

## ПЕРЕРАБОТКА ЭТАНОЛА И СИВУШНЫХ МАСЕЛ В ПРИСУТСТВИИ Au–M/MFI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-КАТАЛИЗАТОРОВ

© 2022 г. П. А. Чистякова<sup>1,\*</sup>, А. В. Чистяков<sup>1</sup>, С. А. Николаев<sup>1</sup>, Р. А. Багдатов<sup>1</sup>,  
М. В. Цодиков<sup>1</sup>, И. Хайдер<sup>2</sup>, А. И. Нетрусов<sup>1,3,4</sup>

<sup>1</sup> Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup> Microbiology Department, Philipps-University Marburg, 35043 Marburg, FRG

<sup>3</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Биологический факультет, кафедра микробиологии, Москва, 119234 Россия

<sup>4</sup> Высшая школа экономики, Факультет биологии и биотехнологии, Москва, 101000 Россия

\*E-mail: zharova@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 31 октября 2021 г.

После доработки 25 июня 2022 г.

Принята к публикации 11 июля 2022 г.

В настоящей работе нами изучены закономерности превращения этанола и водно-этанольных смесей в присутствии модифицированных цеолитных катализаторов Au–M/MFI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, где M – Cu, Ni, Pd. Детально изучены продукты превращения этанола, сивушных масел и модельной смеси этанола, ацетона и бутанола-1 (АБЭ). Методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) охарактеризовано состояние нанесенных частиц. Показано, что в основном образуются биметаллические кластеры с размерами 8–15 нм. Выявлено, что изменение селективности действия катализатора, обусловлено коксообразованием и, как следствие, снижением числа кислотных центров поверхности.

**Ключевые слова:** этанол, сивушные масла, АБЭ, цеолит, гетерогенный катализ, топливные компоненты

**DOI:** 10.31857/S0028242122060223, **EDN:** NSTXPY

Причина создания химических производств – необходимость в конкретных продуктах и экономическая выгода процесса. До 1990 г. практически никто не задумывался о влиянии промышленных химических процессов на окружающую среду. В 1990 г. в США появился Акт о «Предотвращении загрязнений», который сконцентрировал внимание промышленности, правительства и общественности на необходимость снижения уровня загрязнения за счет рентабельных изменений в технологиях производств и использовании сырья. Появление данного Акта дало начало новому принципу разработки и проектирования химических производств, названному «зеленая химия». Одним из 12 принципов «зеленой химии», сформулированных в 1998 г. П. Анастасом и Дж. С. Уорнером [1], является предотвращение возникновения отходов либо их максимальное вовлечение в синтез полезных продуктов.

Современная промышленность нуждается в большом количестве энергии, которую получают за счет сжигания ископаемых ресурсов: газ, нефть, уголь. Продуктами их полного сгорания являются углекислый газ и вода. Вода не нуждается в переработке, т.к. не представляет экологической угрозы, а диоксиду углерода, являющемуся парниковым газом, необходима утилизация.

В последнее время в России также уделяется повышенное внимание проблеме здоровья окружающей среды и экологического влияния на нее химических производств. Подтверждением этому являются, например, Указы Президента РФ: № 666 от 4 ноября 2020 г «О сокращении выбросов парниковых газов» и № 76 от 8 февраля 2021 г. «О мерах по реализации государственной научно-технической политики в области экологического развития Российской Федерации и климатических изменений»

Один из современных эффективных способов утилизации диоксида углерода – его микробиологическая переработка в этанол [2–4]. Ярким примером промышленной реализации данного подхода является технология компании Lanza Tech [5], уже реализованная на территории Китая, США, Тайваня и Великобритании [6].

Этанол широко применяется в химической промышленности, в основном, в качестве растворителя, а также как добавка к бензиновому топливу (в количестве от 10–15 мас. %, соответственно, бензины Е10 и Е15). В настоящее время в России созданы стандарты ГОСТ Р 51866-2002, ГОСТ Р 52201-2004, ГОСТ Р 54290-2010, допускающие выпуск бензоэтанольного топлива с содержанием этанола 5, 10 и 85%. Применение топливных смесей, содержащих более 15% этанола, сопряжено с необходимостью механической доработки двигателя и топливной системы [7], поэтому широкого распространения в мире такие смеси не получили.

Один из перспективных вариантов переработки этанола – его превращение в присутствии катализаторов на основе цеолита MFI в алкан-ареновую фракцию жидких углеводородов, которые могут быть использованы либо как топливные компоненты, либо для дальнейшей химической переработки. Впервые возможность каталитического превращения этанола в присутствии цеолита MFI была продемонстрирована Э. Деруаном [8] и Д. Чангом [9] в 1978–1979 гг. Однако, до сих пор одной из основных проблем промышленной реализации процесса конверсии этанола в жидкие алканы и арены в присутствии цеолитов MFI является их быстрое закоксовывание [10, 11]. В настоящее время идут активные поиски механизмов увеличения стабильности действия цеолитов. Найдено, что для цеолитов MFI ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20\text{--}80$ ) увеличение количества кислотных центров Бренстеда и уменьшение размеров кристаллитов цеолита позволяют увеличивать стабильность катализатора [12]. Сообщается, что присутствие воды в исходном этаноле также может приводить к уменьшению коксообразования и увеличению длительности стабильной работы катализатора [13]. Однако, зачастую контактирование избыточного количества воды с цеолитом приводит к его деалюминированию и потере активности [14, 15]. Кроме того, следует отметить, что этанол, получаемый микробиологическим путем,

содержит сивушные масла, представляющие собой смесь спиртов и альдегидов, состоящие главным образом из изоамилола, *n*-изопропанола, *n*-изобутанола [16]. Состав сырьевой смеси может оказывать значительное влияние на селективность образования продуктов и длительность стабильной работы катализатора [17].

Нанесение наночастиц золота на поверхность цеолита MFI способно ингибировать образование кокса в ходе конверсии этанола [18]. Авторами этой работы показано, что в ряду катализаторов, представляющих собой цеолит ZSM-5, модифицированный различными металлами IB, IIB и VIII групп периодической системы элементов в количестве 2 мас. % наименьшее количество кокса в ходе конверсии этанола при 400°C образовывалось именно на золотосодержащем катализаторе. Нанесенные кластеры золота представляли собой агломераты со средним размером 31 нм и состояли из нуль-валентного металла.

Известно, что промотирование золота другими металлами может приводить к изменению электронных свойств нанесенного золота [19, 20]. Например, был обнаружен синергетический эффект золота и меди, золота и никеля в превращении этанола либо во фракцию олефинов [21, 22] либо в 1-бутанол [23, 24].

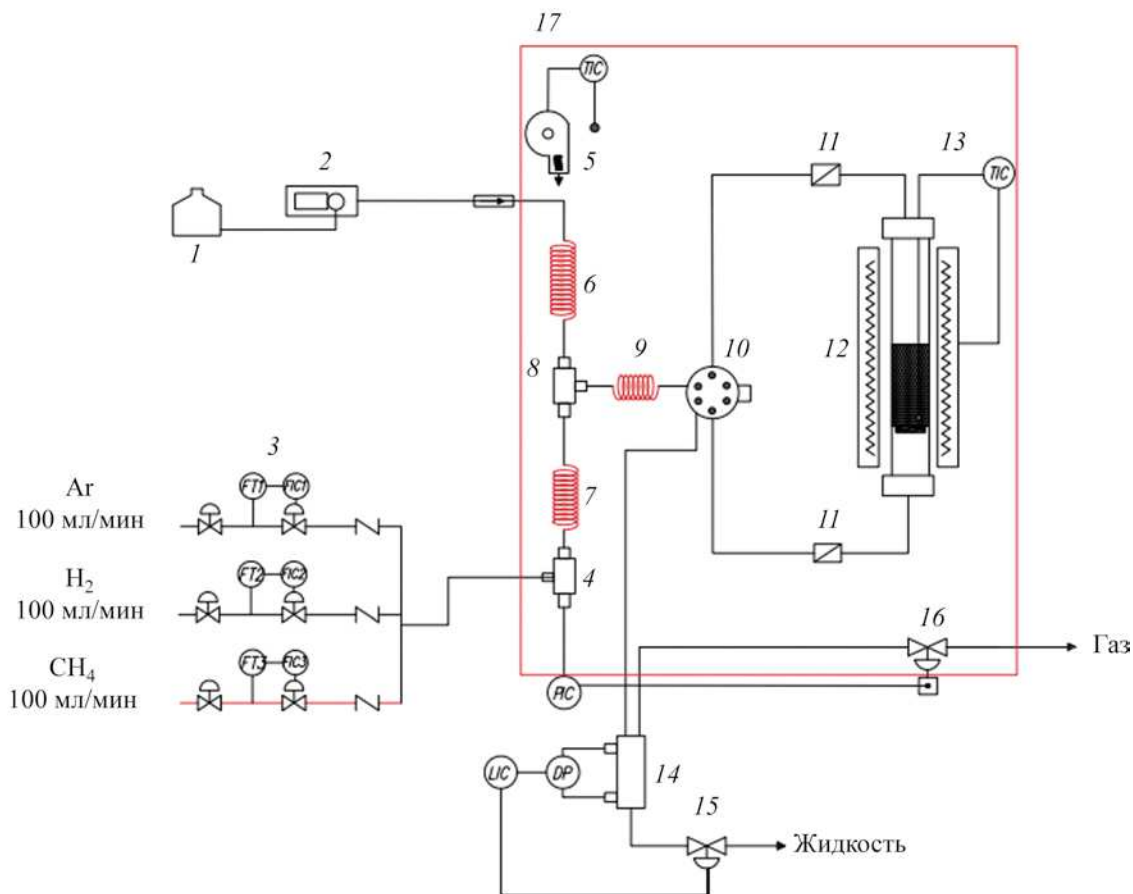
Ранее нами были изучены закономерности превращения водно-этанольных смесей в алкан-ареновые углеводороды в присутствии Pd-Zn/ZSM-5/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализатора [25]. Был достигнут выход топливных углеводородных фракций из этанола, превышающий 90%; при этом за 100 ч работы потеря активности катализатора составила менее 20%.

С целью увеличения стабильности действия катализатора в настоящей работе нами изучены закономерности превращения этанола и водно-этанольных смесей в присутствии Au-M/MFI/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторов, где M – Cu, Ni, Pd. Детально охарактеризованы продукты превращения этанола, сивушных масел и смеси этанола и сивушных масел.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Методика приготовления катализатора

Гранулированный катализатор MFI/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  готовили методом экструзии с использованием



**Рис. 1.** Проточная установка PID&Tech: 1 – емкость с этанолом, 2 – поршневой насос, 3 – массовые расходомеры, 4 – гребенка смешения, 5 – вентилятор, 6 – подогревающий элемент для жидкости, 7 – подогревающий элемент для газа, 8 – тройник смешения, 9 – подогревающий элемент, 10 – шестиходовой кран, 11 – фильтры, 12 – реактор, 13 – термопара, 14 – конденсатор-сепаратор, 15 – регулятор уровня в конденсаторе, 16 – регулятор давления, 17 – термостат.

порошка цеолита MFI с силикатным модулем 30 (ООО «Сорбис Групп») и порошка  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (ЗАО «Промкатализ») по методике, описанной ранее [26]. В качестве пептизирующего агента использовали нитрат алюминия.

В состав полученного катализатора MFI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> вводили модификаторы методом пропитки по влагеомкости. Полученный катализатор сушили при комнатной температуре в течение суток и прокаливали при 500°C в течение 3 ч.

#### Методика проведения каталитических опытов

Каталитические превращения осуществляли на проточной установке PID&Tech (рис. 1). Установка

состояла из трубчатого реактора, внутри которого располагался стационарный слой катализатора с загрузкой 8 см<sup>3</sup>, помещенный на пористую пластинку. Каталитические тесты проводили в интервале температур 320–500°C, при давлении аргона 0.3 МПа. Этанол дозировали со скоростью 0.25–2.5 мл/мин с помощью программирования поршневого насоса (GILSON).

#### Методика анализа продуктов

Анализ углеводородных газов C<sub>1</sub>–C<sub>5</sub> проводили на хроматографе «Кристаллюкс-4000», снабженном капиллярной кварцевой колонкой с пористым сорбентом HP-PLOT/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (длина – 50 м, внешний

диаметр – 0.32 мм, толщина селективного слоя – 0.15 мкм). В качестве газа-носителя применяли гелий, подаваемый под давлением 1.65 МПа со скоростью 70 см<sup>3</sup>/мин. Анализ проводили при фиксированной температуре колонки 120°C. Для регистрации веществ применяли пламенно-ионизационный детектор (ПИД).

Анализ CO, CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> осуществляли на хроматографе «Кристаллюкс-4000М», снабженном насадочной колонкой (сорбент – уголь марки СКТ) (длина – 150 см, внешний диаметр – 0.4 см). В качестве подвижной фазы применяли аргон особой чистоты (ОСЧ, скорость 30 мл/мин); температура термостата 130°C; детектор по теплопроводности (ДТП).

Жидкие органические продукты реакции в водной и органической фазах идентифицировали хромато-масс-спектрометрически на приборах MSD 6973 (Agilent) и Automass-150 (Delsi Nermag), EI = 70 эВ, объем пробы 1 мкл. Колонки: HP-5MS, 0.32×50, D<sub>f</sub> = 0.52, 50°C (5 мин), 10 град/мин, 270°C, T<sub>инж</sub> = 2 50°C, постоянный поток 1 мл/мин, деление потока 1/(100 – 200); CPSil-5, 0.15×25, D<sub>f</sub> = 1.2, 50°C (8 мин), 10 град/мин, 270°C, T<sub>инж</sub> = 250°C, P<sub>инж</sub> = 2.2 бар, деление потока 1/300.

Количественный состав жидких органических продуктов реакции определяли методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) на хроматографе Varian 3600: колонка SE-30 (хроматэк, длина – 25 м, внешний диаметр – 0.25 мм; толщина слоя неполярной фазы – оксида Al на оксиде Si – 0.3 мкм). Температурный режим – 50°C (5 мин), 10 град/мин, 280°C; детектор – ПИД.

### Просвечивающая электронная микроскопия

Микрофотографии поверхности катализаторов получали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEOL JEM 2100F/UHR с разрешающей способностью 0.1 нм. Перед исследованием 0.1 г образца в 30 мл C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH обрабатывали ультразвуком в течение 300 с. Каплю полученной смеси на стандартной сетки ПЭМ, покрытой аморфным углеродом, сушили 1 ч, затем помещали в микроскоп и проводили исследования. Размер частицы определяли как максимальный линейный размер. Для построения гистограмм распределения частиц по размерам статистическим

методом обрабатывали данные по 250–300 частицам. Идентификацию частиц проводили с помощью энергодисперсионного анализа (ЭДА) на приборе JED-2300.

### Определение кислотно-основных свойств катализаторов

Кислотно-основные свойства катализаторов определяли методом ТПД (термопрограммируемой десорбции) аммиака при помощи анализатора хемосорбции УСГА-101 [27]. Программное обеспечение состоит из программы управления ANCHEM и программы обработки результатов RESULTS TREATMENT.

Подготовку катализатора для анализа осуществляли путем прокаливания при температуре 512°C в токе гелия (30 мл/мин) в течение 40 мин. Затем образец охлаждали (15°C /мин) в токе гелия до 60°C, затем проводили насыщение аммиаком (скорость газа 40 мл/мин) при 60°C в течение 45 мин. После этого осуществляли отдувку слабосвязанного аммиака в токе гелия (30 мл/мин) в течение 1 ч при 102°C. Анализ десорбции аммиака проводили путем подъема температуры со скоростью 7 град/мин до 600°C в токе гелия 30 мл/мин.

### Определение количества кокса методом термопрограммируемого окисления

Термопрограммируемое окисление (ТПО) проводили с помощью смеси, состоящей из 5 об. % кислорода и 95 об. % гелия на анализаторе хемосорбции УСГА-101.

Окисление проводили в режиме: подъем температуры (10°C/мин) в токе гелия (30 мл/мин); нагрев образца до температуры 200°C; пуск кислорода в токе гелия (30 мл/мин); выдержка при температуре 200°C в течение 30 мин; насыщение кислородом; окисление при нагреве 5°C/мин до 550°C; выдержка при 550°C в течение 45 мин; охлаждение со скоростью 20°C/мин до 100°C. Калибровку производили по характеру окисления активированного угля БАУ-А (ООО «Сорбис Групп»).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Были проведены каталитические тесты по превращению этанола в присутствии разработанных катализаторов. Во всех случаях наблюдается ис-

**Таблица 1.** Выход и состав продуктов конверсии этанола в присутствии цеолитсодержащих катализаторов, % ( $T = 330^\circ\text{C}$ ,  $P = 0.3 \text{ МПа (Ar)}$ ,  $\text{VHSV} = 1.2 \text{ ч}^{-1}$ )

Катализаторы	MFI/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	M/MFI/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
		Au	Pd	Au-Pd	Au-Cu	Au-Ni
Конверсия этанола, %	100	100	100	100	100	100
Выход углеводородных продуктов, мас. %						
C <sub>1</sub>	–	–	0.1	–	0.1	0.4
C <sub>2</sub>	2.2	1.3	3.5	1.4	1.1	3.7
C <sub>2=</sub>	7.9	9.2	7.3	5.6	3.7	0.2
Алифатические УВ C <sub>3</sub> –C <sub>8</sub>	51.8	57.6	51.4	62.9	67.6	58.2
Ароматические УВ C <sub>6</sub> –C <sub>12</sub>	38.1	31.9	37.7	30.1	27.5	37.5
Состав алифатической фракции C <sub>3</sub> –C <sub>8</sub> , мас. %						
C <sub>3</sub>	43.0	13.0	29.6	10.3	12.8	45.1
C <sub>3=</sub>	2.1	4.9	3.6	3.1	1.9	2.1
C <sub>4</sub>	20.7	17.6	29.7	33.2	32.7	37.0
C <sub>4=</sub>	1.9	2.0	2.2	10.0	12.6	3.7
C <sub>5</sub>	25.0	29.7	18.1	24.9	18.4	7.7
C <sub>5=</sub>	–	5.0	2.5	3.4	4.0	0.9
C <sub>6</sub>	5.3	13.4	10.5	11.7	13.2	2.4
C <sub>6=</sub>	1.0	2.6	1.5	1.0	1.8	–
C <sub>7</sub>	1.2	8.8	1.7	2.4	1.4	0.9
C <sub>7=</sub>	–	3.0	0.6	–	1.3	0.1
Состав ароматической фракции C <sub>6</sub> –C <sub>12</sub> , мас. %						
Бензол	3.6	1.3	1.6	2.5	4.9	5.1
Толуол	23.3	12.2	13.2	12.3	31.4	30.0
<i>o</i> -+ <i>n</i> -Ксилолы	27.5	26.9	28.4	27.0	31.1	28.3
Этилбензол	7.6	5.7	6.8	5.6	6.5	7.2
1,2,3-Триметилбензол	4.0	3.8	5.1	3.8	5.1	4.1
1,3,5-Триметилбензол	0.0	16.7	1.2	–	3.0	3.3
<i>o</i> -+ <i>n</i> -Метилэтилбензолы	15.0	17.3	16.3	17.0	9.2	10.2
<i>m</i> -Метилэтилбензол	6.9	1.4	15.8	16.1	2.2	2.2
1-Этил-2,3-диметилбензол	2.4	2.7	2.4	2.5	1.2	1.0
1-Метил-3-пропилбензол	2.8	5.9	3.4	5.6	0.7	0.9
<i>o</i> -Диэтилбензол	2.7	4.5	4.3	5.8	2.1	3.3
Нафталин	0.2	0.3	0.2	0.3	–	–
Метилнафталин	2.1	0.6	0.5	0.6	0.4	0.7
Диметилнафталин	1.4	0.6	0.5	0.5	0.1	0.5
Триметилнафталин	0.5	0.4	0.4	0.4	2.1	3.3

черпывающая конверсия этанола с образованием, главным образом, алкан-ароматической фракции углеводородов C<sub>3</sub>–C<sub>12</sub>, выход которой достигает более 95 мас. % в расчете на пропущенный углерод (табл. 1).

В продуктах превращения этанола в присутствии немодифицированного катализатора

MFI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> преобладает пропан, доля которого в составе фракции алифатических углеводородов составляет 22 мас. % в расчете на пропущенный углерод; при этом выход жидкой алифатической фракции C<sub>5</sub>–C<sub>7</sub> не превышает 17 мас. %.

Модификация катализатора золотом значительно влияет на селективность в образовании алканов.

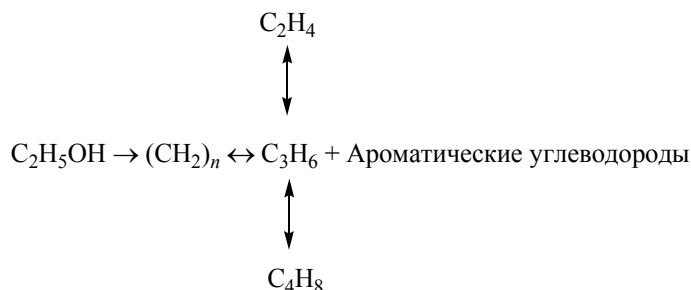


Схема. Превращение этанола с образованием ароматических и легких углеводородов.

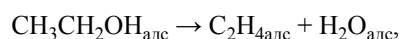
Так, выход пропана снижается в ~3.2 раза, а выход фракции жидких алифатических углеводородов  $\text{C}_5\text{--C}_7$  возрастает до 33 мас. %. Образование нафталина и его алкилпроизводных снижается в 2.3 раза, что косвенно указывает на снижение интенсивности коксообразования на поверхности катализатора.

В присутствии Au–Cu-содержащего катализатора образуется наибольшее количество алифатических углеводородов, а в присутствии Au–Ni-содержащего катализатора – ароматических углеводородов. Кроме того, в продуктах превращения этанола в присутствии Au–Ni-катализатора идентифицировано значительно большее количество нафталина и его алкилпроизводных, что указывает на высокую скорость процесса дегидроциклизации и, вероятно, коксообразования.

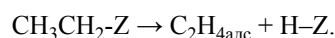
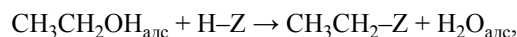
Считается, что реакция превращения этанола во фракции алифатических и ароматических углеводородов протекает по так называемому, механизму «углеводородный котел» («hydrocarbon pool») [28]. Следует отметить, что до настоящего времени этот механизм досконально не изучен и единого мнения о закономерностях его протекания нет. Наиболее вероятным путем превращения этанола является его первичная хемосорбция на кислотных центрах поверхности катализатора с образованием промежуточных продуктов – этилена и диэтилового эфира [29]. Ароматические же соединения образуются путем олигомеризации и дегидроциклизации этилена и/или пропилена и их олигомеров на активных центрах катализатора [30].

Превращение этанола в этилен [31] может происходить по двум маршрутам:

1) прямое превращение этанола в этилен:



2) через образование поверхностной этокси-группы (диссоциативный механизм):



Таким образом, диэтиловый эфир, являясь одним из первичных продуктов превращения этанола на поверхности цеолитсодержащего катализатора, поставляет активированный этилен на развитие реакции по двум маршрутам: олигомеризации этилена с последующим гидрированием олефинов, приводящей к образованию алканов  $\text{C}_{3+}$ , и циклизации с образованием алкилароматических углеводородов  $\text{C}_6\text{--C}_{12}$  [32].

Предполагается, что на кластерах активных компонентов происходит формирование активных частиц, идентичных по составу этилену, однако при этом атомы углерода очень слабо связаны между собой за счет перераспределения электронной плотности между углеродом и атомами активного металла. В общем виде превращения этанола с образованием ароматических и легких углеводородов можно представить схемой 1.

В работе [33] отмечается, что в схеме 1 правильной представить не  $(\text{CH}_2)_n$ , а  $(\text{CH}_x)_n$ , где  $0 < x < 2$ .

Недавние исследования [34] механизма реакции «углеводородный котел», катализируемого цеолитом MFI, был выяснен с помощью использования комбинации методов твердотельного ЯМР и «операндо» УФ/видимой спектроскопии диффузного отражения в сочетании с масс-спектрометрией в режиме реального времени. «Операндо»-спектро-

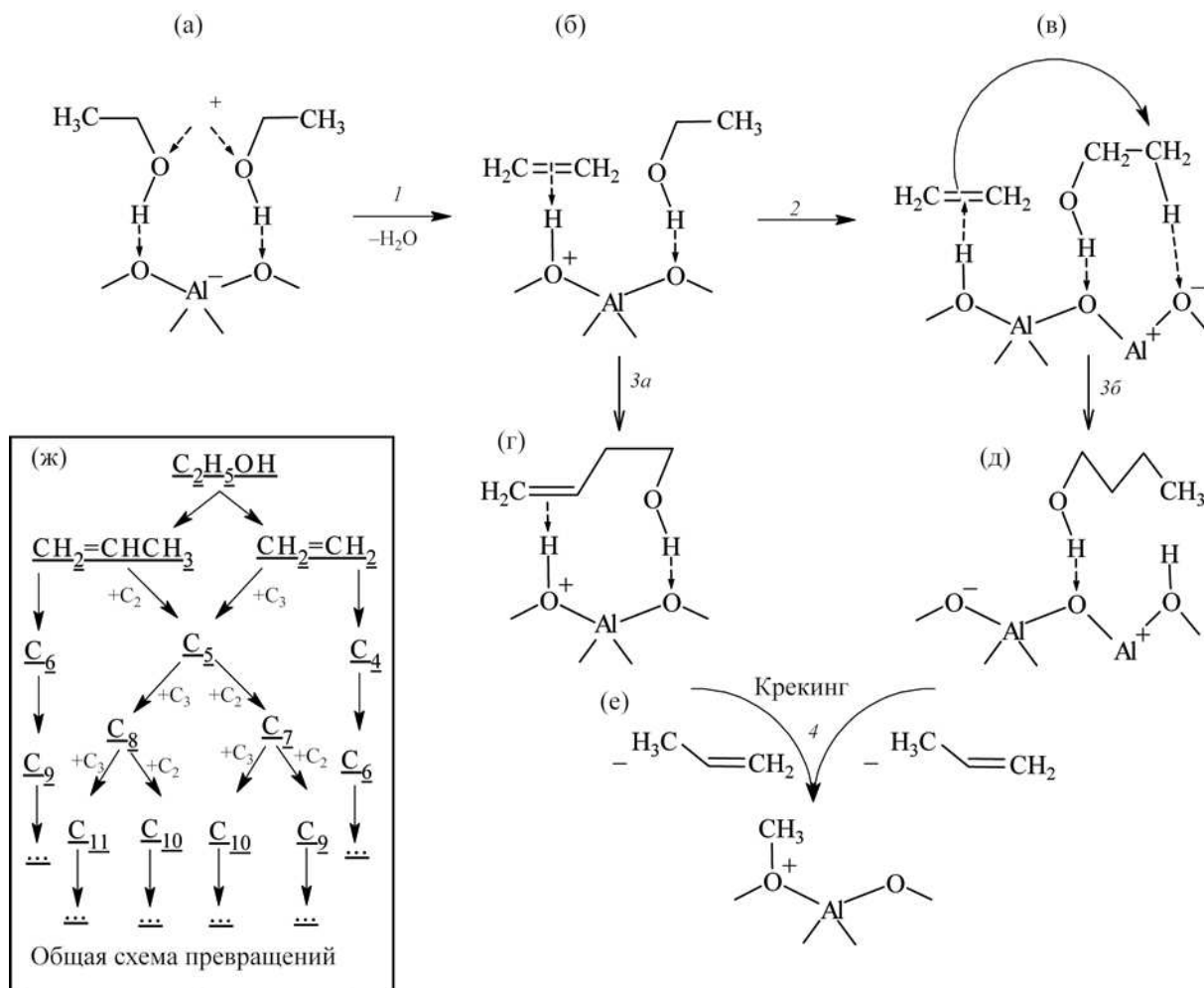


Рис. 2. Вероятная схема образования пропилена и основных продуктов реакции.

скопия – аналитическая методология, в которой получение спектроскопической характеристики материалов сочетается одновременно с измерением их каталитической активности и селективности [34]. Основная цель использования методологии «операндо» – установление взаимосвязи между структурой и реакционной способностью/селективностью катализаторов и получение, таким образом, информации о механизме действия катализатора. Данный подход позволил установить последовательность реакций гомологизации путем анализа структуры идентифицированных интермедиатов (рис. 2).

Начальной стадией процесса является хемосорбция этанола на кислотных центрах поверхности

катализатора (рис. 2, (а)) с образованием углеводородных интермедиатов, содержащих связь С=С (рис. 2, [б]). В ходе реакции гомологизации интермедиатов образуются олефины  $\text{C}_4$  и их высшие гомологи (рис. 2, стадии 2–3, (б–д)). Реакция крекинга (рис. 2, стадия 4, (е)) олефинов с четным числом атомов углерода приводит к образованию интермедиатов  $\text{C}_1$  и  $\text{C}_3$ . Следует отметить, что выход пропан-пропиленовой фракции, в случае конверсии этанола, превышает выход этан-этиленовой (табл. 1), что свидетельствует о большей реакционной способности  $\text{C}_2$ -интермедиатов.

Образуемые напрямую из этанола интермедиаты  $\text{C}_2$ , а также интермедиаты  $\text{C}_1$  и  $\text{C}_3$ , являющиеся продуктами крекинга, вступают в реакции

кросс-конденсации с образованием широкого ряда алифатических и ароматических углеводородов  $C_2-C_{12}$  (рис. 2, (ж)). Состав получаемых жидких углеводородов и количество атомов углерода в их углеродном скелете, главным образом, зависит от особенностей структуры цеолита. Используемый нами цеолит MFI имеет средний диаметр пор 5.6 Å. Молекулы, диаметр которых превышает данную величину, в основном, подвергаются крекингу на более мелкие фрагменты. Наличие в продуктах реакции алкилзамещенных нафталинов, имеющих диаметр молекулы более 14 Å, объясняется наличием в составе катализатора связующего –  $\gamma-Al_2O_3$ , размер пор которого находится в интервале 20–300 нм.

При ферментативном получении этанола образуется до 5% сивушных масел [35]. Их состав зависит от типа фермента и сбраживаемого сырья, но преимущественно состоит из изоамилола, изобутанола и *n*-пропанола. С целью проверки возможности переработки этанола без выделения из него сивушных масел были проведены эксперименты по превращению спиртовой смеси, содержащей повышенное количество сивушных масел – 20 об. %. Состав сивушных масел был следующим: *n*-пропанол – 20 об. %, изопропанол – 5 об. %, изобутанол – 20 об. %, *n*-бутанол – 5 об. %, изоамилол – 50 об. %. Результаты каталитических тестов по совместной переработке 80 об. % этанола и 20 об. % сивушных масел представлены в табл. 2.

При конверсии смеси этанола и сивушного масла, также, как и в случае этанола в присутствии всех исследуемых катализаторов, наблюдается исчерпывающая конверсия исходных оксигенатов. Выход целевой алкан-ароматической фракции углеводородов  $C_3-C_{12}$  достигает более 97 мас. % в расчете на пропущенный углерод.

По сравнению с превращением чистого этанола, при конверсии смеси спиртов в присутствии не модифицированного носителя в ~2 раза снижается образование этан-этиленовой фракции и на ~8 мас. % увеличивается выход аренов.

При модификации носителя золотом выход пропана снижается в ~2.7 раза, а выход фракции жидких алифатических углеводородов  $C_5-C_7$  возрастает с 15 до 23 мас. %. Образование полициклических углеводородов снижается в 2.2 раза.

Модификация Au/MFI/ $Al_2O_3$  вторым металлом увеличивает выход целевой алкан-ароматической

фракции до 94–97 мас. %. Наибольшее количество алифатической фракции образуется в присутствии Au–Cu- и Au–Pd-катализаторов, при этом соотношение фракций практически соответствует полученному при превращении чистого этанола. Наибольшее количество ароматических УВ получено в присутствии Au–Ni-катализатора; при этом, по сравнению с превращением чистого этанола, оно выросло на ~12 мас. %. Снижение интенсивности образования нафталина и его алкилпроизводных наблюдается в присутствии всех биметаллических систем.

При этом, в присутствии Au–Cu-катализатора образуется наибольшее количество алифатической фракции, а в присутствии Au–Ni-катализатора – ароматических УВ. Однако, в присутствии Au–Ni-катализатора наблюдается увеличение образования нафталина и его алкилпроизводных даже по сравнению с не модифицированным носителем. Наименьшее содержание полициклических УВ образуется в присутствии Au–Pd-катализатора.

Результаты каталитических экспериментов по превращению смеси этанола и 20 об. % сивушного масла показали эффективность действия изучаемых катализаторов, заключающуюся в исчерпывающей конверсии исходных реагентов и высокой селективности (более 88%) образования целевой фракции углеводородов  $C_3-C_{12}$ . Принимая во внимание тот факт, что при производстве этанола сивушные масла отделяются от него путем ректификации, были проведены эксперименты по превращению только сивушного масла.

При конверсии сивушного масла, также, как и в ранее рассмотренных случаях в присутствии всех исследуемых катализаторов, наблюдается исчерпывающая конверсия. Выход целевой алкан-ароматической фракции углеводородов  $C_3-C_{12}$  достигает более 99 мас. % в расчете на пропущенный углерод (табл. 3).

По сравнению с превращением чистого этанола и его смеси с сивушным маслом, при конверсии сивушного масла в присутствии не модифицированного носителя образование этан-этиленовой фракции значительно снижается и составляет 0.62 мас. %. Выход ароматических УВ увеличивается на ~11 мас. % по сравнению с конверсией смеси спиртов, а выход пропана снижается в 2.7 раза.



**Таблица 2.** Выход и состав продуктов конверсии смеси этанола и сивушного масла в присутствии цеолитсодержащих катализаторов, % ( $T = 330^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 0.3 \text{ МПа (Ar)}$ ,  $\text{VHSV} = 1.2 \text{ ч}^{-1}$ )

Катализаторы	MFI/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	M/MFI/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
		Au	Pd	Au-Pd	Au-Cu	Au-Ni
Конверсия исходных реагентов, %	100	100	100	100	100	100
Выход углеводородных продуктов, мас. %						
C <sub>1</sub>	0.3	–	0.2	–	0.3	0.4
C <sub>2</sub>	0.3	0.9	2.5	0.8	1.4	2.8
C <sub>2=</sub>	4.5	3.3	8.5	1.7	4.3	2.1
Алифатические УВ C <sub>3</sub> –C <sub>8</sub>	48.5	60.7	40.2	63.9	61.9	45.4
Ароматические УВ C <sub>6</sub> –C <sub>12</sub>	46.4	35.2	48.6	33.6	32.1	49.2
Состав алифатической фракции C <sub>3</sub> –C <sub>8</sub> , мас. %						
C <sub>3</sub>	35.8	10.4	27.2	8.8	12.0	31.4
C <sub>3=</sub>	9.6	6.2	12.0	5.9	6.9	13.8
C <sub>4</sub>	15.1	27.7	25.4	37.1	26.5	34.8
C <sub>4=</sub>	7.9	17.5	9.3	12.7	23.1	9.3
C <sub>5</sub>	21.0	25.4	15.8	25.7	15.3	5.1
C <sub>5=</sub>	6.7	10.1	5.7	6.1	8.5	4.6
C <sub>6</sub>	2.8	1.1	2.9	1.7	2.3	0.9
C <sub>6=</sub>	0.0	0.9	1.6	1.3	4.6	–
C <sub>7</sub>	1.1	0.7	–	0.8	0.8	–
Состав ароматической фракции C <sub>6</sub> –C <sub>12</sub> , мас. %						
Бензол	2.3	1.1	0.7	2.2	4.0	4.5
Толуол	22.2	10.9	8.4	9.5	23.7	22.1
<i>o</i> - <i>n</i> -Ксилолы	30.8	31.3	31.0	30.9	33.6	30.5
Этилбензол	9.5	8.0	9.1	7.7	9.5	10.7
1,2,3-Триметилбензол	3.2	3.0	5.2	2.9	4.4	3.3
1,3,5-Триметилбензол	0.1	10.9	1.2	–	1.3	1.9
<i>o</i> - <i>n</i> -Метилэтилбензолы	16.6	17.3	18.3	18.9	14.6	15.8
<i>m</i> -Метилэтилбензол	1.2	1.0	16.4	12.5	0.9	0.9
1-Этил-2,3-диметилбензол	4.0	4.6	3.0	3.0	3.2	3.2
1-Метил-3-пропилбензол	3.9	6.9	4.1	6.1	2.5	2.8
<i>o</i> -Диэтилбензол	1.9	3.1	1.3	4.9	0.7	1.4
Нафталин	–	0.2	0.2	0.2	–	–
Метилнафталин	3.1	0.9	0.6	0.6	0.6	0.9
Диметилнафталин	1.1	0.6	0.4	0.5	0.1	0.5
Триметилнафталин	0.3	0.3	0.1	0.2	0.9	1.6

При модификации носителя золотом выход продукта снижается еще в ~2.2 раза по сравнению с конверсией смеси спиртов, а выход фракции жидких алифатических углеводородов C<sub>5</sub>–C<sub>7</sub> возрастает с 20 до 24 мас. %. Образование полициклических УВ снижается в 2.4 раза.

Модификация Au/MFI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не сказывается на значении выхода целевой алкан-ароматической фракции. Наибольшее количество алифатической фракции образуется в присутствии Au–Cu- и Au–Pd-катализаторов; при этом соотношение фракций смещается в сторону образования ароматических

**Таблица 3.** Выход и состав продуктов конверсии сивушного масла в присутствии цеолитсодержащих катализаторов, % ( $T = 330^\circ\text{C}$ ,  $P = 0.3 \text{ МПа}$  (Ar),  $VHSV = 1.2 \text{ ч}^{-1}$ )

Катализаторы	MFI/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	M/MFI/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
		Au	Pd	Au-Pd	Au-Cu	Au-Ni
Конверсия сивушного масла, %	100	100	100	100	100	100
Выход углеводородных продуктов, мас. %						
C <sub>1</sub>	0.4	0.1	0.1	0.1	0.1	0.6
C <sub>2</sub>	0.3	0.4	0.3	0.7	0.3	0.3
C <sub>2=</sub>	0.3	2.2	0.3	0.6	1.2	0.8
Алифатические УВ C <sub>3</sub> -C <sub>8</sub>	41.7	51.0	42.0	52.3	53.7	41.0
Ароматические УВ C <sub>6</sub> -C <sub>12</sub>	57.3	46.4	57.3	46.4	44.8	57.3
Состав алифатической фракции C <sub>3</sub> -C <sub>8</sub> , мас. %						
C <sub>3</sub>	13.1	4.8	9.8	9.6	4.4	8.0
C <sub>3=</sub>	17.7	15.2	10.4	14.2	10.8	15.1
C <sub>4</sub>	7.0	12.7	14.1	20.8	8.5	15.6
C <sub>4=</sub>	14.9	20.2	10.4	20.3	27.1	20.8
C <sub>5</sub>	12.9	14.5	15.1	12.4	13.6	5.7
C <sub>5=</sub>	33.1	30.0	37.1	19.9	32.5	31.8
C <sub>6</sub>	1.3	2.3	1.4	1.3	0.7	3.1
C <sub>6=</sub>	–	0.4	1.8	0.4	2.3	–
C <sub>7</sub>	–	–	–	1.2	–	–
C <sub>7=</sub>	–	–	–	–	–	–
C <sub>8</sub>	–	–	–	–	–	–
Состав ароматической фракции C <sub>6</sub> -C <sub>12</sub> , мас. %						
Бензол	1.2	0.7	0.3	1.3	1.3	0.8
Толуол	19.2	4.8	3.5	5.2	18.0	17.4
<i>o</i> - <i>n</i> -Ксилолы	36.1	37.6	37.0	36.6	37.2	35.9
Этилбензол	5.3	7.0	5.0	4.7	5.5	6.6
1,2,3-Триметилбензол	8.1	7.6	11.0	6.5	10.4	9.5
1,3,5-Триметилбензол	0.0	10.1	1.0	–	1.0	1.3
<i>o</i> - <i>n</i> -Метилэтилбензолы	11.4	10.9	11.1	14.3	10.5	11.9
<i>m</i> -Метилэтилбензол	1.0	0.8	15.0	12.0	0.7	0.9
1-Этил-2,3-диметилбензол	4.4	5.3	4.2	3.6	4.2	4.2
1-Метил-3-пропилбензол	5.1	7.9	6.1	8.3	5.6	5.8
<i>o</i> -Диэтилбензол	3.3	5.4	4.3	6.1	3.9	4.2
Нафталин	–	0.2	0.1	0.0	–	–
Метилнафталин	3.9	1.1	0.9	0.9	1.1	1.3
Диметилнафталин	0.7	0.5	0.4	0.5	0.1	0.5
Триметилнафталин	0.3	0.2	–	0.1	0.4	–

УВ по сравнению с превращением смеси спиртов и чистого этанола. Наибольшее количество ароматических УВ получено в присутствии Au–Ni-катализатора; при этом, по сравнению с превращением смеси сивушных масел с этанолом, оно выросло на 8 мас. %, и соответственно на 20 мас. % по отношению к чистому этанолу. Снижение образования

нафталина и его алкилпроизводных (в 1.6 раза) по отношению к продуктам превращения смеси спиртов наблюдается только в присутствии Au–Ni-катализатора.

Еще одним биологическим способом переработки растительной биомассы является АБЭ-ферментация (ацетон–бутанол–этанольная фермен-

**Таблица 4.** Выход и состав продуктов конверсии смеси АБЭ в присутствии цеолитсодержащих катализаторов, % ( $T = 330^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 0.3 \text{ МПа}$  (Ar),  $VHSV=1.2 \text{ ч}^{-1}$ )

Катализатор	MFI/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	M/MFI/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
		Au	Pd	Au-Pd	Au-Cu	Au-Ni
Конверсия смеси АБЭ, %	100	100	100	100	100	100
Выход углеводородных продуктов, мас. %						
C <sub>1</sub>	0.6	0.6	0.4	0.3	0.5	0.0
C <sub>2</sub>	2.0	2.8	2.3	2.4	2.2	0.1
C <sub>2=</sub>	1.4	4.0	1.6	1.6	3.3	4.0
Алифатические УВ C <sub>3</sub> -C <sub>8</sub>	32.5	40.2	28.7	34.3	41.3	72.1
Ароматические УВ C <sub>6</sub> -C <sub>12</sub>	63.4	52.4	67.0	61.4	52.8	23.8
Состав алифатической фракции C <sub>3</sub> -C <sub>8</sub> , мас. %						
C <sub>3</sub>	16.0	13.1	28.5	13.3	14.1	14.6
C <sub>3=</sub>	16.7	13.2	3.3	16.6	13.9	1.6
C <sub>4</sub>	3.5	9.2	11.3	9.5	6.4	24.1
C <sub>4=</sub>	18.9	21.2	10.0	27.9	25.6	1.3
C <sub>5</sub>	5.8	11.4	9.9	6.3	9.0	45.0
C <sub>5=</sub>	38.4	32.0	37.0	26.3	31.0	4.6
C <sub>6</sub>	0.8	–	–	–	–	5.6
C <sub>6=</sub>	–	–	–	–	–	–
C <sub>7</sub>	–	–	–	–	–	3.1
Состав ароматической фракции C <sub>6</sub> -C <sub>12</sub> , мас. %						
Бензол	–	–	–	0.0	0.1	–
Толуол	3.5	4.3	3.8	5.9	11.4	9.6
<i>o</i> - <i>n</i> -Ксилолы	15.2	19.6	16.9	17.9	18.8	16.7
Этилбензол	7.2	5.0	6.3	5.2	6.1	7.1
1,2,3-Триметилбензол	23.6	20.6	23.5	21.0	23.8	22.0
1,3,5-Триметилбензол	6.9	21.6	10.1	3.6	10.2	11.3
<i>o</i> - <i>n</i> -Метилэтилбензолы	24.7	22.1	25.1	19.5	17.9	19.8
<i>m</i> -Метилэтилбензол	3.2	0.4	5.2	3.5	–	–
1-Этил-2,3-диметилбензол	1.0	–	–	–	–	–
1-Метил-3-пропилбензол	8.5	3.4	7.2	13.7	5.5	6.6
<i>o</i> -Диэтилбензол	6.3	3.0	1.9	9.7	6.2	7.0

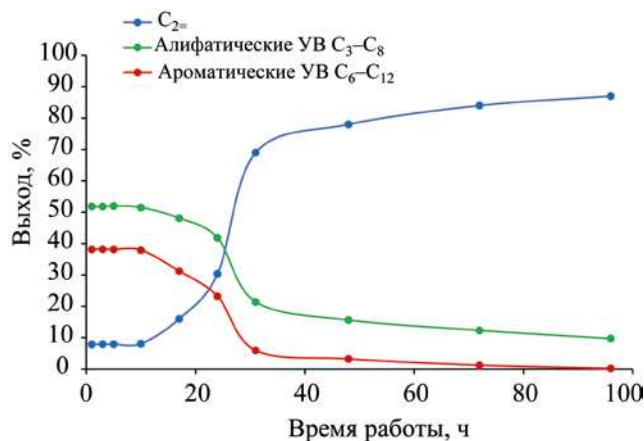
тация), продукты которой – смесь, содержащая 30 об. % ацетона, 60 об. % 1-бутанола и 10 об. % этанола [36].

При конверсии смеси АБЭ в присутствии всех исследуемых катализаторов наблюдается исчерпывающая конверсия исходных оксигенатов (табл. 4). Выход целевой алкан-ароматической фракции углеводородов C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> достигает более 95 мас. % в расчете на пропущенный углерод. В отличие от превращения других рассмотренных ферментативных смесей, в продуктах превращения смеси АБЭ не наблюдается образования полициклических ароматических соединений.

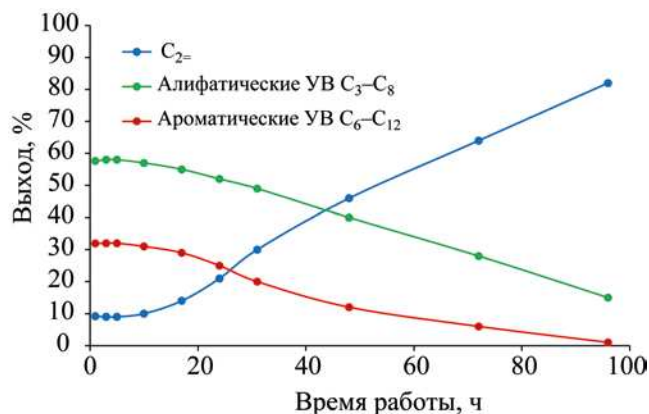
По сравнению с превращением чистого этанола, при конверсии смеси АБЭ в присутствии не модифицированного носителя образование этан-этиленовой фракции снижается в ~3 раза и увеличивается на ~25 мас. % выход ароматических УВ.

При модификации носителя золотом выход пропана и фракции жидких алифатических углеводородов C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> изменяется незначительно.

Модификация Au/MFI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не сказывается на значении выхода целевой алкан-ароматической фракции. Наибольшее количество алифатической фракции образуется в присутствии Au-Ni-катализатора; при этом значение возрастает на ~14 мас. %



**Рис. 3.** Зависимость выхода продуктов конверсии этанола от времени в присутствии не модифицированного носителя MFI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Рис. 4.** Зависимость выхода продуктов конверсии этанола от времени в присутствии катализатора Au/MFI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

по отношению к превращению чистого этанола. Соотношение алифатических/ароматических углеводородов, равное 3, полученное в присутствии Au–Ni, является наибольшим среди всех полученных смесей продуктов. Максимальное количество ароматических углеводородов получено в присутствии Au–Pd-катализатора; при этом, по сравнению с превращением чистого этанола, оно выросло на ~31 мас. %.

### Ресурсные испытания катализаторов

В работах [37–38] было показано, что основным недостатком цеолитсодержащих катализаторов как H-формы, так и модифицированных металлическими компонентами, является их быстрая потеря активности в процессе превращения этанола в углеводороды в результате образования углеродных отложений. В работе [18] было обнаружено, что модификация золотом снижает интенсивность коксообразования.

В связи с этим была исследована стабильность работы цеолитсодержащих катализаторов, модифицированных Au-, Cu-, Pd- и Ni-активными компонентами, в сравнении с чистым носителем. Для оценки стабильности катализаторов использовали следующие критерии: 1) выход целевой фракции алифатических и ароматических УВ, как критерий активности; 2) выход этилена, как критерий дезактивации.

Показано, что в течение 100 ч опыта происходят значительные изменения в селективности данных каталитических систем и значительно увеличивается спектр образующихся продуктов (рис. 3–8). Так, общее снижение гидрирующей способности цеолитов приводит к образованию в больших количествах этилена, а также к уменьшению выхода алифатических и ароматических углеводородов.

В ходе длительных испытаний на стабильность работы не модифицированный носитель через 30 ч работы практически полностью теряет способность к дегидроциклизации и олигомеризации этилена, выход которого достигает 70 мас. % (рис. 3). Общий выход углеводородов C<sub>3+</sub> за 30 ч снижается до 28 мас. %. Выход ароматических углеводородов не превышает 6 мас. %. Катализатор, модифицированный Au, теряет активность более плавно – выход углеводородов C<sub>3+</sub> снижается до 16 мас. % за 100 ч (рис. 4):

Как видно из рис. 5 биметаллический Au–Cu-катализатор демонстрирует стабильную работу в течение 24 ч, после чего наблюдается резкое падение выхода алифатических углеводородов и более плавное снижение выхода аренов. По-видимому, в первую очередь подвергаются дезактивации каталитические центры, отвечающие за олигомеризацию этилена, в то время как центры активные в реакциях дегидроциклизации более стабильны.

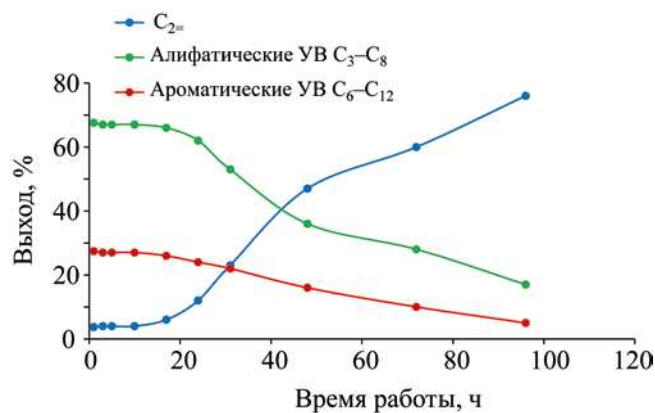


Рис. 5. Зависимость выхода продуктов конверсии этанола от времени в присутствии катализатора Au-Cu/MFI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

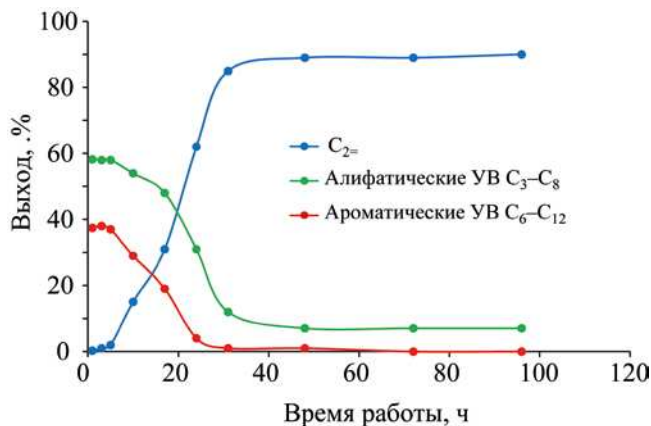


Рис. 6. Зависимость выхода продуктов конверсии этанола от времени в присутствии катализатора Au-Ni/MFI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

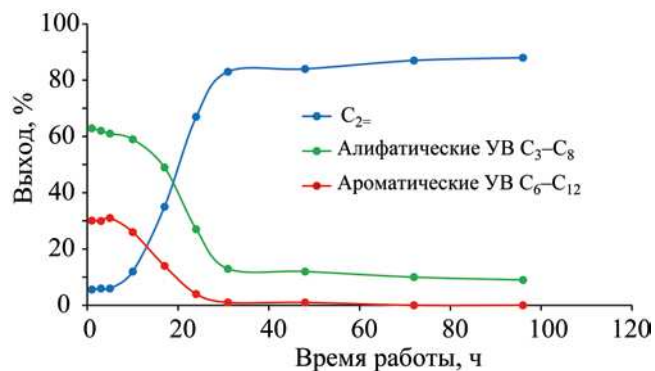


Рис. 7. Зависимость выхода продуктов конверсии этанола от времени в присутствии катализатора Au-Pd/MFI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

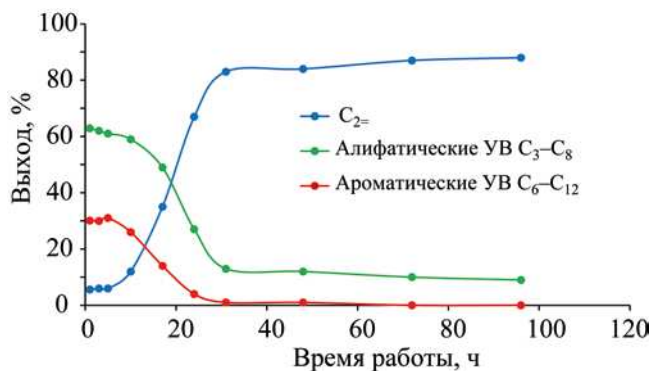


Рис. 8. Зависимость выхода продуктов конверсии этанола от времени в присутствии катализатора Pd/MFI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Введение в золотосодержащий катализатор никеля приводит к заметному уменьшению периода стабильной работы биметаллического катализатора по сравнению с монометаллическим золотосодержащим катализатором (рис. 6).

Введение к золоту палладия негативно сказывается на стабильности работы катализатора (рис. 7). Уже после 10 ч работы наблюдается резкий рост выхода этилена, что свидетельствует о потере селективности катализатора. За 30 ч работы выход этилена достигает 90%, что показывает прекращение процессов конденсации этилена и дегидроциклизации.

В случае применения монометаллического Pd-содержащего катализатора наблюдается иден-

тичный биметаллическому Au-Pd-содержащему катализатору вид зависимости выхода основных продуктов реакции от времени: период стабильной работы катализатора составляет менее 10 ч, после чего наблюдается резкое падение выхода целевых продуктов и пропорциональное увеличение выхода этилена, который за 30 ч эксперимента достигает 90% (рис. 8).

Уменьшение выхода целевых продуктов – алифатических углеводородов C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> и аренов C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> за 31 ч в присутствии наиболее стабильного биметаллического Au-Cu-катализатора составляет 20%. С целью разработки методики регенерации катализатора была проведена оценка селективности действия катализаторов за первые 31 ч непрерывной

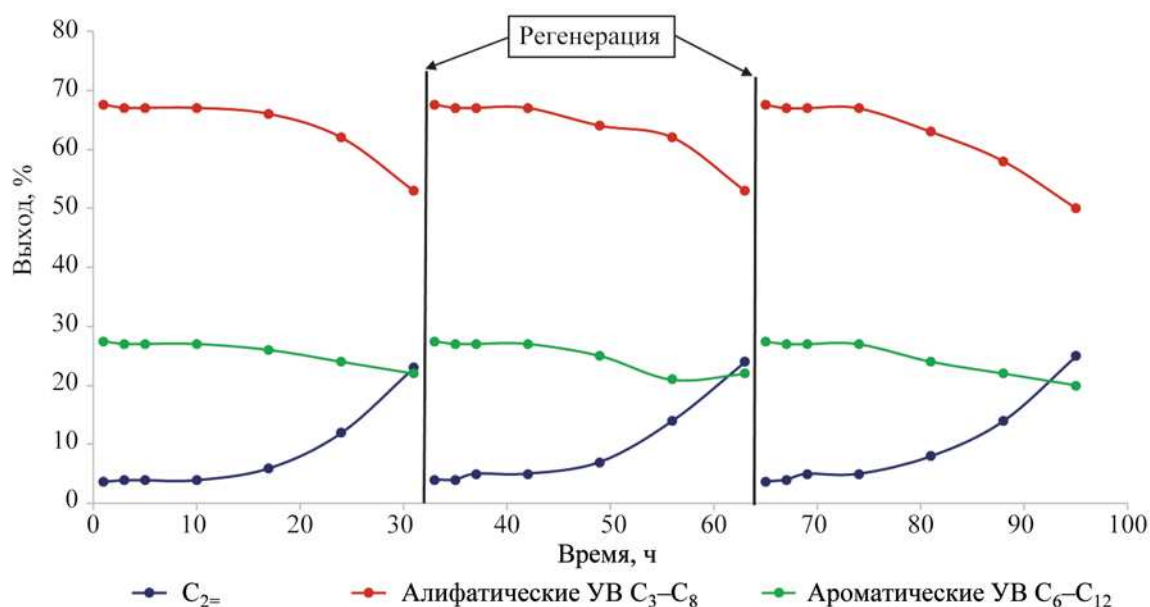
**Таблица 5.** Выход основных продуктов превращения этанола после 1 ч и 31 ч работы полученных катализаторов, %

Катализаторы	MFI/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	M/MFI/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
		Au	Pd	Au-Pd	Au-Cu	Au-Ni
После 1 ч работы						
C <sub>2</sub> =	8	9	7	6	4	0
Алифатические УВ C <sub>3</sub> -C <sub>8</sub>	52	58	51	63	68	58
Ароматические УВ C <sub>6</sub> -C <sub>12</sub>	38	32	38	30	27	37
После 31 ч работы						
C <sub>2</sub> =	69	30	86	83	23	85
Алифатические УВ C <sub>3</sub> -C <sub>8</sub>	21	49	9	13	53	12
Ароматические УВ C <sub>6</sub> -C <sub>12</sub>	6	20	1	1	22	1
Уменьшение выхода целевых продуктов, %						
Δ	63	21	79	79	20	82

работы. Выход основных продуктов превращения этанола после 1 ч и 31 ч работы представлен в табл. 5. Как следует из данных таблицы, наибольшую стабильность продемонстрировали Au- и Au-Cu-содержащие катализаторы: в их присутствии выход целевых продуктов за 31 ч работы снизился на 21 и 20%, соответственно. Следует обратить внимание, что в присутствии биметаллического Au-Cu-катализатора суммарный выход целевых продуктов после 1 и после 31 часов работы превышает на 5% выход, достигаемый в присутствии

монометаллического Au-содержащего катализатора, поэтому для дальнейших исследований был выбран именно биметаллический Au-Cu-катализатор.

С целью подбора режима проведения эксперимента, обеспечивающего стабильную работу катализатора, была проведена серия экспериментов по превращению обезвоженного этанола с промежуточной регенерацией Au-Cu/MFI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора. Регенерацию проводили после каждых 31 ч контактирования (рис. 9); за указанный временной интервал выход целевых продуктов снижался на

**Рис. 9.** Зависимость выхода продуктов конверсии этанола от времени в присутствии катализатора Au-Cu/MFI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

19–22%. Регенерация заключалась в обработке катализатора водяным паром при температуре 450°C в течении 4 ч с последующим восстановлением в токе водорода (50 мл/мин) при температуре 450°C и давлении 5.0 МПа). Предложенная методика регенерации позволила полностью восстанавливать каталитическую активность Au–Cu/MFI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализатора. Следует отметить, что при более длительном (свыше 31 ч) использовании активность катализатора полностью восстановить не удавалось. Вероятно, количество кокса, накапливаемое на поверхности катализатора за 31 ч блокирует активные центры, не разрушая структуру цеолита, а при более длительном времени катализа кокс, накапливаемый катализатором, уже может разрушать его поры.

В более ранних работах, проводимых в ИНХС РАН было обнаружено, что в ходе конверсии смесей вода–этанол и вода–АБЭ в присутствии Pd–Zn/MFI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализатора наблюдается заметно меньшее коксообразование, чем при конверсии обезвоженных оксигенатов [39–41]. Аналогичный эффект наблюдался и при конверсии этанола в присутствии Au–Cu/MFI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализатора (рис. 10). На этом рисунке приведены сравнительные кривые выхода этилена и целевых продуктов превращения этанола и водно-этанольной смеси. Найдено, что при наличии в сырьевой смеси воды за 100 ч эксперимента выход целевых продуктов снижается менее, чем на 20%, в то время как при конверсии обезвоженного этанола он падает более, чем на 70%. Вероятно, вода взаимодействует с образующимся на поверхности коксом, образуя дополнительное количество водорода и оксида углерода. Также следует отметить, что при наличии воды в сырьевой смеси выход этилена за первый час работы выше на 10%, чем при конверсии обезвоженного этанола. Разница выходов этилена может быть обусловлена взаимодействием воды с кислотными центрами катализатора и изменением их свойств. Таким образом, вода выполняет две основные функции: взаимодействует с коксом, очищая каталитическую поверхность и меняет регион кислотности катализатора.

### Структурные исследования синтезированных катализаторов

Типичные микрофотографии образцов синтезированных катализаторов представлены на

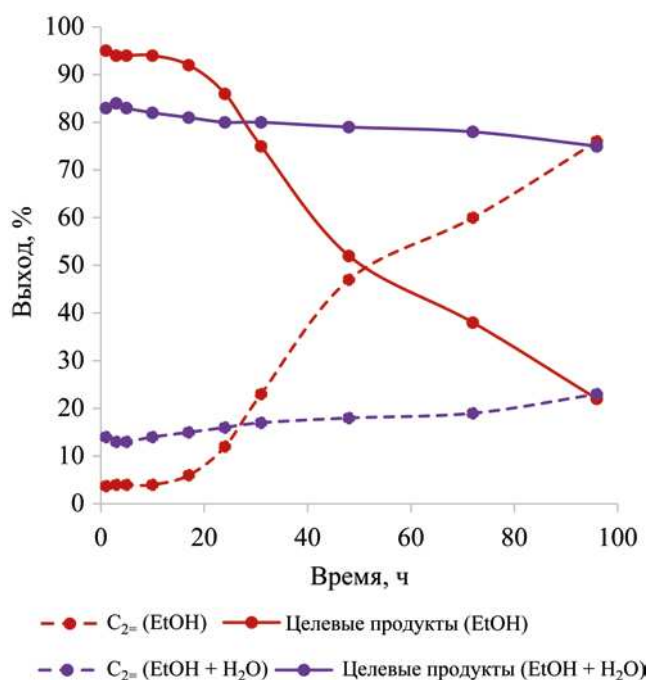
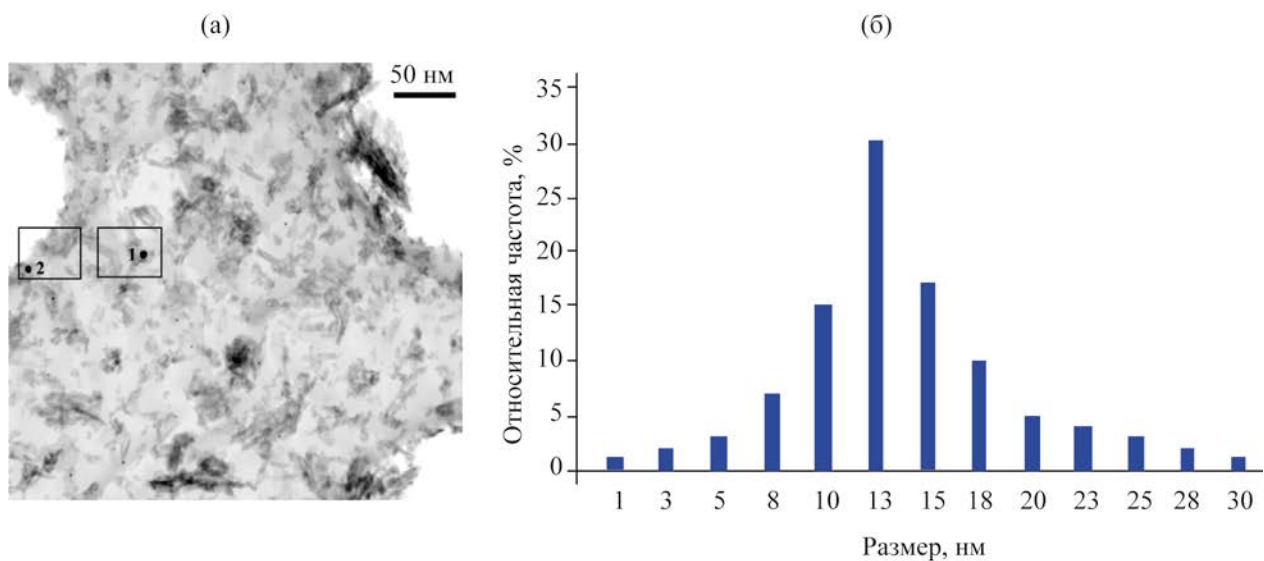


Рис. 10. Зависимость выхода продуктов конверсии этанола и смеси 80 об. % этанола с 20 об. % воды от времени в присутствии катализатора Au–Cu/MFI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

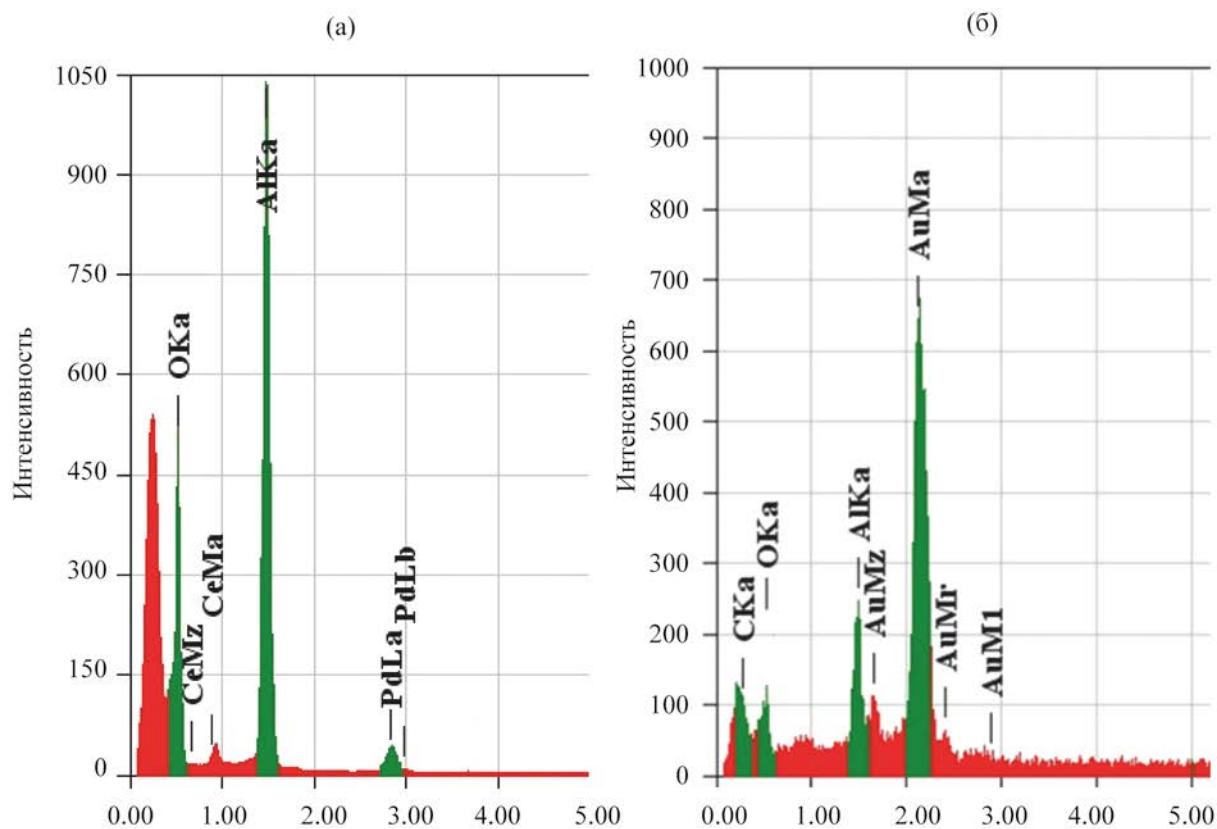
рис. 11–17. Средний размер нанесенных частиц Au–Pd/MFI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора составил 13±3 нм (рис. 11(б)). На снимке образца Au–Pd/MFI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора (рис. 11 (а)) отмечены области 1 и 2, на которых видны нанесенные частицы округлой формы, спектры ЭДА которых представлены на рис. 12. На спектрах ЭДА видно, что нанесенные частицы состоят либо из палладия, либо из золота. Биметаллических частиц сплава золота и палладия обнаружено не было.

Модифицирование золотосодержащего катализатора никелем приводит к формированию на поверхности носителя частиц со средним размером 11±3 нм (рис. 13). Данные ЭДА показали, что на поверхности катализатора формируются биметаллические частицы, содержащие в своем составе атомы никеля и золота (рис. 14).

Введение в золотосодержащий катализатор меди позволяет формировать нанесенные частицы минимального размера 10±3 нм в изученном ряду биметаллических систем (рис. 15, 16). Данные ЭДА демонстрируют наличие биметаллических золото-медных частиц.

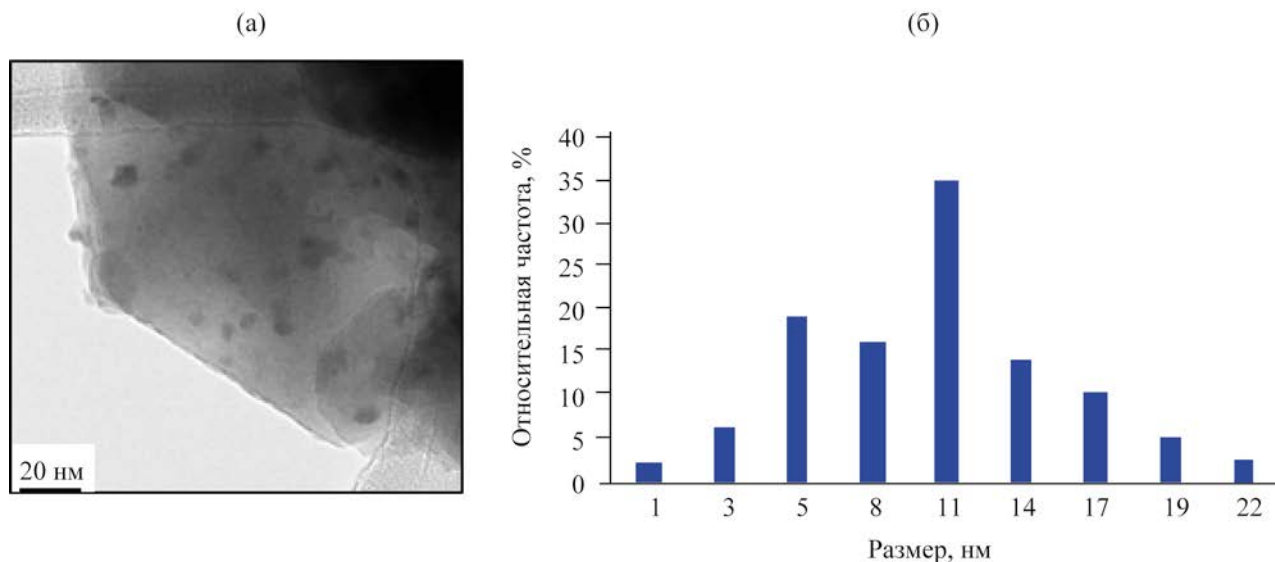


**Рис. 11.** Катализатор Au–Pd/MFI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: (а) – микрофотография ПЭМ, средний размер частиц 13±3 нм; (б) – гистограмма распределения частиц по размерам.



**Рис. 12.** Данные ЭДА в точках 1 и 2, отмеченных на рис. 11 (а).



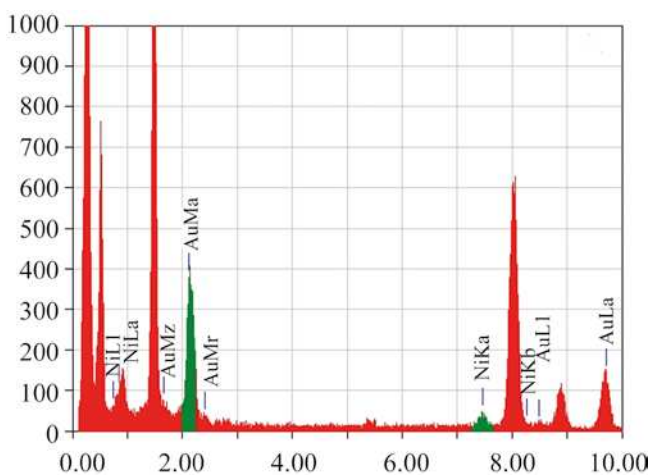


**Рис. 13.** Катализатор Au–Ni/MFI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: (а) – микрофотография ПЭМ образца, средний размер частиц 11±3 нм; (б) – гистограмма распределения частиц по размерам.

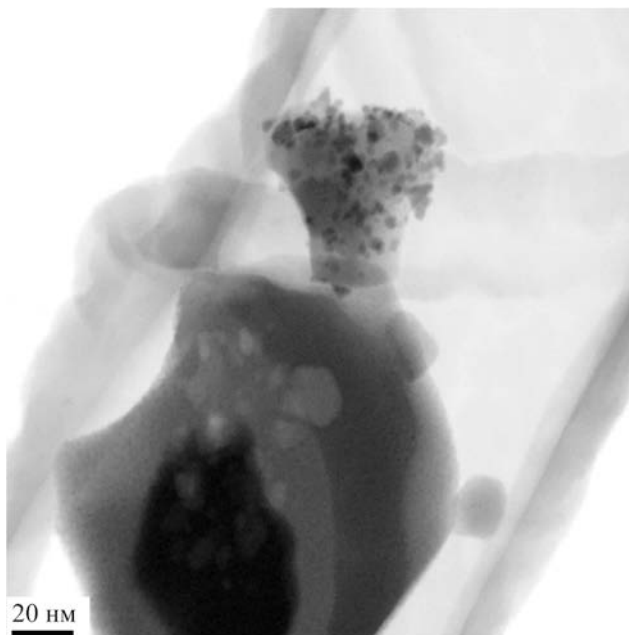
Микрофотография поверхности монометаллического золото-содержащего образца показывает, что осажденные на поверхности носителя частицы золота формируют отдельные кластеры округлой формы. Размер детектируемых частиц варьируется от 1 до 20 нм, а средний размер частиц равен 8±2 нм (рис. 17).

**Исследование кислотности катализаторов методом ТПД аммиака**

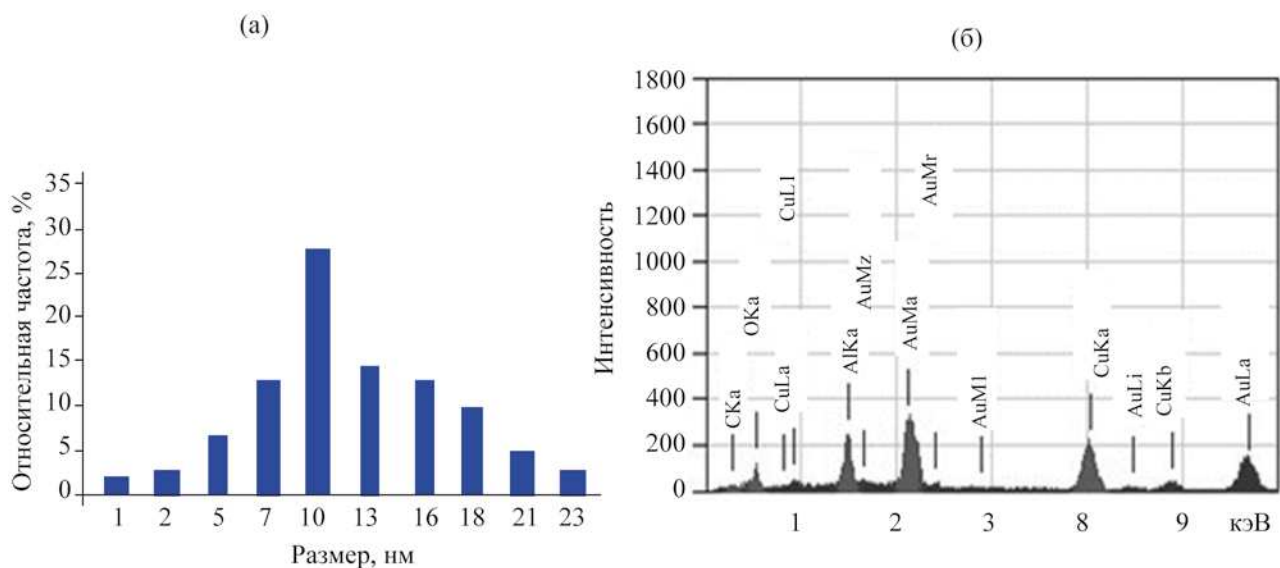
На рис. 18 представлены кривые ТПД аммиака исходного Au–Cu/MFI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализатора, после 100 ч его работы, а также гранулированного γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Кривая десорбции аммиака исходным Au–Cu/MFI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализатором имеет два ярко



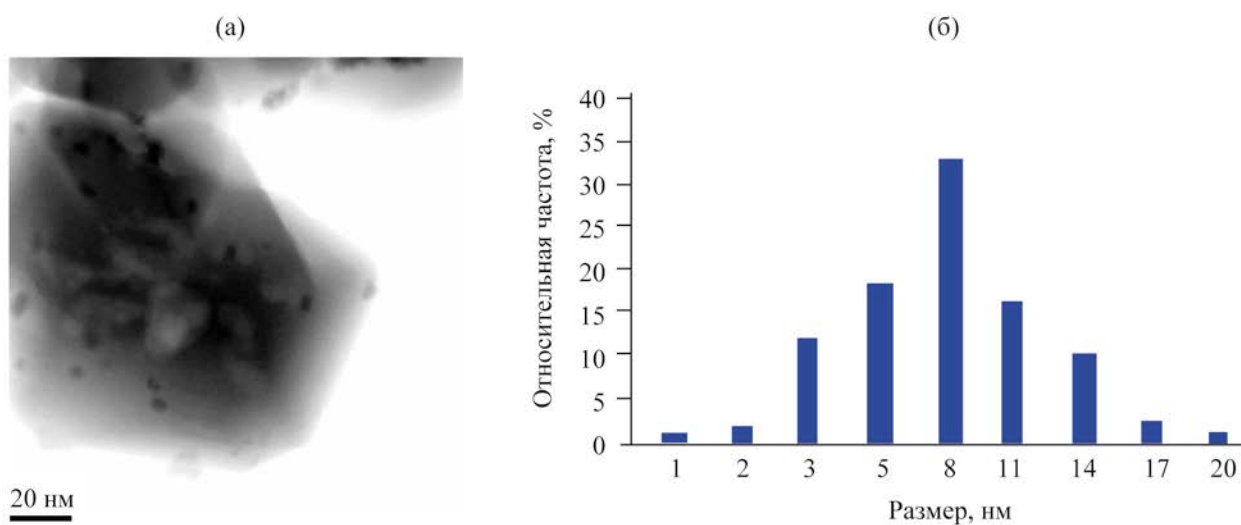
**Рис. 14.** Данные ЭДА образца Au–Ni/MFI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Рис. 15.** Микрофотография ПЭМ образца катализатора Au–Cu/MFI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Средний размер 10±3 нм.



**Рис. 16.** Образец катализатор Au–Cu/MFI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: (а) – гистограмма распределения частиц по размерам образца; (б) – данные ЭДА образца.



**Рис. 17.** Образец катализатора Au/MFI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: (а) – микрофотография ПЭМ, средний размер частиц 8±3 нм; (б) – гистограмма распределения частиц по размерам.

выраженных пика в области 206 и 405°С, соответствующие присутствию слабых и сильных кислотных центров, соответственно. После 100 ч работы пик, отвечающий за присутствие сильных кислотных центров, практически отсутствует. Кривая десорбции аммиака катализатором после 100 ч работы идентична кривой десорбции связующего –  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что указывает на дезактивацию кислотных

центров цеолита, произошедшую, вероятнее всего, вследствие закоксовывания.

Анализ распределения адсорбционных центров по энергиям активации (табл. 6) показал, что общее число кислотных центров катализатора Au–Cu/MFI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после 100 ч работы сокращается в 2.8 раза по сравнению с исходным образцом. Анализ распределения адсорбционных центров по

**Таблица 6.** Результаты анализа распределения адсорбционных центров по энергиям активации исходного Au–Cu/MFI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализатора, обработанного парами воды при температуре 330°C, после 100 ч работы

Энергия десорбции, кДж/моль	Температурный интервал, °C	Количество десорбированного аммиака, мкмоль/г		
		исходный	после 100 ч работы	после обработки водой
90–130	126–297	167	102	148
130–180	297–507	110	24	138
>180	507–591	4	0	25

энергиям активации десорбции был выполнен по уравнению Аменомия–Цветановича:

$$2\ln T_m - \ln b = E_m / (RT_m) + \ln (E_m / k_0 R),$$

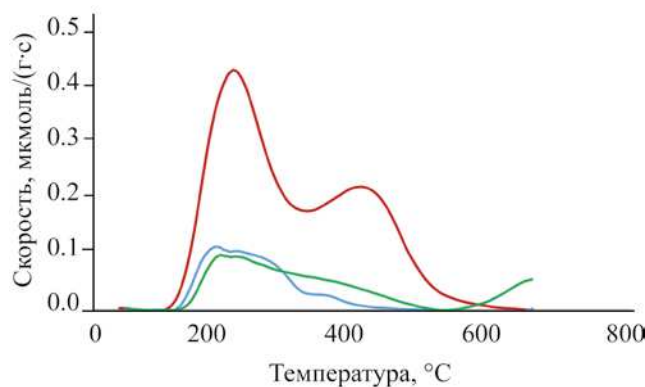
где  $T_m$  – температура максимума на термодесорбционной кривой,  $E_m$  – энергия активации десорбции,  $b$  – скорость нагрева,  $k_0$  – коэффициент пропорциональности (принят за  $3 \times 10^{11} \text{ мин}^{-1}$ ). Из данных табл. 6 видно, что после 100 ч работы количество слабых кислотных центров, отвечающих энергиям десорбции в интервале 90–130 кДж/моль, снижается в 1.6 раза, а уменьшение количества сильных кислотных центров с энергиями десорбции в интервале 130–180 кДж/моль происходит в 4.6 раза.

При обработке Au–Cu/MFI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализатора парами воды при температуре 330°C на кривой десорбции аммиака можно выделить три пика: в области 200, 366 и 473°C (рис. 19). Появление пика в области 473°C может свидетельствовать о наличии на поверхности катализатора сильных кислотных

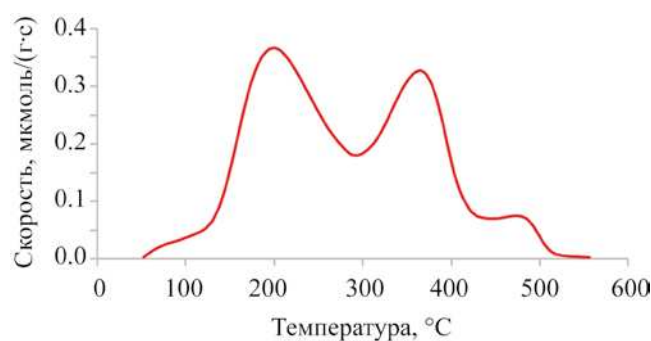
центров Бренстеда, возникающих в результате взаимодействия паров воды и льюисовских кислотных центров поверхности. Результаты анализа распределения адсорбционных центров по энергиям активации десорбции аммиака демонстрируют общее увеличение кислотных центров в катализаторе, обработанном парами воды по сравнению с исходным (см. табл. 6).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы цеолитсодержащие катализаторы с различным силикатным модулем и разным количеством связующего ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), позволяющие эффективно превращать этанол и АБЭ-смесь в компоненты моторных топлив. Обнаружено, что нанесение на цеолит Au и Cu приводят к увеличению стабильности работы катализатора, в то время, как нанесение Pd и Ni приводят к ускорению коксообразования на поверхности цеолита.



**Рис. 18.** Кривые ТПД аммиака оксида алюминия, исходного Au–Cu/MFI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора и после 100 ч его работы.



**Рис. 19.** Профиль ТПД аммиака Au–Cu/MFI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализатора после обработки водой при температуре реакции 330°C.

Методом ПЭМ установлено, что нанесенные металлические частицы, в основном, формируют биметаллические кластеры со средними размерами 8–15 нм.

Выявлено, что изменение селективности действия катализатора, происходящее ввиду коксообразования, происходит из-за значительного снижения количества кислотных центров. Обработка цеолитсодержащего катализатора парами воды при температуре реакции 330°C приводит к увеличению общего числа кислотных центров и, особенно, кислотных центров с энергией активации десорбции аммиака в интервале 130–180 КДж/моль.

Предложены два варианта осуществления стабильной конверсии этанола (выход целевых продуктов снижается менее, чем на 20%) в присутствии Au–Cu/MFI/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализатора. Первый заключается в проведении промежуточной регенерации катализатора путем его отпарки, второй – в подаче сырьевой смеси, состоящей из 80 об. % этанола и 20 об. % воды, что позволяет удалять зарождающийся в ходе конверсии этанола кокс, путем его парового риформинга.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 21-53-12006\_а) с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИНХС РАН

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Цодиков Марк Вениаминович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8253-2945>

Чистяков Андрей Валерьевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4443-7998>

Чистякова Полина Александровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3251-7181>

Николаев Сергей Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9091-3537>

Багдатов Руслан Айдынович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6069-6148>

Иоганн Хайдер, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8328-9716>

Нетрусов Александр Иванович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2803-3037>

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Anastas P.T., Warner J.C. Green chemistry // *Frontiers*. 1998. V. 640. P. 1998.
2. *National Academies of Sciences, Engineering, and Medicine*. Gaseous carbon waste streams utilization: Status and research needs. Washington: National Academies Press. 2019. 239 p.
3. Kondaveeti S., Abu-Reesh I.M., Mohanakrishna G., Bulut, M., Pant D. Advanced routes of biological and bio-electrocatalytic carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) mitigation toward carbon neutrality // *Frontiers in Energy Research*. 2020. V. 8. P. 1–24. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.00094>
4. Christodoulou X., Okoroafor T., Parry S., Velasquez-Orta S.B. The use of carbon dioxide in microbial electrosynthesis: advancements, sustainability and economic feasibility // *J. of CO<sub>2</sub> Utilization*. 2017. V. 18. P. 390–399. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.01.027>
5. <https://www.lanzatech.com/>.
6. [https://www.energy.gov/sites/prod/files/2017/07/f35/BETO\\_2017WTE-Workshop\\_SeansSimpson-LanzaTech.pdf](https://www.energy.gov/sites/prod/files/2017/07/f35/BETO_2017WTE-Workshop_SeansSimpson-LanzaTech.pdf).
7. Mohammed M.K., Balla H.H., Al-Dulaimi Z.M.H., Kareem Z.S., Al-Zuhairi M.S. Effect of ethanol-gasoline blends on SI engine performance and emissions // *Case Studies in Thermal Engineering*. 2021. V. 25. P. 100891–100999. <https://doi.org/10.1016/j.csite.2021.100891>
8. Derouane E. G., Nagy J.B., Dejajve P., van Hooff J.H., Spekman B.P., Védrine J.C., Naccache C. Elucidation of the mechanism of conversion of methanol and ethanol to hydrocarbons on a new type of synthetic zeolite // *J. Catalysis*. 1978. V. 53. №. 1. P. 40–45. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(78\)90006-4](https://doi.org/10.1016/0021-9517(78)90006-4)
9. Chang C.D., Jacob S.M., Silvestri A.J., Zahner J.C. Conversion of liquid alcohols and ethers with a fluid mass of ZSM-5 type catalyst // *Patent US-4138440-A*. 1979.
10. Diaz M., Diaz M., Epelde E., Valecillos J., Izaddoust S., Aguayo A. T., Bilbao J. Coke deactivation and regeneration of HMF1 zeolite catalysts in the oligomerization of 1-butene // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2021. V. 291. P. 120076–120085. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120076>
11. Henry R., Komurcu M., Ganjkanlou Y., Brogaard R.Y., Lu L., Jens K.J., Berlier G., Olsbye U. Ethene oligomerization on nickel microporous and mesoporous-supported catalysts: investigation of the active sites // *Catal. Today*.

2018. V. 299. P. 154–163. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.04.029>.
12. *Díaz-Rey M.R., Paris C., Martínez-Franco R., Moliner M., Martínez C., Corma A.* Efficient oligomerization of pentene into liquid fuels on nanocrystalline Beta zeolites // *ACS Catal.* 2017. V. 7. P. 6170–6178. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b00817>
  13. *Netrusov A.I., Teplyakov V.V., Tsodikov M.V., Chistyakov A.V., Zharova P.A., Shalygin M.G.* Laboratory scale production of hydrocarbon motor fuel components from lignocellulose: Combination of new developments of membrane science and catalysis // *Biomass and Bioenergy.* 2020. V. 135. P. 105506–105514. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105506>
  14. *Schulz J., Bandermann F.* Conversion of ethanol over zeolite H-ZSM-5 // *Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology.* 1994. V. 17. № 3. P. 179–186. <https://doi.org/10.1002/ceat.270170306>
  15. *Talukdar A.K., Bhattacharyya K.G., Sivasanker S.* HMFI catalysed conversion of aqueous ethanol to hydrocarbons // *Applied Catalysis A: General.* 1997. V. 148. № 2. P. 357–371. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(96\)00240-2](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(96)00240-2)
  16. *Karimi K., Chisti Y.* Bioethanol production and technologies // *Encyclopedia of Sustainable Technologies.* 2017. P. 273–284. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.10111-3>
  17. *Gille T., Seifert M., Marschall M.S., Bredow S., Schneider T., Busse O., Reschetilowski W., Weigand J.J.* Conversion of oxygenates on H-MFI zeolites-effects of feed structure and Si/Al ratio on the product quality // *Catalysts.* 2021. V. 11. № 4. P. 432–445. <https://doi.org/10.3390/catal11040432>
  18. *Inaba M., Murata K., Saito M., Takahara I.* Ethanol conversion to aromatic hydrocarbons over several zeolite catalysts // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters.* 2006. V. 88. № 1. P. 135–141. <https://doi.org/10.1556/RKCL.88.2006.1.18>
  19. *Nikolaev S.A., Golubina E.V., Krotova I.N., Shilina M.I., Chistyakov A.V., Kriventsov V.V.* The effect of metal deposition order on the synergistic activity of Au–Cu and Au–Ce metal oxide catalysts for CO oxidation // *Applied Catalysis B: Environmental.* 2015. V. 168. P. 303–312. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.12.030>
  20. *Nikolaev S.A., Tsodikov M.V., Chistyakov A.V., Zharova P.A., Ezzgelenko D.I.* The activity of mono- and bimetallic gold catalysts in the conversion of sub- and supercritical ethanol to butanol // *Journal of Catalysis.* 2019. V. 369. P. 501–517. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.11.017>
  21. *Nikolaev S.A., Chistyakov A.V., Chudakova M.V., Yakimchuk E.P., Kriventsov V.V., Tsodikov M.V.* Novel gold catalysts for the direct conversion of ethanol into C<sub>3+</sub> hydrocarbons // *Journal of catalysis.* 2013. V. 297. P. 296–305. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.10.025>
  22. *Чистяков А.В., Жарова П.А., Губанов М.А., Николаев С.А., Егорова Т.Б., Гехман А.Е., Цодиков М.В.* Особенности превращения этанола во фракцию углеводородов C<sub>3+</sub> в присутствии золотосодержащих катализаторов на основе цеолитного носителя MFI // *Кинетика и катализ.* 2017. Т. 58. № 6. С. 726–734. <https://doi.org/10.7868/S0453881117060041> [*Chistyakov A.V., Zharova P.A., Gubanov M.A., Nikolaev S.A., Egorova T.B., Gekhman A.E., Tsodikov M.V.* Conversion of ethanol into a fraction of C<sub>3+</sub> hydrocarbons in the presence of gold-containing catalysts based on a zeolite MFI support // *Kinetics & Catalysis.* 2017. V. 58. № 6. P. 741–748. <https://doi.org/10.1134/S0023158417060039>].
  23. *Николаев С.А., Чистяков А.В., Жарова П.А., Цодиков М.В., Кротова И.Н., Эзжзеленко Д.И.* Сокалалитический эффект золота и меди в превращении этанола в линейные альфа-спирты // *Нефтехимия.* 2016. Т. 56. № 5. С. 502–509. <https://doi.org/10.7868/S0028242116050130> [*Nikolaev S.A., Chistyakov A.V., Zharova P.A., Tsodikov M.V., Krotova I.N., Ezzgelenko D.I.* Synergistic effect of gold and copper in the catalytic conversion of ethanol to linear  $\alpha$ -alcohols // *Petrol. Chemistry.* 2016. V. 56. № 8. P. 730–737. <https://doi.org/10.1134/S0965544116080120>]
  24. *Chistyakov A.V., Zharova P.A., Nikolaev S.A., Tsodikov M.V.* Direct Au–Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysed cross-condensation of ethanol with isopropanol into pentanol-2 // *Catalysis Today.* 2017. V. 279. P. 124–132. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.06.016>
  25. *Нетрусов А.И., Тепляков В.В., Цодиков М.В., Чистяков А.В., Жарова П.А., Шалыгин М.Г.* Получение моторного топлива из лигноцеллюлозы в трехстадийном процессе (обзорно-экспериментальная статья) // *Нефтехимия.* 2019. Т. 59. № 1. С. 14–27 <https://doi.org/10.1134/S0028242119010118> [*Netrusov A.I., Teplyakov V.V., Tsodikov M.V., Chistyakov A.V., Zharova P.A., Shalygin M.G.* Production of motor fuel from lignocellulose in a three-stage process (review and experimental article) // *Petrol. Chemistry.* 2019. V. 59. № 1. P. 11–23. <https://doi.org/10.1134/S0965544119010110>]
  26. *Матиева З.М., Колесниченко Н.В., Снатенкова Ю.М., Хаджиев С.Н.* Особенности модифицирования цинком цеолитного катализатора конверсии диметилового эфира в синтетические жидкие углеводороды // *Нефтехимия.* 2019. Т. 59. № 4. С. 466–471. <https://doi.org/10.1134/S0028242119040105> [*Khadzhiev S.N., Kolesnichenko N.V., Khivrich E.N., Batova T.I.* Catalysts for dimethyl ether conversion to lower olefins: effect of acidity, postsynthesis treatment, and steam and methanol content in feedstock // *Petrol. Chemistry.*

2019. V.59. № 4 P. 427–437. <https://doi.org/10.1134/S0965544119040091>
27. *Иванушкин Г.Г., Смирнов А.В., Коц П.А., Иванова И.И.* Модифицирование кислотных свойств подложки для катализаторов дегидрирования пропана Pt–Sn/BEA // *Нефтехимия*. 2019. Т. 59. № 4. С. 453–459. <https://doi.org/10.1134/S0028242119040075> [*Ivanushkin G.G., Smirnov A.V., Kots P.A., Ivanova I.I.* Modification of acidic properties of the support for Pt–Sn/BEA propane dehydrogenation catalysts // *Petrol. Chemistry*. 2019. V. 59. № 7. P. 733–738. <https://doi.org/10.1134/S0965544119070077>].
28. *Johansson R., Hrubby S.L., Rass-Hansen J., Christensen C.H.* The hydrocarbon pool in ethanol-to-gasoline over HZSM-5 catalysts // *Catalysis letters*. 2009. V. 127. № 1. P. 1–6. <https://doi.org/10.1007/s10562-008-9711-2>
29. *Hamieh S., Canaff C., Tayeb K.B., Tarighi M., Maury S., Vezin H., Pinard L.* Methanol and ethanol conversion into hydrocarbons over H-ZSM-5 catalyst // *The European Physic. J. Special Topics*. 2015. V. 224. № 9. 1817–1830. <https://doi.org/10.1140/epjst/e2015-02501-1>
30. *Lee K., Hong S.B.* Hydrocarbon pool mechanism of the zeolite-catalyzed conversion of ethene to propene // *ACS Catalysis*. 2019. V. 9. № 12. P. 10640–10648. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b03434>.
31. *Maihom T., Khongpracha P., Sirijaraensre J., Limtrakul J.* mechanistic studies on the transformation of ethanol into ethene over Fe-ZSM-5 zeolite // *ChemPhysChem*. 2013. V. 14. №. 1. P. 101–107. <https://doi.org/10.1002/cphc.201200786>
32. *Forester T.R., Howe R.F.* *In situ* FTIR studies of methanol and dimethyl ether in ZSM-5 // *J. Am. Chem. Soc.* 1987. V. 109. № 17. P. 5076–5082. <https://doi.org/10.1021/ja00251a004>.
33. *Li Z., Lepore A.W., Salazar M.F., Foo G.S., Davison B.H., Wu Z., Narula C.K.* Selective conversion of bio-derived ethanol to renewable BTX over Ga-ZSM-5 // *Green Chemistry*. 2017. V. 19. № 18. P. 4344–4352. <https://doi.org/10.1039/C7GC01188A>
34. *Chowdhury A.D., Lucini Paioni A., Whiting G.T., Fu D., Baldus M., Weckhuysen B.M.* // *Angewandte Chemie*. 2019. V. 131. № 12. P. 3948–3952. <https://doi.org/10.1002/ange.201814268>
35. *de Jesús Mendoza-Pedroza J., Sánchez-Ramírez E., Segovia-Hernández J.G., Hernández S., Orjuela A.* Recovery of alcohol industry wastes: Revaluation of fusel oil through intensified processes // *Chem. Engin. and Proces. Intensification*. 2021. V. 163. P. 108329–108340. <https://doi.org/10.1016/j.cer.2021.108329>
36. *Veza I., Said M.F.M., Latiff Z.A.* Recent advances in butanol production by acetone-butanol-ethanol (ABE) fermentation // *Biomass and Bioenergy*. 2021. V. 144. P. 105919–1059. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105919>
37. *Wan Z., Li G. K., Wang C., Yang H., Zhang D.* Relating coke formation and characteristics to deactivation of ZSM-5 zeolite in methanol to gasoline conversion // *Applied Catalysis A: General*. 2018. V. 549. P. 141–151. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.09.035>
38. *Ali B., Lan X., Arslan M.T., Gilani, S.Z.A., Wang H., Wang T.* Controlling the selectivity and deactivation of H-ZSM-5 by tuning b-axis channel length for glycerol dehydration to acrolein // *J. Ind. and Engin. Chemistry*. 2020. V. 88. P. 127–136. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.03.037>
39. *Чистяков А.В., Цодиков М.В., Нетрусов А.И.* Мембранные технологии в биопереработке лигноцеллюлозы в компоненты моторных топлив // *Мембраны*. 2017. Т. 7. № 4. С. 228–246. <https://doi.org/10.1134/S2218117217040083> [*Tepliyakov V.V., Shalygin M.G., Kozlova A.A., Chistyakov A.V., Tsodikov M.V., Netrusov A.I.* Membrane technology in bioconversion of lignocellulose to motor fuel components // *Petrol. Chemistry*. 2017. P. 57. № 9. P. 747–762. <https://doi.org/10.1134/S0965544117090080>)]
40. *Чистяков А.В., Губанов М.А., Мурзин В.Ю., Жарова П.А., Цодиков М.В., Кривенцов В.В., Гехман А.Е., Моисеев И.И.* Превращение этанола в углеводородные компоненты топлив в присутствии Pd–Zn-содержащих катализаторов // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2014. № 1. С. 88–93 [*Chistyakov A.V., Gubanov M.A., Murzin V.Yu., Zharova P.A., Tsodikov M.V., Kriventsov V.V., Gekhman A.E., Moiseev I.I.* Conversion of ethanol into hydrocarbon components of fuels in the presence of Pd–Zn-containing catalysts // *Russian Chemical Bulletin, International Edition*. 2014. V. 63. № 1. P. 88–93. <https://doi.org/10.1007/s11172-014-0399-8>].