом данного процесса. Дальнейшие стадии – это его олигомеризация, крекинг и ароматизация полученных олигомеров.

5. Полученные результаты включены в публикации в сборника трудов и одна статья в сборнике тезисов IV МЕЖДУНАРОДНОЙ НАУЧНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ СТУДЕНТОВ, АСПИРАНТОВ И МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ «Химические проблемы современности».

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Синтез моторных топлив из биоэтанола / В. Ф. Третьяков [и др.] // Химия и технология топлив и масел. – 2008. – Вып 6. – С. 30–34
2. Кузьмина Р. И. Каталитическая конверсия этилового спирта на цеолитных катализаторах // Р. И. Кузьмина, И. И. Хорошилов, С. А. Чеботарев // Известия Саратовского университета. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. – 2019. – Т. 19, Вып. 2. – С. 165–169..
3. Чернова Н. И. Биомасса как источник энергии / Н. И. Чернова, Т. П. Коробкова, С. В. Киселева // Вестник российской академии естественных наук. – 2010. – Вып. 1. – С. 54–60.
4. Yüksel F., Yüksel B. The use of ethanol–gasoline blend as a fuel in an SI engine // Renew Energy. – 2016. P. 28-35.
5. Пат. 4698452 США, МКИ C07 C1/20, C07 C1/24. Ethylene light olefins from ethanol // R. Le Van Mao, L. H. Dao. Заявка № 914295. Заявлено 02.10.84. Опубл. 06.10.87.
6. Третьяков, В.Ф. Превращение этанола на модифицированном цеолите HZSM-5 по данным спектрокинетических исследований *in situ* / В.Ф. Третьяков, Чан Тхи Куинь Ньы, К.В. Третьяков, О.Н. Сильченкова, В.А. Матышак // Журнал физической химии. - 2013. - Т. 87. - № 6. - С. 962-965.
7. Скворцова Е. В. Газовая хроматография / Е. В. Скворцов, В. Ф. Ильин. Саратов: СГУ. - 1997. 63 с.