УДК: 541.128.662.754
https://doi.org/10.59849/2409-4838.2025.1.120

КОНВЕРСИЯ БИОЭТАНОЛА В УГЛЕВОДОРОДЫ В ПРИСУТСТВИИ Ni- И Co-СОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТОВ ТИПА ZSM-5

[1]Айгюн Замиг кызы Иманова, [2]Эйюб Сабит оглы Мамедов,
[1]Наргиз Фирудин кызыАхмедова*, [1]Сабит Эйюб оглы Мамедов
[1]Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан
[2]Бакинский филиал Московского государственного университета, Баку, Азербайджан
*nargiz.akhmedova1@gmail.com

В интервале температур 300-450°C в проточной установке изучено влияние модифицирования цеолита типа ZSM-5 никелем и кобальтом на его каталитические свойства в конверсии биоэтанола в высокооктановые изопарафиновые и ароматические углеводороды. Показано, что немодифицированный ZSM-5обладает низкой изомеризующей, высокой крекирующей и ароматизирующей активностью.

Модифицирование цеолита ZSM-5 кобальтом в количестве 2.0 мас.% снижает его крекирующую и ароматизирующую активность и увеличивает изомеризующая активность. Наибольшая изомеризующая активность достигается в интервале температур 300-350 °C. Выход изоалканов C_5-C_{14} возрастает с 9.2-10.9 мас.% до 22.4-23.0 мас.%. Модифицирование катализатора 2% Co/HZSM-5 никелем в количестве 1.0 мас.% улучшает его изомеризующую активность. При 300 °C выход изоалканов C_5-C_{14} возрастает до 25.8 мас.%. Установлено, что двойное модифицирование цеолита HZSM-5 никелем и кобальтом позволяет получать высокооктановые компоненты моторных топлив, обогащенные изопарафиновыми углеводородами. Бензиновая фракция, получаемая в присутствии биметаллического катализатора 1% Ni 2%Co/HZSM-5 по содержанию изопарафиновых (43.0 мас.%), ароматических (19.1 мас.%), алкеновых углеводородов (0.9 мас.%) и бензола (0.6 мас.%) обладает октановым числом 101 и соответствует стандарту моторного топлива Евро-5.

Ключевые слова: *цеолита типа ZSM-5, никель, кобальт, модифицирование, биметаллический катализатор*

ВВЕДЕНИЕ

Изопарафиновые и ароматические углеводороды являются ценным сырьём для нефтехимической промышленности. В настоящее время в промышленности их получают в основном в процессах каталитического риформинга, крекинга и изомеризации углеводородного сырья. Однако, в связи с растущим потреблением изопарафиновых, ароматических углеводородов и углеводородного топлива, а также ужесточением требований охраны окружающей среды, большое внимание привлекают новые высокоэффективные технологии получения ценных углеводородов из альтернативного возобновляемого сырья в присутствии катализаторов на основе цеолита типа ZSM-5 [1-3].

Одним из доступных альтернативных источников сырья является биоэтанол, получаемый ферментацией биомассы [3]. При превращении биоэтанола на цеолите ZSM-5, обладающем наноразмерными прямыми (0.53×0.55 нм) и синусоидальными (0.51×0.53 нм) каналами образуется ряд алифатических и ароматических углеводородов различного строения [4-5].

Биоэтанол рассматривается как один из главных заменителей нефти для получения высокооктановых компонентов моторных топлив, алкенов C_2-C_4 и ароматических

углеводородов [5-9].

Селективность образования низших алкенов C_2-C_4, ароматических и изопарафиновых углеводородов из биоэтанола зависит от природы и концентрации модифицирующего металла в составе цеолита ZSM-5 [10-13].

Модифицирование цеолита HZSM-5 щелочными, щелочноземельными металлами, лантаном, неодимом и вольфрамом увеличивает селективность образования низших алкенов, тогда как модифицирование HZSM-5 металлами (Ga, Fe, Cr, Zn, Pt, Pd) увеличивает селективность по ароматическим, а добавка Co [7], Zr [14], La [15], La-P [16] повышает выход изопарафиновых углеводородов. Однако, высокое октановое число жидких продуктов, получаемых из биоэтанола в присутствии этих катализаторов, достигается в основном за счет более высокого содержания ароматических углеводородов. Между тем, для получения «экологически» чистых моторных топлив, соответствующих стандарту Евро-4 и Евро-5, необходимо уменьшение в них ароматических (<30 об.%) и увеличение содержания изопарафиновых углеводородов.

В данной статье приводятся результаты исследования каталитических свойств биметаллических катализаторов Ni-Co-катализаторов на основе цеолита ZSM-5 в процессе получения высокооктановых компонентов из биоэтанола.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для приготовления катализаторов использовали коммерческий цеолит типа ZSM-5 с мольным отношением SiO_2/Al_2O_3=50 (содержание Na_2O<0.65 мас.%) производства ЗАО «Нижегородские сорбенты», Россия.

Перед проведением модифицирования цеолит прокаливали в токе сухого воздуха при 550 °С в течение 4ч. Кобальтсодержащий цеолит Co/HZSM-5 готовили методом пропитки с использованием водного раствора ацетата кобальта. Биметаллический катализатор Ni-Co/ZSM-5 был приготовлен модифицированием цеолита Co/HZSM-5 водным раствором ацетата никеля. После модифицирования проводили сушку (110 °С, 4 ч) и прокаливание (500 °С, 4 ч) образцов. Цеолиты таблетировали прессованием, просеивали для отбора частиц диаметром 0.5-0.8 мм.

Каталитические свойства приготовленных катализаторов изучали в проточной установке с кварцевым реактором с загрузкой 2.0 г в интервале температур 300-450 °С, с объёмной скоростью подачи этанола 2.0 $ч^{-1}$ при атмосферном давлении в токе азота. Продукты реакции анализировали на газовом хроматографе Agilent GC 7820A по методике, описанной в работе [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис.1 показаны рентгенограммы исходного цеолита HZSM-5 и образцов катализаторов, модифицированных кобальтом и никелем.

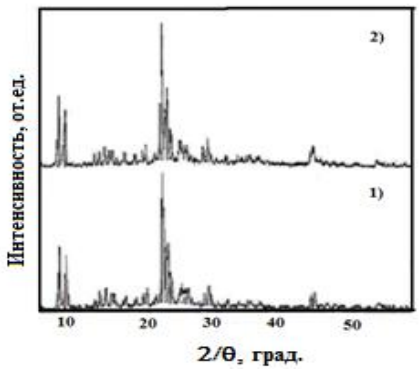

Рис.1. Рентгенограммы немодифицированного цеолита HZSM-5 (1) и модифицированного 1% Ni 2%Co/HZSM-5катализатора

Видно, что рентгенограммы похожи и имеют пики под тем же углом 2θ; это означает, что нет никаких изменений в структуре цеолита после модифицирования металлами. Интенсивность пиков слегка изменилась, что свидетельствует об успешном введении металлов в цеолит.

Таблица

Влияние модифицирования и температуры на состав продуктов конверсии биоэтанола

Продукты, мас.%	**HZSM-5**				**2% Co-HZSM-5**			
	300 °C	350 °C	400 °C	450 °C	300 °C	350 °C	400 °C	450 °C
H_2	0.8	1.3	1.7	1.8	0.6	1.0	1.2	1.4
C_1-C_2	0.9	1.4	2.6	3.1	0.7	0.9	1.2	1.7
C_2H_5OH	2.2	1.1	-	-	2.9	2.1	-	-
C_2H_4	6.2	3.4	1.4	0.7	3.8	2.6	1.6	0.5
C_3H_6+C_3H_8	15.5	17.1	18.2	19.1	8.9	10.4	12.6	14.4
Н-алканы C_{4+}	2.6	2.3	1.8	1.3	2.4	2.0	1.6	1.4
изо-C_{4+}	1.8	1.6	1.5	1.1	2.1	2.2	1.7	1.1
изо-C_5-C_6	9.0	7.8	7.0	3.8	18.4	18.1	16.1	13.9
Изо-C_7-C_{14}	1.9	1.4	1.0	0.5	4.6	4.3	2.8	2.4
Σизо C_5-C_{14}	10.9	9.2	8.0	4.3	23.0	22.4	18.9	16.3
Алканы C_{4+}	4.1	3.0	2.2	1.5	1.0	0.7	0.6	0.5
C_6H_6	1.1	1.6	1.8	2.1	0.4	0.6	0.7	0.8
АРУ C_7-C_8	12.0	14.8	16.4	17.9	9.9	11.1	14.9	17.2
АРУ C_{9+}	3.0	4.2	4.9	6.8	2.4	2.6	2.8	3.0
ΣАРУ C_6-C_{9+}	16.1	20.6	23.1	26.8	12.6	14.3	18.4	21.0
Нафтены C_5	1.0	0.8	0.6	0.4	1.8	1.4	1.1	0.8
H_2O	37.9	38.2	38.9	39.9	39.9	40.0	40.8	40.9

Из данных таблицы видно, что в присутствии HZSM-5 с увеличением температуры с 300 °С до 450 °С происходит уменьшение выхода этилена, возрастание выхода алканов C_1-C_3 и ароматических углеводородов. Однако HZSM-5 обладает очень низкой изомеризующей способностью. Введение в состав кобальта в количестве 2 мас.% существенно изменяет распределение продуктов реакции (таблица) и селективность по продуктам (рис.2).

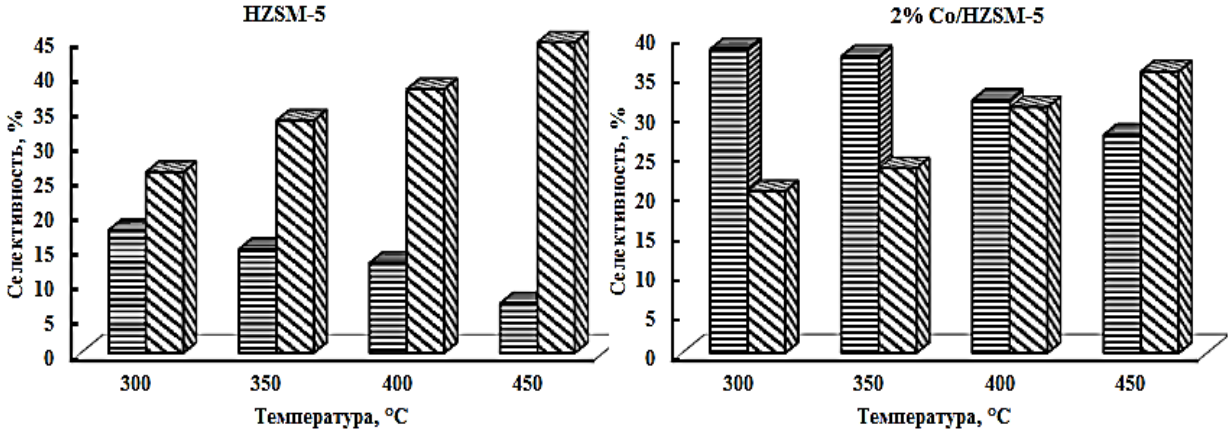

Рис.2. Зависимость селективности по продуктам изомеризации (▤) ароматизации (▨) на немодифицированном (HZSM-5) и модифицированном (2% Co-HZSM-5) катализаторах

В результате модифицирования происходит увеличение изомеризующей и снижение ароматизирующей способности катализатора. Наиболее высокая изомеризующая активность модифицированного катализатора достигается в интервале температур 300-350 °С. По сравнению с немодифицированным образцом выход изоалканов C_5-C_{14} возрастает с 9.2-10.9 мас.% до 22.4-23.0 мас.%. В этом интервале температур в присутствии модифицированного катализатора выход АРУ C_6-C_{9+} снижается с 16.1-20.6 мас.% до 12.7-14.3 мас.% (таблица). На модифицированном образце наблюдается также снижение выхода бензола (до 0.4-0.6 мас.%).

Увеличение температуры реакции выше 350 °С приводит к снижению изомеризующей и возрастанию ароматизирующей активности катализатора.

На рис. 2 представлена зависимость селективности по продуктам изомеризации и ароматизации при превращении биоэтанола на немодифицированном и модифицированных катализаторах. Видно, что немодифицированный цеолит обладает низкой изомеризующей и высокой ароматизирующей селективностью.

Увеличение температуры реакции с 350 °С до 450 °С приводит к снижению изомеризующей селективности с 17.6 % до 7.1 %, росту ароматизирующей селективности с 25.9 % до 44.5 %. Модифицирование HZSM-5 кобальтом способствует возрастанию изомеризующей селективности до 38.3 % и снижению ароматизирующей селективности до 20.9 %. Модифицирование катализатора 2% Co-HZSM-5 никелем в количестве 1.0 мас.% улучшает его изомеризующую активность рис.3.

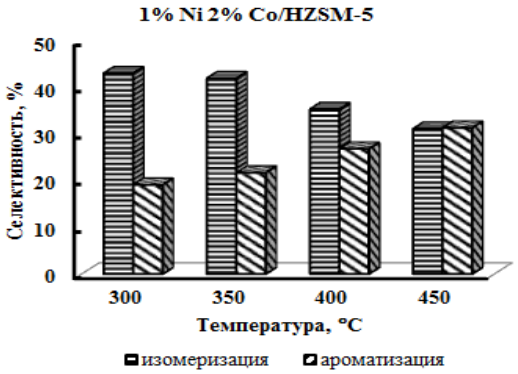

Рис. 3. Зависимость селективности продуктов изомеризации и ароматизации на биметаллическом катализаторе 1% Ni 2%Co/HZSM-5 от температуры

При 300 °C в результате модифицирования кобальтцеолитного катализатора никелем выход изоалканов ΣC_5-C_{14} возрастает до 25.8 мас.%, а выход ароматических углеводородов ΣАРУ C_6-C_{9+} снижается до 10.9 мас.% рис.3.

Двойное модифицирование цеолита HZSM-5 кобальтом и никелем позволяет при температуре 350 °C повысить изомеризующую селективность до 43.0 %. При температурах выше 350 °C наблюдается существенное снижение изомеризующей и увеличение ароматизирующей селективностей модифицированных катализаторов (рис.4).

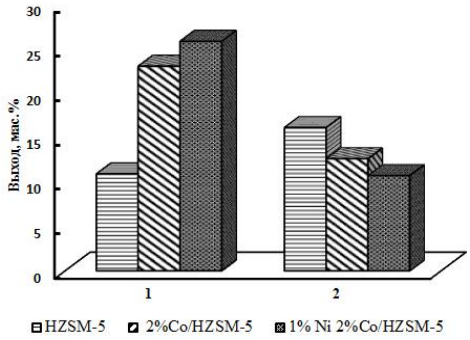

Рис. 4. Зависимость выхода изоалканов ΣC_5-C_{14} (1) и ароматических углеводородов (2) в присутствии немодифицированного и модифицированных катализаторов (T=300°C)

Таким образом, среди исследуемых катализаторов наиболее высокую изомеризующую селективность проявляет биметаллический катализатор 1% Ni 2%Co/HZSM-5.

Жидкая углеводородная фракция, получаемая из катализата на биметаллическом катализаторе при 300 °C содержит 43.0 мас.% изопарафиновых, 19.1 мас.% ароматических, 0.6 мас. % бензола и 0.9 мас.% алкенов и обладает октановым числом 101, что соответствует требованиям стандартам моторного топлива Евро-5.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Крекирующая, изомеризующая и ароматизирующая активность металлцеолитного катализатора существенно зависят от природы модифицирующего металла и температуры реакции. В интервале температур 300-350 °C биметаллический катализатор 1% Ni 2%Co/HZSM-5 демонстрирует более высокую изомеризующую активность и селективность. Катализатор обеспечивает высокое октановое число получаемого катализата (ИМ-101), который по углеводородному составу соответствует стандарту моторного топлива Евро-5.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chaipornchalerm, P. Perspectives on Recent Advances in Hierarchical Zeolites for Bioethanol Conversion to Chemicals, Jet Fuels, and Carbon Nanotubes/ Chaipornchalerm, P., Prasertsab, A., Prasanseang, W. [et al] // - Energy & Fuels, - 2024, 38(15), - p.13612-13636.
2. Sun, J. Recent Advances in Catalytic Conversion of Ethanol to Chemicals / Sun, J., Wang, Y.// - ACS Catalysis. -2014, 4(4), - p. 1078–1090.
3. Бабаева, Т.А. Влияние силикатного модуля на свойства цеолита HZSM-5 в конверсии метанола в углеводороды // - Gənc tədqiqatçı jurnalı, - 2022, № 1,- c.79-81.
4. Ouayloul, L.Trend and Progress in Catalysis for Ethylene Production from Bioethanol Using ZSM-5./ Ouayloul, L. Agirrezabal-Telleria, I., Sebastien P. [et al]. // -ACS Catalysis, - 2024, 14(23), - p.17360–17397.
5. Sousa, Z.S.B. Ethanol conversion into olefins and aromatics over HZSM-5 zeolite: Influence of reaction conditions and surface reaction studies/Sousa, Z.S.B., Veloso, C.O., Henriques, C.A. [et al]. // - Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, - 2016, 422, - p. 266-274.
6. Mamedov, E.S. Production of High-Octane Gasolines from Bioethanol on Zn-Modified HZSM-5 Zeolite / Mamedov, E.S., Babaeva, B.A., Mamedov, S.E. [et al]. // Moscow University Chemistry Bulletin. 2022. V. 77. №. 4. P. 222–229.
7. Mamedov, E.S. Bioethanol Conversion into High-Octane Components of Motor Fuel in the Presence of Cobalt-Containing HZSM-5 Type Zeolites./ Mamedov, E.S., Babayeva B.A., Akhmedova N.F. [et al].// - Chemistry for Sustainable Development, - 2023, 31, - p. 302-308
8. Cordero-Lanzac, T. Influence of HZSM-5-based catalyst deactivation on the performance of different reactor configurations for the conversion of bioethanol into hydrocarbons / Cordero-Lanzac, T., Aguayo, A.T., Gayubo, A.G., [et al]. // - Fuel, - 2021, 302, -p. 21061-121067.
9. Moon, S. Dehydration of bioethanol to ethylene over H-ZSM-5 catalysts: A scale-up study/ Moon, S., Chae, H.-J., Park, M.B.// - Catalysts, - 2019, 9(2), -p. 186–198.
10. Zeng, S. Revealing the roles of hydrocarbon pool mechanism in ethanol-to-hydrocarbons reaction /Zeng, S., Zhang, W., Li, J. [et al] // - Journal of Catalysis, -2022, 413, -p. 517-526.
11. Lunin, V.V. Conversion of ethanol on zirconium-containing zeolite ZSM-5. / Lunin, V.V., Tretyakov, V.F., Kuzmina, [et al] // -Moscow Univ. Chem. Bull, - 2015, 56(5), -p. 255-260.
12. Inaba, M. Ethanol conversion to aromatic hydrocarbons over several zeolite catalysts / Inaba, M., Murata, K., Saito, M. [et al] // - Reaction kinetics and catalysis letters, - 2006, 88(1), p.135-141.
13. Abdullah, T.A. Effect of ZnO and NiO Modified HZSM-5 Catalyst for Ethanol Conversion to Hydrocarbons./ Abdullah, T.A. Zaidi, H.A. [et al] // - International Journal of Chemical Engineering and Applications, - 2016, 7(3), p 151-155,.
14. Narula, C.K., Heterobimetallic Zeolite, InV-ZSM-5, Enables Efficient Conversion of Biomass Derived Ethanol to Renewable Hydrocarbons /Narula, C.K., Li Z., Casbeer, E.M. [et al] // - Scientific Reports, - 2015, 5(16039), - p. 1-8.
15. Kuzmina, R.I. Effect of temperature on ethanol conversion over the surface of Zr-modified zeolite ZSM-5 / Kuzmina, R.I., Pilipenko, A.Y. // - Catalysis for Sustainable Energy, - 2015, 2(1), - p. 83-86.
16. Zhan, N. Lanthanum-phosphorous modified HZSM-5 catalysts in dehydration of ethanol to ethylene: a comparative analysis / Zhan, N., Hu, Y., Li, H. [et al] // - Catalysis Communications, - 2010, 11, -p. 633-637.

Ni-VƏ Co- TƏRKİBLİ ZSM-5 TİPLİ SEOLİTLƏRİNİN İŞTİRAKINDA BİOETANOLUN HİDROKARBONLARA ÇEVRİLMƏSİ

A.Z. İmanova, E.S. Məmmədov, N.F. Əhmədova, S.E. Məmmədov

Axın qurğusunda 300-450 °C temperatur intervalında nikel və kobaltla modifikasiya olunmuş ZSM-5 tipli seolit katalizatorun iştirakında bioetanolun yüksək oktanlı izoparafin və aromatik karbohidrogenlərə çevrilməsi öyrənilmişdir. Göstərilmişdir ki, modifikasiya olunmamış HZSM-5 seoliti aşağı izomerləşmə, yüksək krekinq və aromatikləşmə aktivliyinə malikdir.

ZSM-5 seoliti 2,0 küt.% kobaltla modifikasiyası olunduqda onun krekinq və aromatikləşmə aktivli azalır, izomerləşmə aktivliyi isə artır. Ən yüksək izomerləşmə aktivliyi 300-350 °C temperatur intervalında olur. ΣC_5-C_{14} izoalkanların çıxımı 9,2-10,9 %-dən 22,4-23,0 %-ə qədər artır. 2% Co/HZSM-5 katalizatoru 1,0 küt.% nikellə modifikasiyası olunduqda onun izomerləşmə aktivliyi yaxşılaşır. 300 °C-də ΣC_5-C_{14} izoalkanlarının çıxımı 25,8 küt.%-ə qədər artır.

Müəyyən edilmişdir ki, HZSM-5 seolitinin nikel və kobaltla ikiqat modifikasiyası izoparafin karbohidrogenləri ilə zənginləşdirilmiş mühərrik yanacaqları üçün yüksək oktanlı komponentlərini almağa imkan verir. Bimetallik 1% Ni 2% Co/HZSM-5 katalizatorun iştirakında alınan yüksək oktan ədədli (101) benzin fraksiyası izoparafinin (43,0 kütlə %), aromatik (19,1 kütlə %), alken karbohidrogenləri (0,9 kütlə %) və benzola (0,6 küt.%) görə Avro-5 mühərrik yanacağı standartına uyğun gəlir.

Açar sözlər: *ZSM-5 tipli seolit, nikel, kobalt, modifikasiya, bimetal katalizator*

CONVERSION OF BIOETHANOL INTO HYDROCARBONS IN THE PRESENCE OF Ni- AND Co-CONTAINING ZSM-5 ZEOLITES

A.Z. Imanova, E.S. Mamedov, N.F. Ahmedova, S.E. Mammadov

The influence of ZSM-5 type zeolite modification with nickel and cobalt on its catalytic properties in the conversion of bioethanol into high-octane isoparaffinic and aromatic hydrocarbons has been studied in the temperature range of 300-450 °C in a flowing unit. It is shown that unmodified ZSM-5 has low isomerisation, high cracking and aromatising activity.

Modification of zeolite ZSM-5 with cobalt in the amount of 2.0 wt.% reduces its cracking and aromatising activity and increases its isomerising activity. The highest isomerising activity is achieved in the temperature range of 300-350 °C. The yield of C_5-C_{14} isoalkanes increases from 9.2-10.9 wt.% to 22.4-23.0 wt.%. Modification of the catalyst 2% Co/NZSM-5 with nickel in the amount of 1.0 wt.% improves its isomerising activity. At 300 °C the yield of C_5-C_{14} isoalkanes increases up to 25.8 wt.%. It is established that double modification of zeolite HZSM-5 with nickel and cobalt allows to obtain high-octane components of motor fuels enriched with isoparaffin hydrocarbons. The petrol fraction obtained in the presence of bimetallic catalyst 1% Ni 2%Co/HZSM-5 by the content of isoparaffinic (43.0 wt.%), aromatic (19.1 wt.%), alkenic hydrocarbons (0.9 wt.%) and benzene (0.6 wt.%) has octane number 101 and complies with Euro-5 motor fuel standard.

Keywords: *ZSM-5 type zeolite, nickel, cobalt, modification, bi-metallic catalyst*