УДК 547.264:665.71

## БИОИЗОБУТАНОЛ – ПЕРСПЕКТИВНОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА «ЗЕЛЕНЫХ» УГЛЕВОДОРОДОВ И ПОЛУПРОДУКТОВ НЕФТЕХИМИИ (ОБЗОР)

© 2021 г. А. Г. Дедов<sup>1,2</sup>, А. А. Караваев<sup>1,\*</sup>, А. С. Локтев<sup>1,2</sup>, А. К. Осипов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия <sup>2</sup> Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, 119991 Россия \*E-mail: aleksankarav@yandex.ru; genchem@gubkin.ru

> Поступила в редакцию 30 августа 2021 г. После доработки 13 октября 2021 г. Принята к публикации 18 октября 2021 г.

Рассмотрены существующие подходы к получению и организации производства биоизобутанола. Обсуждаются пути его использования как компонента моторного топлива и в качестве перспективного сырья для получения «зеленых» углеводородов и других продуктов нефтехимии, способствующих развитию низкоуглеродной экономики. Особое внимание уделено каталитическим процессам переработки изобутанола в изобутилен и бутены, ароматические углеводороды, фракцию олефинов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub>, водородсодержащие газы. Приводятся данные о механизме превращений изобутанола на цеолитных катализаторах.

**Ключевые слова**: биоизобутанол, зеленая химия, низкоуглеродная экономика, каталитические процессы, полупродукты нефтехимии

DOI: 10.31857/S0028242121060198

Получение продуктов нефтехимии переработкой возобновляемого сырья растительного происхождения привлекает возрастающее внимание исследователей во всем мире [1-3]. Это направление исследований соответствует принципам «зеленой» химии, а также декарбонизации экономики, поскольку рост биомассы осуществляется за счет утилизации диоксида углерода [4-6]. Начавшаяся перестройка глобальной экономики в направлении низкоуглеродного развития сопровождается радикальными инициативами ЕС по защите своего рынка от «грязных» товаров путем введения углеродного налога, мероприятиями Китая и других стран по борьбе с изменением климата. Биоизобутанол (изобутанол) - одно из ключевых соединений, получаемых переработкой биомассы. Его использование в качестве добавок к моторному топливу и сырья для нефтехимии способно внести существенный вклад в производство «зеленых» углеводородов и других полупродуктов.

В настоящей работе наряду с общепринятым обозначением 2-метилпропанола-1, называемого также изобутиловый спирт, или изобутанол, в ряде

случаев использован термин «биоизобутанол». Этим мы хотим подчеркнуть, что изобутанол получен именно в процессе переработки биомассы, по аналогии с термином «биоэтанол», введенным ГОСТ Р 52808–2007: биоэтанол – этанол, изготовляемый из биомассы и/или биологически разлагаемых компонентов отходов и используемый в качестве биотоплива. В тех случаях, когда способ получения изобутанола не является принципиально важным, будет использован традиционный термин «изобутанол».

Большой вклад в создание процесса получения биоизобутанола ферментацией углеводов – продуктов переработки биомассы, внесли работы коллектива проф. Ф. Арнольд (США) [7–9]. Промышленное производство биоизобутанола из углеводов реализовано компаниями Gevo и Butamax [10, 11]. Сырьем для производства биоизобутанола как правило являются углеводы, которые можно получить из биомассы различного происхождения. В свою очередь, получаемый биоизобутанол рассматривается производителями как ценное сырье для синтеза важных полупродуктов нефтехимии: изобутена и бутенов, *n*-ксилола, водорода и др. Также он может служить компонентом моторных топлив, способным заменить этанол.

# ПОЛУЧЕНИЕ БИОИЗОБУТАНОЛА ФЕРМЕНТАЦИЕЙ УГЛЕВОДОВ

Интерес к использованию биоизобутанола как сырья для нефтехимии во многом обусловлен последними достижениями в области биотехнологии, позволившими компаниям Gevo [12, 13] и Butamax [14, 15] реализовать промышленные процессы получения биоизобутанола из углеводов – продуктов переработки биомассы. Следует особо отметить работы в данной области под руководством проф. Ф. Арнольд по созданию критически важных ферментов для этой цели [7–9, 16–19]. За проведенные исследования Ф. Арнольд удостоена Нобелевской премии по химии за 2018 г. Согласно данным, находящимся в открытом доступе, в разработанном и реализованном компанией Gevo технологическом процессе получения биоизобутанола из 1 кг зерна кукурузы производится примерно 0.24 кг биоизобутанола [20]. Достигнутый выход биоизобутанола делает его конкурентноспособным с сырьем «нефтяного» происхождения и позволяет рассматривать биоизобутанол как альтернативное сырье для ряда процессов получения полупродуктов нефтехимии.

Синтез биоизобутанола из углеводов осуществим с использованием ряда микроорганизмов, таких, как Saccharomyces cerevisiae, glutamicum, Bacillus Subtilis, Corynebacterium Escherichia coli и Clostridium cellulyticum [21–24] и др. При получении биоизобутанола с использованием генно-модифицированного Saccharomyces cerevisiae выход биоизобутанола составил 6.6 мг/г глюкозы [21] и 15 мг/г глюкозы [22]. При блокировании конкурирующих реакций теоретический выход биоизобутанола может достигать 1 моль на моль глюкозы, или 0.41 г/г глюкозы. В работе [25] изучалось получение биоизобутанола из глюкозы с помощью генно-модифицированных микроорганизмов Escherichia coli и Bacillus subtilis. Более высокий выход биоизобутанола 0.35 г/г (0.86 моль/моль) получен при использовании микроорганизма Bacillus subtilis. При использовании микроорганизма Corynebacterium glutamicum [24]

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 6 2021

выход биоизобутанола составил 0.77 моль/моль глюкозы. При использовании модифицированного штамма *Bacillus subtilis* в условиях ферментации с периодической подпиткой раствора углеводами удавалось получить 5.5 г/л изобутанола или 0.36 моль/моль глюкозы [26].

Наряду с глюкозой, в лабораторных исследованиях в качестве ферментативного сырья для получения изобутанола используют углеводы, производимые из различного растительного сырья, включая кукурузу, пшеницу, сорго, ячмень и сахарный тростник и др. [27].

В работе [28] изобутанол получали ферментацией гидролизованного жома сахарного тростника с использованием *Enterobacter aerogenes* с удаленными ферментами, образующими побочные продукты. Выделение продукта осуществляли с помощью превапорационной мембраны. Производительность по изобутанолу достигала 0.32 г/л в час.

Авторы [29] исследовали возможность получения изобутанола из целлюлозы с использованием комбинации бактерий, включающих *Cellulosilyticum lentocellum*, разлагающей целлюлозу до углеводов, продуцирующей изобутанол *E. Coli* и третьей бактерии *Geobacter Metallireducens*, перерабатывающей образующиеся побочные продукты. Система не теряла стабильности и позволяла получать 7.7 г/л изобутанола.

Показано, что добавление NADH-зависимой алкогольдегидрогеназы, полученной из *Lactococcus lactis* (AdhA), к *Shimwellia blattae* (p424IbPSO) привело к увеличению выхода изобутанола на 19.3%. Рекомбинантный штамм *Shimwellia blattae* (p424IbPSO, PIZPN TAB), содержащий трансгидрогеназу PntAB, позволял получить на 39.0% больше изобутанола, чем исходный штамм, достигая производительности 5.98 г/л [30]. Оба штамма показали значительное снижение выхода побочных продуктов – молочной кислоты и этанола.

В [31] использовали олигонуклеотид-направленный мутагенез для создания *Saccharomyces cerevisiae* с повышенной толерантностью к изобутанолу. Этим методом получили штамм с высокой жизнеспособностью в среде, содержащей 16 г/л изобутанола. Полученный штамм позволил увеличить титр изобутанола на 49.9% по сравнению с исходным.



**Рис. 1.** Схема получения изобутанола под действием *S. Cerevisiae* (адаптирована из [7, 25]).

Также для производства изобутанола используют модифицированные штаммы *Pseudomonas putida* в аэробных условиях [32, 33]. Авторы [32] получили модифицированный штамм *P. putida* KT2440, который показал выход изобутанола 22 ± 2 мг на грамм глюкозы в аэробных условиях. В дальнейшем авторы масштабировали данный процесс для 30-литрового биореактора [33]. В результате двухступенчатого биопроцесса с разделенными стадиями роста бактерий и производства изобутанола в микроаэробных условиях был достигнут выход 60 мг изобутанола на 1 г глюкозы; при этом были предотвращены нежелательные потери углерода в виде 2-кетоглюконовой кислоты.

В [34] описан процесс получения изобутанола из пустых гроздей масличной пальмы с использованием *Escherichia coli* JK209: из 1 кг подвергнутого гидролизу исходного сырья можно получить 80.1 г изобутанола.

Ф. Арнольд и сотр. [7] удалось получить 100%-ный выход биоизобутанола с использованием генно-модифицированного микроорганизма *Escherichia coli*. При организации непрерывного извлечения образующегося биоизобутанола из ферментационной массы в лабораторных условиях, достигается стабильный выход биоизобутанола 0.29 г/г глюкозы [35].

Таким образом, целый ряд микроорганизмов позволяет получать биоизобутанол из углеводов – продуктов переработки биомассы. Однако для крупномасштабного производства биоизобутанола из зерна кукурузы компанией Gevo был использован генно-модифицированный *Saccharomyces cerevisiae* [3]. Данный микроорганизм крайне устойчив к воздействию продуктов ферментации и может работать при меньших значениях pH. Запатентованный компанией Gevo генно-модифицированный *Saccharomyces cerevisiae* [12] позволяет получать ферментационный продукт, содержащий до 19 г/л изобутанола при содержании глюкозы в исходном растворе 80 г/л.

На рис. 1 показан маршрут метаболических превращений углеводов в биоизобутанол под действием модифицированного *S. Cerevisiae* [3, 7]. Первой стадией процесса, не показанной на схеме, является превращение углеводов в пировиноградную кислоту. Далее анионы пировиноградной кислоты (пируваты) под действием ацетолактатсинтазы превращаются в ацетолактат-ионы. Последние, под действием восстановленной формы никотинамидадениндинуклеотидфосфата (НАДФ Н), восстанавливаются до 2,3-дигидроксиизовалерат-ионов, которые затем обезвоживаются до 2-оксоизовалерат-ионов. Декарбоксилирование последних ведет к образованию изомасляного альдегида, который под действием НАДФ Н восстанавливается до изобутанола. Побочно может протекать образование валина.

Изобутанол, ферментативно полученный из углеводов, необходимо извлекать из получаемой смеси. Помимо дистилляции, для этих целей используют высаливание, адсорбцию, экстракцию и т.д. В [36] сравнивались процессы экстрактивной дистилляции и высаливания + дистилляции. Высаливание с дистилляцией оказалось более экономичным способом. В [37] описан способ выделения изобутанола адсорбцией на полностью кремнеземном цеолите Бета. Авторы утверждают, что данный метод может стать перспективной заменой дистилляции, однако широкого распространения описанные выше методы пока не имеют.

Помимо углеводов, в качестве сырья для производства биоизобутанола с использованием микроорганизмов могут применяться метанол [38] и газовые смеси, содержащие СО, H<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub> [39, 40].

В [38] для получения изобутанола из метанола использован *Methylorubrum extorquens*. Авторам удалось повысить титр изобутанола более чем в 20 раз по сравнению с исходным штаммом *Methylorubrum extorquens* AM1 после сверхэкспрессии гена alsS, кодирующего ацетолактатсинтазу, и удаления гена ldhA, кодирующего лактатдегидрогеназу. Замена клеточного каркаса штаммом, устойчивым к изобутанолу, выделенным в результате адаптивной эволюции *M. extorquens* AM1, дополнительно увеличила производство изобутанола в 1.7 раза, что привело к конечному титру 19 мг/л при культивировании в колбе.

Для получения изобутанола из газовых смесей, содержавших CO,  $H_2$  и CO<sub>2</sub> [39], использовали модифицированный штамм *Clostridium ljungdahlii* (*C. ljungdahlii*, CLJU). Данный штамм позволял получать 0.02 г/л изобутанола. Дополнительное блокирование синтеза валина позволило повысить производительность по изобутанолу в 6.5 раза до 0.13 г/л. В [40] для производства изобутанола газовых смесей, содержавших CO,  $H_2$  и CO<sub>2</sub>, использованы ацетогенные бактерии *Acetobacterium woodii* и *Clostridium ljungdahlii*. Выход изобутанола был незначительным, для его увеличения требовалось дополнительное введение кетоизовалерата.

Наряду со способами получения изобутанола из углеводов с использованием микроорганизмов,

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 6 2021

разрабатываются подходы к получению биоизобутанола бесклеточным ферментативным методом. В [41] описан бесклеточный биореактор, позволяющий получать биоизобутанол из глюкозы с титром 0.76 г/л, что значительно ниже по сравнению с «микробным» способом. Авторами [42] для получения изобутанола был использован молекулярный реостат, поддерживающий заданный уровень АТФ в молекулярном биореакторе. Бесклеточная система достигла максимальной производительности по изобутанолу 1.3 г/л.ч и титра 24 г/л в течение двух дней, выход составил 91% от теоретического. Далее авторы усовершенствовали эту систему, организовав непрерывное удаление продукта, что позволило получать изобутанол из глюкозы с максимальной производительностью 4 г/л.ч. титром 275 г/л и выходом 95% на протяжении 5 дней [43].

Совокупность приведенных данных демонстрирует возможность использования микробиологических методов для получения биоизобутанола из углеводов – продуктов переработки растительного сырья в промышленном масштабе. Для организации промышленного производства биоизобутанола компания Gevo модернизировала завод по производству этанола из кукурузы в г. Луверн (США) и успешно произвела 50 тыс. галлонов (11 тыс. л) биоизобутанола из зерна кукурузы. Компания планирует расширить мощности по производству биоизобутанола. Ключевыми аспектами технологии GEVO являются использование генетически модифицированного S. Cerevisiae [44] и непрерывное удаление образующегося биоизобутанола из продуктов ферментации [27, 45]. Технологию GEVO можно назвать «гибридным» технологическим процессом, в котором совмещены микробиологический процесс и химико-технологический стриппинг-процесс.

Особенность технологии получения биоизобутанола фирмой Виtamax – использование микроорганизмов с введенными в них специально сконструированными молекулами ДНК. Сконструированные молекулы ДНК кодируют ферменты, которые ускоряют каждую из 5 реакций получения биоизобутанола, представленных на рис. 1. Это приводит к повышению скорости образования и выхода биоизобутанола [46, 47]. Компанией Виtamax была построена демонстрационная установка в г. Халл (Великобритания). В 2013 г.



Рис. 2. Схема реакции Герберта (адаптировано из [52]).

компания Butamax объявила о начале модернизации завода по производству этанола в Ламбертоне (штат Миннесота, США) для производства биоизобутанола. Для расширения производства намечено приобретение компанией завода по производству этанола в г. Скандия (штат Канзас, США) [3].

Реализованные процессы получения биоизобутанола имеют тенденцию к расширению, что обусловлено возможностями его дальнейшего использования, а также тенденциями к декарбонизации экономики в целом.

## ПОЛУЧЕНИЕ ИЗОБУТАНОЛА ИЗ ДРУГИХ СПИРТОВ БИОГЕННОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Интерес исследователей привлекает возможность получения изобутанола из других низкомолекулярных спиртов, которые могут быть синтезированы как в результате ферментационных процессов, так и на основе синтез-газа, произведенного термической обработкой сырья растительного происхождения [48]. Синтез-газ биогенного происхождения может быть конвертирован в смесь спиртов С1-С3 при повышенном давлении (более 4.0 МПа) и температуре 250-320°С с использованием модифицированных катализаторов синтеза Фишера-Тропша (на основе Fe, Ni, Co, Mo, Rh) или синтеза метанола (на основе K, Zn, Cr, Cu) [48–51]. Получаемые продукты в ряде случаев содержат и изобутанол, но в небольших количествах. Для повышения выхода изобутанола получаемая смесь спиртов (метанол/этанол/н-пропанол) при более высоких температурах может превращаться в продукт, содержащий изобутанол, в том числе на катализаторах синтеза метанола [48, 52].

Разработка селективных катализаторов получения изобутанола из низших спиртов по реакции перекрестной конденсации спиртов (реакция Герберта) была проведена авторами [52–64]. Протекающие реакции позволяют получать изобутанол согласно схеме, приведенной на рис. 2.

В работе [52], используя в качестве катализатора предвосстановленный водородом хромит меди и метилат натрия, удалось превращать смесь метанола и н-пропанола (мольное отношение 6:1) в изобутанол, выход которого, в расчете на н-пропанол, за 6 ч работы катализатора достигал 73-78%. Реакцию проводили при 180-220°С в атмосфере азота или водорода (3.0 МПа). На том же катализаторе при превращении смеси метанола и этанола (мольное отношение 12.5:1) образовывались н-пропанол и изобутанол [53]. Степень конверсии этанола в 6-часовом эксперименте достигала 61% при селективности по изобутанолу 98%. В данной работе также было исследовано превращение смеси метанола, этанола и *н*-пропанола: MeOH/EtOH = 8, EtOH/PrOH = 1 моль/моль. Степень конверсии этанола достигала 71%, в продуктах содержались этанол, н-пропанол и изобутанол. Содержание изобутанола в полученной смеси составляло 70 мольн. %. Авторы отмечают, что строение молекулы изобутанола лимитирует возможность его дальнейших превращений по реакции Герберта.

Использование катализатора Pd/C+MeONa в превращении метанол/*н*-пропанольной смеси позволяло за 12 ч достигать выхода изобутанола более 90% в расчете на *н*-пропанол [54]. Отмечается растворение палладия в реакционной массе.

В работе [55] при превращении смеси метанола и этанола, катализируемом оксидом магния, обнаружено, что наряду с *н*-пропанолом образуется изобутанол, являющийся продуктом реакции получающегося *н*-пропанола с метанолом.

Для получения изобутанола из метанола и этанола авторы [56] использовали катализатор на основе восстановленного боргидридом натрия хлорида иридия IrCl<sub>3</sub>, предварительно нанесенного на углеродный носитель, функционализированный азотсодержащими лигандами. В смесь катализатора и исходных спиртов добавляли NaOH и перемешивали в автоклаве 16 ч при 160°С. При использовании в качестве источника этанола очищенного от твердых примесей продукта спиртового брожения углеводов, конверсия этанола составила 49%, а селективность по изобутанолу – 90%.

Авторы [57] использовали для получения изобутанола из смеси 10 мл метанола и 1 мл этанола катализаторы на основе дифосфиновых комплексов рутения со щелочными добавками. На оптимальных катализаторах при 180°С в течение 2 ч конверсия этанола достигала 75% при 100%-ной селективности по изобутанолу.

Те же авторы показали, что катализатор, содержащий *транс*-[RuCl<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>] (dppm-1,1-бис(дифенилфосфино)метан) устойчив к действию воды и способен превращать смесь, содержащую метанол, этанол и воду (моделирующую продукт спиртового брожения) в изобутанол с выходом 36% при селективности 78% [58]. При использовании пива в качестве источника этанола выход изобутанола составил 29%.

В целом, несмотря на достигнутые успехи, процессы получения изобутанола по реакции Герберта пока не нашли практического применения, что, видимо, связано со свойствами используемых катализаторов, содержащих щелочные компоненты. Следует отметить, что реакция Герберта с использованием только этанола ведет к получению *н*-бутанола [59–61].

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 6 2021

## ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ БИОИЗОБУТАНОЛА

Изобутанол, получаемый ферментацией продуктов переработки биомассы – биоизобутанол, следует рассматривать как один из видов углероднейтрального конкурентоспособного сырья для получения ряда полупродуктов нефтехимии. В [62] показано, что биоизобутанол может быть использован в синтезе около 40% востребованных химических веществ (в их числе – бутены, толуолы и ксилолы). На рис. 3 представлен ряд базовых полупродуктов нефтехимии, которые можно получать из биоизобутанола, используя действующее промышленное оборудование [63].

Компания Gevo предполагает использовать получаемый ею биоизобутанол как высокооктановый компонент моторных топлив и как полупродукт для получения изобутена/бутенов, *n*-ксилола, реактивного топлива, специальных химических веществ. Отходы, образующиеся при получении биоизобутанола, предполагается утилизировать в качестве кормов для животных [64]. В компании отмечают, что увеличение выхода биоизобутанола делает более рентабельными его производство, и, как следствие, получение различных полупродуктов нефтехимии на его основе.

Дегидратация биоизобутанола позволит получать «зеленый» изобутен, который является сырьем для получения ценных продуктов: третичных бутиловых эфиров (добавок к топливу) [65], *n*-ксилола [66], изооктана [67], полимеров и каучуков [68] и др. Получение многих продуктов, показанных на рис. 3, протекает через стадию образования изобутена как промежуточно продукта превращений изобутанола.

Изобутанол также используется в реакциях кросс-конденсации с ацетоном для получения кетонов  $C_7$ – $C_{11}$ , которые, в свою очередь, могут превращаться в алканы/алкены и амины – добавки к топливу [69].

Изобутанол находит применение в синтезе термо- и кислотостойких лаков [70], а также для производства диизобутилдитиофосфата цинка, применяемого в качестве добавки к смазочным маслам, консистентным смазкам и гидравлическим маслам, обладающим стойкостью к износу и окислению [71].



Рис. 3. Полупродукты нефтехимии, получаемые из биоизобутанола (адаптировано из [63]).

Кроме того, изобутанол применяется в каталитическом процессе сверхкритического ожижения биомассы. В [72] измельченные стебли *Ferula orientalis* L. (Ферула восточная) подвергали обработке в сверхкритических условиях с использованием различных растворителей в реакторе высокого давления. При использовании изобутанола в качестве растворителя конверсия сырья составила 50%, выход биомасла при 320°С ~30%, выход газообразных продуктов (H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>) – 13%.

722

Авторы [73] изучали превращение проса в жидкие продукты, используя в качестве растворителя смесь изобутанол/вода. На катализаторе Ni–HPMo/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Al–MCM-41 была достигнута конверсия сырья 84.7% и выход жидкости 55.0%.

Следует отметить, что возрастающий интерес к получению биоизобутанола во многом обусловлен именно возможностью его использования в качестве эффективной добавки к моторным топливам, делающей их более экологичными.

### БИОИЗОБУТАНОЛ В КАЧЕСТВЕ ДОБАВКИ К МОТОРНЫМ ТОПЛИВАМ

По объему производства среди спиртов биогенного происхождения лидирует этанол, в связи с чем его часто используют в качестве добавки к моторным топливам. Однако теплотворная способность (TC) изобутанола выше, чем этанола, и ближе к TC автомобильного бензина. Кроме того, бутанолы могут смешиваться с бензином в более высоких соотношениях, чем этанол, без изменений качества топлива [74]. Бутанолы менее склонны к расслоению с бензином при попадании воды. Это снижает риск коррозии алюминиевых или полимерных компонентов топливной системы и емкостей транспортных средств, перевозящих топливо [75-77]. Теплота испарения и температура самовоспламенения изомеров бутанола ниже, чем у этанола, что способствует лучшему распылению и устраняет проблемы холодного пуска и воспламенения бензин-воздушной смеси [75, 76]. Температуры самовоспламенения изобутанола и н-бутанола составляют 415 и 385°С, соответственно [78]. Меньшая, чем у этанола, полярность бутанолов устраняет проблему повышенного давления насыщенных паров, характерного для смесей этанола с автомобильным бензином. Это приводит к снижению потерь при испарении во время заправки, а также к снижению тенденции к кавитации и блокировке двигателя парами топлива [79].

Изобутанол как добавка к топливу характеризуется рядом преимуществ по сравнению с *н*-бутанолом [80–82]. Показано, что при сгорании *н*-бутанола образуются в основном водородные радикалы, в то время как изобутанол образует в основном менее реакционноспособные метильные радикалы. Таким образом, *н*-бутанол характеризуется более коротким временем воспламенения по сравнению с изобутанолом. Кроме того, *н*-бутанол имеет более высокую скорость распространения пламени по сравнению с изобутанолом [83].

Предполагается, что добавление изобутанола к топливу позволяет снизить выбросы оксидов углерода, азота. Для исследования влияния добавки изобутанола в бензин на выбросы вредных веществ в [84] был использован одноцилиндровый двигатель SI (система зажигания), работающий в широком диапазоне скоростей (2600-3400 об/мин) и фиксированной степени сжатия 7:1. Показано, что выбросы СО и несгоревших углеводородов чистого бензина выше, чем у смешанных видов топлива при числе оборотов двигателя меньших или равных 2900 об/мин. Однако при большем числе оборотов в минуту смешанные виды топлива приводят к более высокому уровню выбросов СО и несгоревших углеводородов, чем бензиновое топливо. Выбросы СО2 при использовании смесей изобутанола и бензина всегда ниже (до 43%), чем у чистого бензина.

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 6 2021

В то же время результаты работы показали, что использование смесей изобутанола и бензина в двигателе SI без дополнительной настройки двигателя приводит к снижению мощности двигателя во всем диапазоне скоростей. Однако оптимизация двигателя для смешанных видов топлива обеспечивает высокую мощность и снижение количества выбросов.

В работе [85] установлено, что добавление 10% изобутанола к дизельному топливу снижает его детонационную способность, а также уровень выбросов оксидов азота и углерода. Авторы [86] показали, что добавление изобутанола с целью снижения количества вредных выбросов более эффективно для двигателей с непрямым впрыском.

Таким образом, биоизобутанол следует рассматривать как перспективный экологичный компонент моторных топлив на основе смеси бензин/ изобутанол.

### ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРЕВРАЩЕНИЯ ИЗОБУТАНОЛА

В качестве одного из основных направлений переработки биоизобутанола рассматривается его дегидратация в изобутен [87]. Последний относится к числу востребованных полупродуктов нефтехимии и применяется для получения каучуков, изооктана, МТБЭ, в процессах алкилирования и др. На важность получения изобутена переработкой изобутанола указывал Аксель Х. Хайтман, председатель совета директоров LANXESS - одного из мировых лидеров по производству каучуков: «Мы, как крупнейший мировой покупатель изобутена, считаем рациональным получение этого материала из возобновляемых источников в качестве альтернативы традиционным природным топливам». Для получения изобутена и его изомеров из изобутанола можно использовать различные катализаторы, примеры показаны в табл. 1.

Так, из табл. 1 видно (№ 1) что γ-оксид алюминия является селективным катализатором получения изобутена из изобутанола [88]. Авторы пытались имитировать состав биоизобутанола, используя различные добавки, что не повлияло на результаты эксперимента. В то же время, γ-оксид алюминия, подвергнутый термообработке и обработке серной кислотой, оказался существенно менее селективным (табл. 1, № 2а, 2б) [89]. При ис-

16	Катализатор		IC.	Селективность, %			
№ п/п		условия подачи изобутанола	конверсия, %	изобутен	линейные бутены	Ссылка	
1	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	325°С, скорость подачи 5 ч <sup>-1</sup> , содержание воды в изобутаноле 15 мас. %	100	95	4	[88]	
2а 2б	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , активированный серной кислотой	400°С, скорость подачи 0.18 г/(см <sup>3</sup> ·ч)	100	40.1 39.9	54.3 50.8	[89]	
3a	ZnO/бентонит	400°С, импульсный	90	40			
3б	ZnO/TiO <sub>2</sub> /бентонит	реактор, 0.5 г	100	60		[00]	
3в	ZnO/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /бентонит	катализатора, 2 мкл изобутанола	≈100	>60			
4a	20.4%TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	Изобутанол/азот = 30:70;	38	69	31		
4б	19.5%TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	275°С, 3.3 ч <sup>-1</sup>	37	71	29	[91]	
4 <sub>B</sub>	TiO <sub>2</sub>	1.3 ч <sup>-1</sup>	2	78	22		
5a	SiO <sub>2</sub>		3.5	58	31		
5б	20.4% TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	200% 2	64.8	60.5	35.5	1021	
5в	15.9% WO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	300°C, 3 4 °,	94	63.9	34.4	[92]	
5г	39.7% WO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>		99.3	62.5	35.5		
6	$2\% \text{ Ga}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	400°С, 0.1 МПа, 1.25 ч <sup>-1</sup>	100	98.9 (сумма изобутена и <i>н-</i> бутенов)		[93]	
7	20% WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	250°C,	98	80	20	[96]	
		$P_{\rm изобутанола} = 0.003 {\rm M}\Pi{\rm a}$					
8	Цеолит FER $(SiO_2/Al_2O_3 = 40)$	250°С, 12.5 ч <sup>-1</sup>	90	17	81	[94]	
9	Цеолит FER $(SiO_2/Al_2O_3 = 92)$	250°С, 100 ч <sup>-1</sup> ,	50		85	[95]	
		$P_{\rm изобутанола} = 0.0045$ MIIa					

Таблица 1. Катализаторы и условия превращения изобутанола в бутены

пользовании других катализаторов, как правило, образуется смесь бутенов и изобутена в различных соотношениях. Более селективными по линейным *н*-бутенам являются цеолиты типа феррьерит (табл. 1. № 8, 9) [94, 95].

Превращения изобутанола при использовании катализаторов на основе оксида цинка с добавлением оксида титана и оксида хрома (табл. 1, № 3а, 3б) авторы [90] описывают протеканием двух параллельных конкурирующих реакций – дегидратации и дегидрирования. Предполагается, что сильные льюисовские кислотные центры (Ti<sup>+4</sup> и Cr<sup>+3</sup>) более эффективно взаимодействуют с изобутанолом (основанием). Использование непромотированного оксида цинка с умеренной льюисовской кислотностью ведет к уменьшению конверсии изобутанола. Сильная льюисовская кислотность катализатора с добавлением оксидов способствует преимущественному протеканию дегидратации, что приводит к увеличению выхода изобутена. В конкурирующей реакции дегидрирования, которая в большей степени протекает на непромотированном оксиде цинка, образуется изобутаналь. По мнению авторов, поверхность оксида цинка содержит меньше доступных льюисовских кислотных центров по сравнению с оксидом цинка, допированным оксидами Ti<sup>+4</sup> и Cr<sup>+3</sup>. Кроме этого, поверхность оксида цинка содержит избыток анионов кислорода. Это в совокупности приводит к усилению протекания реакции дегидрирования, образованию изобутаналя и снижает выход изобутена.

Образование линейных бутенов на смешанных оксидах титана и кремния (табл. 1, № 4а, 4б) авторы [91] объясняют не изомеризацией образующегося изобутена, а установлением термодинамического равновесия между промежуточно образующимися



Рис. 4. Предполагаемая схема превращения изобутанола в бутены на цеолите типа феррьерит (адаптировано из [94]).

изобутилкарбениевыми ионами и их последующим элиминированием (*E*1) с образованием линейных бутенов. Аналогичный механизм образования продуктов предложен в [92] для превращений изобутанола на оксиде кремния с добавлением оксидов титана и вольфрама (табл. 1, № 5а, 5б).

В работе [93] было показано, что продолжительное протекание реакции превращения изобутанола на катализаторе 2% Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> ведет к увеличению соотношения *цис-/mpaнс*-бутенов-2, что авторы объясняют уменьшением выхода *mpaнс*-бутена вследствие дезактивации катализатора.

Согласно данным [96] селективность по *цис/транс*-бутенам, образующимся при конверсии изобутанола в бутены на катализаторах  $WO_3/ZrO_2$ , не зависит от кислотности катализатора (содержания  $WO_3$ ). Преобладающим продуктом был изобутен (табл. 1, № 7).

Авторы [94, 95] предполагают, что дегидратация изобутанола на цеолите типа феррьерит протекает с образованием изобутилкарбениевых ионов на бренстедовских кислотных центрах (рис. 4). Протонный перенос, ведущий к образованию изобутена, протекает в отсутствие воды, но тормозится в присутствии воды, а также при образовании мягкого кокса. Изобутилкарбениевый ион может диффундировать в структуру цеолита и реагировать с доступными и достаточно сильными бренстедовскими кислотными центрами, что ведет к изомеризации в линейные карбкатионы за счет метильного сдвига.

Эти бренстедовские кислотные центры (возможно расположенные на входе в поры цеолита) не подвержены воздействию воды и образующегося мягкого кокса, что приводит, при возросшем времени контакта и продолжительном времени работы

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 6 2021

катализатора, к высокой селективности по линейным бутенам. Авторы [94] также предполагают, что образование воды ингибирует реакцию протонного сдвига в изобутилкарбениевом ионе или депротонирование кислотных центров, способствующих образованию изобутена. Однако наличие воды не ингибирует кислотные центры, на которых протекает изомеризация изобутилкарбениевых ионов в линейные карбкатионы, что и приводит к образованию линейных бутенов. То есть, при высокой конверсии изобутанола наличие воды и образующегося кокса способствует ингибированию неселективных центров, отвечающих за реакцию протонного сдвига, что приводит к высокой селективности образования линейных бутенов.

Кинетику и механизм превращения изомерных бутанолов на цеолите HZSM-5 с кремнеземным модулем 50 изучали в [97]. Было показано, что изобутанол может дегидратироваться уже при 180°С, причем изобутен образуется вследствие прямой дегидратации изобутанола, а не через стадию образования диизобутилового эфира, как в случае *н*-бутанола.

Представленные выше данные демонстрируют возможность использования изобутанола, в том числе биогенного происхождения, для селективного получения ценных полупродуктов нефтехимии – изобутена и изомерных бутенов на различных оксидных катализаторах.

В то же время, согласно [98, 99] при превращении изобутанола на фосфатах  $Ni_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$  и  $Na_{1-2x}Cu_xZr_2(PO_4)_3$  протекают конкурентные реакции дегидратации и дегидрирования изобутанола с образованием изобутена или изобутаналя, соответственно. На катализаторах  $Bi_4V_{2-2x}Cu_{2x}O_{11-\delta}$  [100] удается селективно получать изобутаналь.

			Выход, мас. %			
№ п/п	Катализатор	Условия подачи изобутанола	олефины С <sub>2</sub> –С <sub>4</sub>	арены	БТК	Ссылка
1a	HZSM-5 (SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 38)	470°С, 0.68 МПа, 2.5 ч <sup>-1</sup> , мольное отношение азот/спирт = 1	8.1	21.1	16.3	
1б	0.51% Zn/H-ZSM-5 (SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 38)	0.34 МПа 0.34 МПа 0.68 МПа	17.9 20.5 12.7	16.4 16.4 19.5	12.8 13.3 15.0	[101]
1в	0.51% Zn/H-ZSM-5 (SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 28)/асбест	1.7 МПа 0.34 МПа	7.0 19.9	22.9 18.1	17.4 15.2	
2a	Цеолит USY $(SiO_2/Al_2O_3 = 8.6)$	450°C,	83.6 (80.1% – бутены)	2.5	0.9	[102]
2б 2в 2г	Цеолит Бета (SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 63.2) Цеолит ZSM-5 (SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 68.6) 5 $1\%$ Zn/ZSM-5 (SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 68.6)	0.1 МПа, 3.88 ч <sup>-1</sup>	41.2 4.3 9.3	15 42.3 61.4	7.9 35.3 54 4	
3а 3б	HZSM-5 (SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 25) 2% Ga/HZSM-5	550°С, 0.1 МПа, 1.25 ч <sup>-1</sup>	77.4 17.6	9.5 56.2	9.5 55.2	[93]
4	1.04% Ga/HZSM-5 (SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 56.3	400°С, 1.74 ч <sup>-1</sup> , подача гелия 15 мл/мин Подача углекислого газа	7.14 8.3	51 59.4	42.7 51.8	[103]
5a	HMFI ( $SiO_2/Al_2O_3 = 136$ )	550°С, 0.1 МПа, 2.0 ч <sup>-1</sup>	54	14	12	
5б	1% Zn/1% CrHMFI (SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 40)	550°С, 0.1 МПа, 2.1 ч <sup>-1</sup>	38	40	39	[104]
6 7	MFI/MCM-41 1% Zn/1% CrMFI/MCM-41	400°С, 0.1 МПа, 1.9 ч <sup>-1</sup> 450°С, 0.1 МПа, 2.3 ч <sup>-1</sup>	24	25 27	8	[105, 106] [107, 108]
8	HMFI/SiC	600°С, 2.73 ч <sup>-1</sup> , 0.1 МПа	66	18	17	[110]

**Таблица 2.** Катализаторы и условия проведения реакций превращения изобутанола в олефины C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> и ароматические углеводороды

Биоизобутанол также рассматривается как перспективное сырье для получения ценных полупродуктов основного органического синтеза – ароматических углеводородов, преимущественно бензол-толуол-ксилольной фракции  $C_6-C_8$  (БТК), а также олефинов  $C_2-C_4$ . Образование этих продуктов происходит результате превращений первично образующихся бутенов. В табл. 2 приведены данные о катализаторах и условия проведения превращений изобутанола, позволяющих получать указанные продукты.

Данные табл. 2 показывают, что более эффективными катализаторами получения ароматических углеводородов (в том числе БТК), являются цеолиты структурного типа MFI, промотированные цинком или галлием. Для селективного получения олефинов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> предпочтительно использовать непромотированные цеолиты структурного типа MFI (типа ZSM-5) и FAU (типа USY).

Авторы [101] показали (табл. 2, № 16), что при превращении изобутанола с использованием катализаторов на основе цеолита HZSM-5 более высокое давление способствует увеличению выхода аренов. Предполагается, что арены образуются из продуктов олигомеризации изобутена, полученного дегидратацией изобутанола. А увеличение давления, согласно принципу Ле-Шателье, смещает равновесие в сторону образования олигомеров изобутилена. Введение 0.51% цинкового промотора оказывало незначительное влияние на увеличение выхода аренов.

В то же время, по мнению авторов [102] введение цинка в цеолит HZSM-5 способствует повышению выхода аренов за счет подавления сильной бренстедовской кислотности непромотированного цеолита, поскольку присутствие в катализаторах сильных бренстедовских центров катализирует реакции крекинга, приводящие к образованию алканов С<sub>3</sub>-С<sub>4</sub>. Введение ионов цинка также способствует протеканию рекомбинантной десорбции атомов водорода с образованием молекулы Н<sub>2</sub>. Это приводит к подавлению реакций переноса водорода, снижению выхода алканов С<sub>3</sub>-С<sub>4</sub> и способствует протеканию реакции дегидрирования с образованием ароматических соединений. Видно (табл. 2, № 2г) что промотирование HZSM-5 цинком в количестве 5.1% существенно повышает выход аренов. Цеолиты Y и Бета в отличие от HZSM-5, более эффективны в образовании олефинов С2-С4 (табл. 2, № 2а-2в).

Авторы [93] объясняют высокое содержание этилена и пропилена в продуктах превращения изобутанола на HZSM-5 протеканием реакций крекинга олигомеров, образующихся при олигомеризации изобутена – первичного продукта дегидратации изобутанола.

Введение галлия (табл. 2, № 3б) способствует протеканию реакции дегидрирования промежуточных соединений за счет рекомбинантной десорбции атомов водорода (как и в случае с цинком), что ведет к увеличению выхода аренов.

Проведение конверсии изобутанола при дополнительной подаче в реактор углекислого газа [103] (табл. 2, № 4) также способствует повышению выхода аренов. Предполагается, что протеканию реакции дегидроциклизации олигомеров бутенов с образованием ароматических углеводородов способствует связывание образующегося водорода углекислым газом за счет обратной реакции водяного газа.

В [104] показано, что введение цинка и хрома в цеолит структурного типа HMFI с кремнеземным модулем 40 увеличивает как суммарное содержание кислотных центров, так и количество слабых кислотных центров и кислотных центров средней силы. Это способствует увеличению выхода аренов при превращении изобутанола (табл. 2, № 5). Непромотированный цеолит HMFI с кремнеземным модулем 136 преимущественно образует олефины  $C_2-C_4$  за счет преобладания сильных кислотных центров (табл. 2, № 5а). Превращения изобутанола также изучали с использованием в качестве катализатора микро-мезопористого композита HMFI/MCM-41 (табл. 2, № 6), синтезированного битемплатным гидротермально-микроволновым методом [105, 106]. Наблюдалась 100%-ная конверсия изобутанола. Выход жидких углеводородов составил 61 мас. %. Содержание бензола не превышало 1 мас. % при суммарных выходах аренов 25 мас. %, изо- и циклоалканов – 19 мас. %.

В [107, 108] показано, что синтезированный гидротермально-микроволновым методом микро-мезопористый композит HMFI/MCM-41, совместно промотированный цинком и хромом (табл. 2, № 7), может рассматриваться как перспективный катализатор получения *п*-ксилола из изобутанола. При 100%-ной конверсии изобутанола выход *п*-ксилола составил 7 мас. %. Содержание *п*-ксилола в полученных жидких углеводородах достигало 17 мас. %, а доля *п*-ксилола среди его изомеров – 78%. Совместное введение цинкового и хромового промоторов оказывает влияние на природу бренстедовских и льюисовских кислотных центров катализатора, что, видимо, способствует высокой селективности образования *п*-ксилола. Получаемый *п*-ксилол является наиболее востребованным изомером ксилолов, ценным полупродуктом для производства терефталевой кислоты и полиэтилентерефталата [109].

Авторами [110] сообщается о конверсии изобутанола на микро-мезопористом композите HMFI/SiC, синтезированном гидротермально-микроволновом методом непосредственно в протонной форме. Отмечается высокий суммарный выход ценных полупродуктов нефтехимии – олефинов  $C_2$ - $C_4$  и ароматических углеводородов – 84 мас. %. Содержание БТК в аренах составило 94%. Кроме этого, достигалась наибольшая производительность по пропилену среди известных катализаторов превращения изобутанола – 0.846 г/(г·кат·ч).

В работах [111–115] изучено применение изобутанола как сырья для получения синтез-газа паровым риформингом или реакцией кислородной конверсии. Разработка подобных процессов открывает путь от биоизобутанола к «зеленому» водороду и «зеленым» продуктам синтеза Фишера–Тропша.

На катализаторе Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наибольший выход водорода в кислородной конверсии изобутанола

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 6 2021

достигал 63% [114]. В работах [112–114] отмечается, что высокий выход водорода удалось достичь при паровом риформинге изобутанола на катализаторах Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В работе [112] при паровом риформинге изобутанола выход водорода составил 84% на катализаторе 25% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что согласуется с результатами, полученными в [113]. В [114] выход водорода около 80% достигнут на катализаторе 4.3% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Также для получения водорода из изобутанола используют автотермическую конверсию в присутствии воды и кислорода. В [116] на катализаторе 1% Rh/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> выход водорода составил 70% при 100%-ной конверсии спирта.

В ряду катализаторов, содержавших Ru, Ni, Ce, Zr, нанесенных на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, лучшие результаты в автотермической конверсии изобутанола показал катализатор 0.3 % Ru/10% Ni/3% Ce/Zr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, при использовании которого удалось полностью подавить образование кокса [117].

Авторы [118] изучали превращения изобутанола на катализаторах Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, модифицированных интерметаллидом TiFe<sub>0.95</sub>Zr<sub>0.03</sub>Mo<sub>0.02</sub> или его гидридом. При 350°С, давлении 5.0 МПа, скорости подачи изобутанола 0.5 ч<sup>-1</sup> в среде аргона конверсия изобутанола составляла 66-67%. Образовывалось 6-12% газообразных продуктов, 12-15% кислородсодержащих продуктов, преимущественно 2-метилпропаналя и изобутилбутирата, и, в зависимости от природы катализатора, различные по составу жидкие углеводороды. На гидридсодержащем катализаторе их выход составил 17%, причем они состояли преимущественно из диметилгексанов (выход 11%), других изоалканов (выход 5%) и ксилолов (выход 1%). На катализаторе, не содержащем гидридной фазы, выход жидких углеводородов, представленных олефинами и диенами, со следами толуола, составил 14%.

Таким образом, в результате каталитических превращений биоизобутанола можно реализовать процессы получения ценных полупродуктов нефтехимии – бутенов различного состава, ароматических углеводородов, олефинов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> с высоким содержанием пропилена и этилена, водорода.

## ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ПРОТЕКАНИЯ ПРЕВРАЩЕНИЙ ИЗОБУТАНОЛА НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Данные табл. 2 показывают, что катализаторы на основе цеолитов позволяют превращать изобутанол в такие ценные полупродукты нефтехимии, как олефины  $C_2-C_4$  и ароматические углеводороды. Поэтому представляет интерес более детально рассмотреть литературные данные о возможных механизмах превращения изобутанола на цеолитных катализаторах.

Перспективными катализаторами превращения изобутанола в ароматические углеводороды и олефины  $C_2-C_4$  являются катализаторы, содержащие цеолиты структурного типа MFI (типа ZSM-5). Превращения изобутанола на цеолитных катализаторах – комплекс последовательных и параллельных реакций, первая стадия которых – дегидратация спирта с образованием изобутена, способного к дальнейшей изомеризации и олигомеризации. Суммарная кислотность, соотношение бренстедовских и льюисовских кислотных центров, пористая структура цеолита и природа промотирующих добавок оказывают определяющее влияние на протекание последующих превращений бутенов и состав конечных продуктов.

Авторы [93], изучая превращение изобутанола в олефины и ароматические углеводороды на цеолите HZSM-5, предложили схему образования продуктов реакции, показанную на рис. 5.

Образующиеся в результате процессов дегидратации и изомеризации изобутен и бутены димеризуются в олефины  $C_8$  и способны далее превращаться в олефины  $C_2$ – $C_5$  и  $C_6$ – $C_8$  в результате обратимых реакций крекинга и олигомеризации. По мнению авторов, прямая циклизация и дегидрирование олефинов  $C_6$ – $C_8$  происходят в незначительной степени и вносят минимальный вклад в образование ароматических соединений. Предполагается, что образование ароматических углеводородов и низкомолекулярных алканов  $C_2$ – $C_5$  происходят в результате протекания реакций с переносом водорода между олефинами  $C_2$ – $C_5$  и  $C_6$ – $C_8$ .

В той же работе, используя данные ИК-Фурье спектроскопии диффузного отражения, авторы установили, что при превращении изобутанола на промотированном галлием катализаторе Ga–ZSM-5



Рис. 5. Схема превращений изобутанола на цеолите HZSM-5 (адаптирована из [93]).

протекают те же реакции, что и на катализаторе HZSM-5.

Однако введение галлия способствует возрастанию вклада реакции дегидроциклизации олефинов  $C_6-C_8$  с образованием ароматических углеводородов. Среди ароматических соединений преобладают углеводороды  $C_8$  (этилбензол и ксилолы), которые образуются в результате взаимодействии двух молекул бутена/изобутена и дегидроциклизации димеров. В то же время бензол и толуол, по мнению авторов, образуются в результате вторичных процессов, таких как крекинг олефинов  $C_8$  и олигомеризация олефинов  $C_2-C_5$ . Авторы отмечают, что введение галлия не препятствовало протеканию реакций переноса водорода, поскольку селективность образования алканов  $C_2-C_5$  осталась практически неизменной.

Также авторами [93] отмечается, что на не содержащих цеолит катализаторах 2% Ga–SiO<sub>2</sub> и 4% Ga–SiO<sub>2</sub> выход бутенов достигал практически 100% в расчете на поданный изобутанол. То есть, частицы оксида галлия катализируют лишь дегидратацию изобутанола и его изомеризацию, но не участвуют в дальнейших вторичных реакциях превращений изобутена и бутенов. Поэтому Ga–SiO<sub>2</sub>, преимущественно содержащий льюисовские кислотные центры, может быть использован в качестве селективного катализатора получения бутенов. Протекание

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 6 2021

вторичных процессов образования ароматических углеводородов невозможно без участия бренстедовских кислотных центров цеолита HZSM-5. Таким образом, наличие пары бренстедовских кислотных центров цеолита и ионов галлия (которые частично замещают бренстедовские кислотные центры) приводит к «синергетическому эффекту», способствующему селективному образованию аренов. Аналогичный вывод был сделан другими авторами при изучении дегидрирования пропана [119] и превращения метанола в арены [120].

В [103] изучали превращение изобутанола на непромотированных и промотированных Ga или Zn цеолитах HZSM-5 с дополнительной подачей в реактор углекислого газа. Авторы предполагают, что углекислый газ может взаимодействовать с водородом, который образуется при дегидроциклизации олефинов, с образованием монооксида углерода и воды. Это, в свою очередь, способствует смещению равновесия в сторону дегидроциклизации олефинов и образования ароматических углеводородов (рис. 6).

Суммарная схема превращений изобутанола в ароматические углеводороды на промотированном цеолите M/ZSM-5, предложенная в [103], приведена на рис. 7.

Изобутилен образуется при дегидратации изобутанола, затем димеризуется с образованием изоолефинов С<sub>8</sub>, после чего протекают реакции



**Рис. 6.** Схема смещения равновесия в сторону образования ароматических углеводородов при участии углекислого газа в превращении изобутанола на цеолитах (адаптирована из [103]).



**Рис. 7.** Предполагаемый механизм ароматизации изобутанола на M/ZSM-5 в присутствии углекислого газа (адаптирована из [103]).

олигомеризации и дегидроциклизации с образованием аренов. На примере катализатора Ga–ZSM-5, авторами было доказано, что активированный на частицах галлия углекислый газ связывает образующийся в качестве продукта дегидроциклизации водород, что приводит к увеличению выхода ароматических углеводородов.

Приведенные в литературе данные о маршрутах превращения изобутанола на цеолитных катализаторах показывают, что образующийся в результате дегидратации изобутанола изобутен подвергается олигомеризации с образованием изоолефинов  $C_8$  и выше. Однако, дальнейшие стадии превращения олигомеров изобутена в ароматические углеводороды, согласно литературным данным, зависят от присутствия и природы промоторов. Присутствие

промоторов способствует протеканию процессов дегидроциклизации, в то время как на непромотированных цеолитах арены могут преимущественно образовываться за счет реакций переноса водорода. Необходимо отметить, что введение промоторов (Zn, Ga) ведет к созданию дополнительных льюисовских кислотных центров, что, с одной стороны облегчает протекание стадии дегидратации спирта, а с другой стороны может способствовать возникновению «синергетического эффекта» с бренстедовскими кислотными центрами [93], на которых протекают реакции олигомеризации, циклизации и дегидроциклизации, приводящие к образованию ароматических углеводородов. Кроме этого, данные промоторы способствуют дегидрированию за счет рекомбинантной десорбции атомов водорода.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленный материал показывает, что достижения генной инженерии позволили реализовать в промышленном масштабе получение биоизобутанола из продуктов переработки различных видов растительного сырья. Существующие мощности по производству биоэтанола могут быть успешно перепрофилированы для получения биоизобутанола. В результате биоизобутанол становится перспективным возобновляемым сырьем для получения компонентов моторных топлив и продуктов нефтехимии. Использование биоизобутанола в качестве добавки к моторным топливам имеет ряд преимуществ по сравнению с другими биоспиртами.

Одними из ключевых продуктов переработки биоизобутанола являются изобутилен и бутены. Для селективного получения изобутена предпочтительно использовать в качестве катализатора γ-оксид алюминия, а для получения линейных бутенов – цеолит структурного типа феррьерит.

Каталитические системы на основе цеолитов структуры MFI позволяют получать из биоизобутанола олефины  $C_2-C_4$  с высоким содержанием пропилена и этилена, а также ароматические углеводороды с высоким содержанием бензол-толуол-ксилольной фракции, в том числе, *n*-ксилола.

Все это позволяет рассматривать биоизобутанол как конкурентноспособное перспективное возобновляемое альтернативное нефтяному сырье для получения «зеленых» углеводородов и целого ряда ценных нефтехимических продуктов. Использование биоизобутанола расширяет сырьевую базу нефтехимии, способствует декарбонизации промышленности и снижению нагрузки на окружающую среду за счет поддержания баланса производимого и потребляемого углекислого газа.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Дедов Алексей Георгиевич, д.х.н., академик РАН, г.н.с. ИНХС РАН; зав. кафедрой общей и неорганической химии, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-8086-2345

Караваев Александр Александрович, к.х.н., и.о. н.с., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-3258-9126

Локтев Алексей Сергеевич, д.х.н., проф., и.о.

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 6 2021

г.н.с. ИНХС РАН, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-5841-8085

Осипов Александр Константинович, аспирант, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-5327-7842

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа была выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН и гранта РФФИ № 20–03–00492.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zhang K., Zhang F., Wu Y.-R. Emerging technologies for conversion of sustainable algal biomass into value-added products: a state-of-the-art review // Sci. Total Environ. 2021. V. 784. № 147024. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147024
- 2. Zacharopoulu V., Lemonidu A.A. Olefins from biomass intermediates: a review // Catalysts. 2018. V. 8. P. 2–19. https://doi.org/10.3390/catal8010002
- Kumbhar P., Sawant J., Ghosalkar A. Chapter 13. Catalysis for renewable chemicals // Ind. Catal. Processes Fine Spec. Chem. 2016. P. 597–662. https://doi.org/10.1016/ B978-0-12-801457-8.00013-6
- Ahmad F.B., Zhang Z., Doherty W.O.S., O'Hara I.M. The outlook of the production of advanced fuels and chemicals from integrated oil palm biomass biorefinery // Renewable Sustainable Energy Rev. 2019. V. 109. P. 386–411. https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.04.009
- 5. *Goldemberg J.* How much could biomass contribute to reaching the Paris Agreement goals? // Biofuels, Bioprod. Biorefin. 2017. V. 11. № 2. P. 237–238. https://doi. org/10.1002/bbb.1762
- Kumar G., Dharmaraja J., Arvindnarayan S., Shoban S., Bakonyi P., Saratale G.D., Nemestóthy N., Bélafi-Bakó K., Yoon J.-J., Kim S.-H. A comprehensive review on thermochemical, biological, biochemical and hybrid conversion methods of bio-derived lignocellulosic molecules into renewable fuels // Fuel. 2019. V. 251. P. 352–367. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.04.049
- Bastian S., Liu X., Meyerowitz J., Snow C.D., Chen M.M.Y., Arnold F.H. Engineered ketol-acid reductoisomerase and alcohol dehydrogenase enable anaerobic 2-methylpropan-1-ol production at theoretical yield in *Escherichia coli* // Metab. Eng. 2011. V. 13. P. 345–352. https://doi. org/10.1016/j.ymben.2011.02.004

- Lin P.P., Rabe K.S., Takasumi J.L., Kadisch M., Arnold F.H., Liao J.C. Isobutanol production at elevated temperatures in thermopholic *Geobacillus thermogluco*sidasius // Metab. Eng. 2014. V. 24. P. 1–8. https://doi. org/10.1016/j.ymben.2014.03.006
- Liu X., Bastian S., Snow C.D., Brustard E.M., Saleski T.E., Xu J.-H., Meinhold P., Arnold F.H. Structure-guided engineering of Lactococcus lactis alcohol dehydrogenase LlAdhA for improved conversion of isobutyraldehyde to idobutanol // J. Biotechnol. 2012. V. 164. P. 188–195. https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2012.08.008
- 10. https://gevo.com/why-biofuels/types-of-biofuels/ (дата обращения 16.05.2021).
- https://www.bp.com/en\_us/united-states/home/news/ press-releases/bp-and-dupont-joint-venture-butamax-acquisition-of-ethanol-facility-in-kansas.html (дата обращения 16.05.2021).
- Buelter T., Hawkins A., Porter-Scheinman S., Meinhold P., Dundon C.A., Aristidou A., Urano J., Peters M., Dey M., Jancauskas J., Kelly J., Berry R. Reduced by-product accumulation for improved production of isobutanol // Patent US № 8133715B2. 2012.
- 13. https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/gevo010711.pdf (дата обращения 16.05.2021)
- 14. Donaldson G., Eliot A, Flint D., Maggio-Hall L.A., Nagarajan V. Fermentive production of four carbon alcohols // Patent US № 8273558B2. 2012.
- 15. Lia D.-I., Nelson M.J., Bramucci M.G. Fermentive production of isobutanol using highly active ketol-acid reductoisomeraze enzymes // Patent WO № 2008130995A3. 2008.
- Hammer S.C., Knight A. M., Arnold F.H. Design and evolution of enzymes for non-natural chemistry // Current opinion in sustainable and green chemistry. 2017. V. 7. P. 23–30. https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2017.06.002
- Brustad E.M., Arnold F.H. Optimizing non-natural protein function with directed evolution // Curr. Opin. Chem. Biol. 2011. V. 15. P. 201–210. https://doi.org/10.1016/j. cbpa.2010.11.020
- McIntosh J.A., Farwell C.C., Arnold F.H. Expanding P450 catalytic reaction space through evolution and engineering // Curr. Opin. Chem. Biol. 2014. V. 19. P. 126–134. https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2014.02.001
- 19. *Tracewell C.A., Arnold F.H.* Directed enzyme evolution: climbing fitness peaks one amino acid at a time // Curr. Opin. Chem. Biol. 2009. V. 13. P. 3–9. https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2009.01.017
- https://www.bio.org/sites/default/files/legacy/bioorg/docs/1030AM-Christopher%20Ryan.pdf (дата обращения 17.05.2021).
- 21. Kondo T., Tezuka H., Ishii J., Matsuda F., Ogino C., Kondo A. Genetic engineering to enhance the Ehrlich pathway and alter carbon flux for increased isobutanol

production from glucose by Saccharomyces cerevisiae // J. Biotechnol. 2012. V. 159. № 1–2. P. 32–37. https://doi. org/10.1016/j.jbiotec.2012.01.022

- 22. Brat D., Weber C., Lorenzen W., Bode H.B., Boles E. Cytosolic re-localization and optimization of valine synthesis and catabolism enables increased isobutanol production with the yeast Saccharomyces cerevisiae // Biotechnol. Biofuels. 2012. V. 5. № 65. https://doi. org/10.1186/1754-6834-5-65
- 23. Smith K.M., Cho K.M., Liao J.C. Engineering Corynebacterium glutamicum for isobutanol production // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2010. V. 87. № 3. P. 1045–1055. https://doi.org/10.1007/s00253-010-2522-6
- Blombach B., Riester T., Wieschalka S., Ziert C., Youn J.W., Wendisch V.F., Eikmanns B.J. Corynebacterium glutamicum tailored for efficient isobutanol production // Appl. Environ. Microbiol. 2011. V. 77. № 10. P. 3300–3310. https://doi.org/10.1128/AEM.02972-10
- 25. *Atsumi S., Hanai T., Liao J.C.* Non-fermentative pathways for synthesis of branched-chain higher alcohols as biofuels // Nature. 2008. V. 451. P. 86–89. https://doi. org/10.1038/nature06450
- 26. Li S., Huang D., Li Y.W., Jia X. Rational improvement of the engineered isobutanol-producing Bacillus subtilis by elementary mode analysis // Microb Cell Fact. 2012. V. 11. № 101. https://doi.org/10.1186/1475-2859-11-101
- 27. Fu C., Li Z., Jia C., Zhang W., Zhang Y., Yi C., Xie S. Recent advances on bio-based isobutanol separation // Energy Convers. Manage.: X. 2021. V. 10. № 100059. https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2020.100059
- Jung H.-M., Lee J.Y., Lee J.-H, Oh M.-K. Improved production of isobutanol in pervaporation-coupled bioreactor using sugarcane bagasse hydrolysate in engineered Enterobacter aerogenes // Bioresour. Technol. 2018. V. 259. P. 373–380. https://doi.org/10.1016/j. biortech.2018.03.081
- Patel A., Carlson R.P., Henson M.A. / In silico analysis of synthetic multispecies biofilms for cellobiose-to-isobutanol conversion reveals design principles for stable and productive communities // Biochem. Eng. J. 2021. V. 172. № 108032. https://doi.org/10.1016/j. bej.2021.108032
- Acedos M.G., de la Torre I., Santos V.E., Garcia-Ohoa F., Garcia J.L., Galan B. Modulating redox metabolism to improve isobutanol production in Shimwellia blattae // Biotechnol. Biofuels. 2021. V. 14. № 8. https://doi. org/10.1186/s13068-020-01862-1
- Su Y., Shao W., Zhang A., Zhang W. Improving isobutanol tolerance and titers through EMS mutagenesis in Saccharomyces cerevisiae // FEMS Yeast Res. 2021. V. 21. № 2. https://doi.org/10.1093/femsyr/foab012
- 32. Nitschel R., Ankenbauer A., Welsch I., Wirth N.T., Massner C., Ahmad N., McColm S., Borges F., Fotheringham I.,

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 6 2021

*Takors R., Blombach B.* Engineering Pseudomonas putida KT2440 for the production of isobutanol // Eng. Life Sci. 2020. V. 20. № 5–6. P. 148–159. https://doi. org/10.1002/elsc.201900151

- 33. Ankenbauer A., Nitschel R., Teleki A., Müller T., Favilli L., Blombach B., Takors R. Micro-aerobic production of isobutanol with engineered Pseudomonas putida // Eng. Life Sci. 2021. V. 21. № 7. P. 475–488. https://doi. org/10.1002/elsc.202000116
- Yang J., Kim J.K., Ahn J.-O., Song Y.-H., Shin C.-S., Park Y.-C., Kim K.H. Isobutanol production from empty fruit bunches // Renewable Energy. 2020. V. 157. P. 1124–1130. https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.05.067
- Baez A., Cho K.-M., Liao J.C. High-flux isobutanol production using engineered Escherichia coli: a bioreactor study with in situ product removal // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2011. V. 90. P. 1681–1690. https://doi. org/10.1007/s00253-011-3173-y
- Fu C., Li Z., Zhang Y., Yi C., Xie S. Assessment of extraction options for a next-generation biofuel: recovery of bio-isobutanol from aqueous solutions // Eng. Life Sci. 2021. https://doi.org/10.1002/elsc.202000090
- Claessens B., Wittevrongel G.R., Rey F., Valencia S., Cousin-Saint-Remi J., Baron G.V., Denayer J.F.M. Capturing renewable isobutanol from model vapor mixtures using an all-silica beta zeolite // Chem. Eng. J. (Amsterdam, Neth.). 2021. V. 412. № 128658. https://doi. org/10.1016/j.cej.2021.128658
- Ma Z-X., Zhang M., Zhang C.-T., Zhang H., Mo X.-H., Xing X.-H., Yang S. Metabolomic analysis improves bioconversion of methanol to isobutanol in Methylorubrum extorquens AM1 // Biotechnology J. 2021. V. 16. № 6. № 2000413. https://doi.org/10.1002/biot.202000413
- 39. Hermann M., Teleki A., Weitz S., Niess A., Freund A., Bengelsdorf F. R., Dürre P., Takors R. Identifying and engineering bottlenecks of autotrophic isobutanol formation in recombinant C. ljungdahlii by systemic analysis // Front. Bioeng. Biotechnol. 2021. V. 9. Article 647853 https://doi.org/10.3389/fbioe.2021.647853
- Weitz S., Hermann M., Linder S., Bengelsdorf F.R., Takors R., Dürre P. Isobutanol Production by Autotrophic Acetogenic Bacteria // Front. Bioeng. Biotechnol. 2021. V. 9. Article 657253. https://doi.org/10.3389/ fbioe.2021.657253
- Guterl J.-K., Garbe D., Carsten J., Steffler F., Sommer B., Reibe S., Philipp A., Haack M., Ruhmann B., Koltermann A., Kettling U., Bruck T., Sieber V. Cell-free metabolic engineering: production of chemicals by minimized reaction cascades // ChemSusChem. 2012. V. 5. № 11. P. 2165–2172. https://doi.org/10.1002/cssc.201200365
- 42. Opgenorth P.H., Korman T.P., Iancu L., Bowie J.U. A molecular rheostat maintains ATP levels to drive a synthetic biochemistry system // Nat. Chem. Biol. 2017.

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 6 2021

V. 13. P. 938–942. https://doi.org/10.1038/nchembio.2418

- 43. Sherkhanov S., Korman T.P., Chan S., Liu H., Sawaya M.R., Hsu W.-T., VikramT., Cheng T., Bowie J.U. Isobutanol production freed from biological limits using synthetic biochemistry // Nat. Commun. 2020. V. 11. № 4292. https://doi.org/10.1038/s41467-020-18124-1
- Feldman R.R., Gunawardena U., Urano J., Meinhold P., Aristidou A.A., Dundon C.A, Smith C. Yeast organism producing isobutanol at a high yield // Panent US № 8017375B2. 2011.
- 45. Evanko W.A., Eyal A.M., Glassner D., Miao F., Aristidou A., Evans K., Gruber P., Hawkins A. Recovery of higher alcohols from dilute aqueous solutions // Patent US № 8101808B2. 2012.
- 46. Donaldson G., Eliot A, Flint D., Maggio-Hall L.A., Nagarajan V. Fermentive production of four carbon alcohols // Paten US № 7851188 B2. 2010.
- 47. *Brownstein A*. Renewable Motor Fuels. Elsevier. 2015. 134 p. ISBN: 978-0-12-800970-3
- Atsonios K., Kougioumtzis M.-A., Panopoulos K.D., Kakaras E. Alternative thermochemical routes for aviation biofuels via alcohol synthesis: process modeling, technoeconomic assessment and comparison // Appl. Energy. 2015. V. 138. P. 346–366. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.10.056
- Atsonios K., Christodoulou Ch., Koytsoumpa E.-I., Panopoulos K.D, Kakaras. Em. Plant design aspects of catalytic biosyngas conversion to higher alcohols // Biomass Bioenergy. 2013. V. 53. P. 54–64. https://doi. org/10.1016/j.biombioe.2013.01.035
- 50. https://www.pnnl.gov/main/publications/external/ technical\_reports/PNNL-16763.pdf (дата обращения 25.08.2021).
- Surisetty V.R., Dalai A.K., Kozinski J. Alcohols as alternative fuels: an overview // Appl. Catal. A. 2011. V. 404. № 1–2. P. 1–11. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.07.021
- 52. Carlini C., Girolamo M.D., Marchionna M., Noviello M., Galletti A.M.R, Sbrana G. Selective synthesis of isobutanol by means of the Guerbet reaction: Part 1. Methanol/n-propanol condensation by using copper based catalytic systems // J. Mol. Catal. A: Chem. 2002. V. 184. № 1–2. P. 273–280. https://doi.org/10.1016/ S1381-1169(02)00007-9
- 53. Carlini C., Girolamo M.D., Macinai A., Marchionna M., Noviello M., Galletti A.M.R, Sbrana G. Selective synthesis of isobutanol by means of the Guerbet reaction: Part 2. Reaction of methanol/ethanol and methanol/ ethanol/n-propanol mixtures over copper based/MeO-Na catalytic systems // J. Mol. Catal. A: Chem. 2003. V. 200. № 1–2. P. 137–146. https://doi.org/10.1016/ S1381-1169(03)00042-6

- Carlini C., Girolamo M.D., Macinai A., Marchionna M., Noviello M., Galletti A.M.R, Sbrana G. Synthesis of isobutanol by the Guerbet condensation of methanol with n-propanol in the presence of heterogeneous and homogeneous palladium-based catalytic systems // J. Mol. Catal. A: Chem. 2003. V. 204–205. P. 721–728. https://doi.org/10.1016/S1381-1169(03)00357-1
- Ueda W., Ohshida T., Kuwabara T., Morikawa Y. Condensation of alcohol over solid-base catalyst to form higher alcohols // Catal. Lett. 1992. V. 12. P. 97–104. https://doi.org/10.1007/BF00767192
- 56. Qiang Liu Q., Guoqiang Xu G., Xicheng Wang X., Mu X. Selective upgrading of ethanol with methanol in water for the production of improved biofuel–isobutanol // Green Chem. 2016. V. 18. P. 2811–2818. https://doi. org/10.1039/C5GC02963E
- 57. Wingad R.L., Bergström E.J.E., Everett M., Pellow K.J., Wass D.F. Catalytic conversion of methanol/ethanol to isobutanol – a highly selective route to an advanced biofuel // Chem. Commun. 2016. V. 52. P. 5202–5204. https://doi.org/10.1039/C6CC01599A
- Pellow K.J., Wingad R.L., Wass D.F. Towards the upgrading of fermentation broths to advanced biofuels: a water tolerant catalyst for the conversion of ethanol to isobutanol // Catal. Sci. Technol. 2017. V. 7. P. 5128– 5134. https://doi.org/10.1039/C7CY01553D
- Ndou A.S., Plint N., Coville N.J. Dimerization of ethanol to butanol over solid-base catalysts // Appl. Catal., A. 2003. V. 251. № 2. P. 337–345. https://doi.org/10.1016/ S0926-860X(03)00363-6
- León M., Díaz E., Vega A., Ordóñez S., Auroux A. Consequences of the iron–aluminium exchange on the performance of hydrotalcite-derived mixed oxides for ethanol condensation // Appl. Catal., B. 2011. V. 102. № 3–4. P. 590–599. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.12.044
- Dowson G.R.M., Haddow M.F., Lee J., Wingad R.L., Wass D.F. Catalytic conversion of ethanol into an advanced biofuel: unprecedented selectivity for *n*-butanol // Angew. Chem. Int. Ed. 2013. V. 52: I. 34. P. 9005–9008. https://doi.org/10.1002/anie.201303723
- Erickson B., Nelson J.E., Winters P. Perspective on opportunities in industrial biotechnology in renewable chemicals // Biotechnol. J.. 2012. V. 7. P. 176–185 https://doi.org/10.1002/biot.201100069
- 63. https://www.energy.gov/sites/prod/files/2014/05/f15/ b13\_lund\_ap-1.pdf (дата обращения 29.07.2021).
- 64. https://www.bio.org/sites/default/files/legacy/bioorg/docs/1030AM-Christopher%20Ryan.pdf (дата обращения 25.06.2021).
- 65. Sutter M., Da Silva E., Duguet N., Raoul Y., Metay E., Lemaire M. Glycerol ether synthesis: a bench test for green chemistry concept and technologies // Chem. Rev.

2015. V. 115. P. 8609-8651. https://doi.org/10.1021/ cr5004002

- Lin Z., Nikolakis V., Ierapetritou M. Alternative approaches for *p*-xylene production from starch: technoeconomic analysis // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. V. 53. P. 10688–10699. https://doi.org/10.1021/ie402469j
- Goortani B.M., Gaurav A., Deshpande A., Ng F.T.T., Rempel G.L. Production of isooctane from isobutene: energy integration and carbon dioxide abatement via catalytic distillation // Ind. Eng. Chem. Res. 2015. V. 54. P. 3570–3581. https://doi.org/10.1021/ie5032056
- 68. Davidson G.J.E., Arsenault G., Foellinger T., Schenkel R.-I., Kulbaba K., Watson J.L. // Patent. US № 9126877B2. 2015.
- Breitkreuz K., Menne A., Kraft A. New process for sustainable fuels and chemicals from bio-based alcohols and acetone // Biofuels, Bioprod. Bioref. 2014. V. 8. № 4. P. 504–515. https://doi.org/10.1002/bbb.1484
- 70. *Stern G., Dobramysl W.* Storage-stable lacquer resins // Patent US № 4180488. 1979.
- Yasukazu O., Kazumi K., Tetsuo O. Study on zinc o,o-diisobutyl dithiophosphate as antioxidant // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1978. V. 51. P. 3606–3609. https://doi. org/10.1246/bcsj.51.3606
- 72. Aysu T., Kucuk M.M., Demirbas A. Optimization of process variables for supercritical liquefaction of giant fennel // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 55912–55923. https:// doi.org/10.1039/C4RA07790C
- Wu H., Zheng J., Wang G. Catalytic liquefaction of switchgrass in isobutanol/water system for bio-oil development over bifunctional Ni-HPMo/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Al-MCM-41 catalysts // Renewable Energy. 2019. V. 141. P. 96–106. https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.03.135
- 74. Regalbuto C., Pennisi M., Wigg B., Kyritsis D. Experimental investigation of butanol isomer combustion in sprk ignition engines // SAE. 2012. World Congr. Exhib, SAE International. 2012. https://doi.org/10.4271/2012-01-1271
- 75. Merola S.S., Valentino G., Tornatore C., Marchitto L. In-cylinder spectroscopic measurements of knocking combustion in a SI engine fueled with butanol-gasoline blend // Energy. 2013. V. 62. P. 150–161. https://doi. org/10.1016/j.energy.2013.05.056
- Wei H., Feng D., Pan J., Shao A., Pan M. Knock characteristics of SI engine fueled with *n*-butanol in combination with different EGR rate // Energy. 2017. V. 118. P. 190–196. https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.11.134
- 77. Chen Z., Yang F., Xue S., Wu Z., Liu J. Impact of higher n-butanol addition on combustion and performance of GDI engine in stoichiometric combustion // Energy Convers. Manag. 2015. V. 106. P. 385–392. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.09.051

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 6 2021

- Elfasakhany A., Mahrous A.F. Performance and emissions assessment of n-butanol-methanol-gasoline blends as a fuel in spark-ignition engines // Alexandria Eng Jour. 2016. V. 55. № 3. P. 3015–3024. https://doi.org/10.1016/j.aej.2016.05.016
- Irimescu A. Performance and fuel conversion efficiency of a spark ignition engine fueled with iso-butanol // Appl. Energy. 2012. V. 96. P. 477–483. https://doi. org/10.1016/j.apenergy.2012.03.012
- Ji C., Sarathy S.M., Veloo P.S., Westbrook C.K., Egolfopoulos F.N. Effect of fuel branching on the propagation of octane isomers flames // Combust. Flame. 2012. V. 159. P. 1426–1436. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2011.12.004
- Davis S.G., Law C.K. Determination of and fuel structure effects on laminar flame speeds of C<sub>1</sub> to C<sub>8</sub> hydrocarbons // Combust. Sci. Technol. 1998. V. 140. P. 427–449. https:// doi.org/10.1080/00102209808915781
- Moss J.T., Berkowitz A.M., Oehlschlaeger M.A., Biet J., Warth V., Glaude P.-A, Battin-Leclerc F. An experimental and kinetic modeling study of the oxidation of the four isomers of butanol // J. Phys. Chem. A. 2008. V. 112. P. 10843–10855. https://doi.org/10.1021/jp806464p
- Liu W., Kelley A.P., Law C.K. Non-premixed ignition, laminar flame propagation, and mechanism reduction of n-butanol, isobutanol, and methyl butanoate // Proc. Combust. Inst. 2011. V. 33. P. 995–1002. https://doi. org/10.1016/j.proci.2010.05.084
- Elfasakhany A. Experimental investigation on SI engine using gasoline and a hybrid *iso*-butanol/gasoline fuel // Energy Convers Manag. 2015. V. 95. P. 389–405. https:// doi.org/10.1016/j.enconman.2015.02.022
- Karabektas M., Hosoz M. Performance and emission characteristics of a diesel engine using isobutanol-diesel fuel blends // Renewable Energy. V. 34. P. 1554–1559. https://doi.org/10.1016/j.renene.2008.11.003
- Aakko-Saksa P.T., Rantanen-Kolehmainen L.M., E. Skyttä E. Ethanol, isobutanol, and biohydrocarbons as gasoline components in relation to gaseous emissions and particulate matter // Environ. Sci. Technol. 2014. V. 48. P. 10489–10496. https://doi.org/10.1021/es501381h
- European Commission. From the sugar platform to the biofuels and biochemicals. Final report for the European Commission Directorate-General Energy. № ENER/ C2/423-2012/SI2.673791. 2015.
- Taylor J.D., Jenni M.M., Peters M.W. Dehydration of fermented isobutanol for the production of renewable chemicals and fuels // Top. Catal. 2010. V. 53. P. 1224– 1230. https://doi.org/10.1007/s11244-010-9567-8
- Macho V., Králik M., Jurecekova E., Hudec J., Jurecek L. Dehydration of C<sub>4</sub> alkanols conjugated with a positional and skeletal isomerization of the formed C<sub>4</sub> alkenes //

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 6 2021

Appl. Cat. A: General. 2001. V. 214. P. 251–257. https:// doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00497-5

- Saad L., Riad M. Characterization of various zinc oxide catalysts and their activity in the dehydration-dehydrogenation of isobutanol // J. Serb. Chem. Soc. 2008. V. 73. P. 997–1009. https://doi.org/10.2298/JSC0810997S
- Buniazet Z., Couble J., Bianchi D., Rivallan M., Cabiac A., Maury S., Loridant S. Unravelling water effects on solid acid catalysts: Case study of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> as a catalyst for the dehydration of isobutanol // J. Catal. 2017. V. 348. P. 125–134. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.12.007
- Buniazet Z., Lorentz C., Cabiac A., Maury S., Loridant S., Supported oxides catalysts for the dehydration of isobutanol into butenes: relationships between acidic and catalytic properties // Mol. Cat. 2018. V. 451. P. 143–152. https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.12.007
- 93. Du Z.-Y., Zhang B.-B., Chen T.-S., Betancur Y., Li W.-Y. Conversion of isobutanol to olefins and aromatics over HZSM-5-based catalysts: tuning of product selectivity // Energy Fuels. 2019. V. 33. P. 10176–10184. https://doi. org/10.1021/acs.energyfuels.9b02454
- 94. Buniazet Z., Cabiac A., Maury S., Bianchi D., Loridant S. Unexpected selectivity of ferrierite for the conversion of isobutanol to linear butenes and water effects // Appl. Catal. B: Environmental. 2019. V. 243. P. 594–603. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.11.007
- 95. Van Daele S., Minoux D., Nesterenko N., Maury S., Coupard V., Valtchev V., Travert A., Gilson J.-P. A highly selective FER-based catalyst to produce *n*-butenes from isobutanol // Appl. Catal. B: Environmental. 2021. V. 284. № 119699. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119699
- 96. Hong E., Sim H.-I., Shin C.-H. The effect of Brønsted acidity of WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalysts in dehydration reactions of C<sub>3</sub> and C<sub>4</sub> alcohols // Chem. Eng. J. (Amsterdam, Neth.). 2016. V. 292. P. 156–162. https://doi.org/10.1016/j. cej.2016.01.042
- 97. Gunst D., Alexopoulos K., Van Der Borght K., John M., Galvita V., Reyniers M.-F., Verberckmoes A. Study of butanol conversion to butenes over H-ZSM-5: Effect of chemical structure on activity, selectivity and reaction pathways // Appl. Cat. A: General. 2017. V. 539. P. 1–12. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.03.036
- 98. Danilova M.N., Pylinina A.I., Kasatkin E.M., Bratchikova I.G., Mikhalenko I.I., Yagodovskii V.D. Reactions of isobutanol over a NASICON-type Ni-containing catalysts activated by plasma treatment // Kinet. Catal. 2015. V. 56. № 4. P. 476–479 https://doi.org/10.1134/ S0023158415040060
- Pylinina A.I., Mikhalenko I.I., Ermilova M.M., Orekhova N.V., Pet'kov V.I. Dehydration of butanols on copper-containing zirconium ortophosphates // Russ. J. Phys. Chem. A. 2010. V. 84. № 3. P. 400–404. https://doi.org/10.1134/S0036024410030106

- 100. Povarova E.I., Pylinina A.I., Mikhalenko I.I. Isobutanol dehydrogenation on copper-containing bismuth vanadates // Russ. J. Phys. Chem. A. V. 87. № 4. P. 560–564. https://doi.org/10.1134/S0036024413040237
- Van Mao R.L., McLaughlin G.P. Conversion of light alcohols to hydrocarbons over ZSM-5 zeolite and asbestos-derived zeolite catalysts // Energy Fuels. 1989. V. 3. № 5. P. 620–624. https://doi.org/10.1021/ef00017a016
- 102. Yu L., Huang S., Zhang S., Liu Z., Xin W., Xie S., Xu L. Transformation of isobutyl alcohol to aromatics over zeolite-based catalysts // ACS Catal. 2012. V. 2. P. 1203–1210. https://doi.org/10.1021/cs300048u
- 103. Mo Y.-H., Choi Y.-J., Choi H., Park S.-E. Aromatization of iso-butanol with CO<sub>2</sub> as an enhancer over ZSM-5 catalysts // Res Chem Intermed. 2017. V. 43. P. 7223–7239. https://doi.org/10.1007/s11164-017-3070-9
- 104. Dedov A.G., Karavaev A.A., Loktev A.S., Mitinenko A.S., Moiseev I.I. Isobutanol conversion to petrochemicals using MFI-based catalysts synthesized by a hydrothermal-microwave method // Catal. Today. 2021. V. 367. P. 199–204. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.04.064
- 105. Дедов А.Г., Локтев А.С., Караваев А.А., Моисеев И.И. Способ получения жидких углеводородов // Патент РФ № 2617119. 2016.
- 106. Дедов А.Г., Локтев А.С., Караваев А.А., Карташева М.Н., Маркин С.В., Моисеев И.И. Микромезопористый композит MFI/MCM-41 как новый катализатор получения жидких углеводородов конверсией изобутилового спирта // Доклады Академии Наук. 2016. Т. 471. № 3. С. 303–306. https://doi.org/10.7868/S0869565216330148
- 107. Дедов А.Г., Локтев А.С., Караваев А.А., Моисеев И.И. Способ получения *п*-ксилола // Патент РФ № 2663906. 2018.
- 108. Dedov A.G., Loktev A.S., Karavaev A.A., Moiseev I.I. A novel direct catalytic production of *p*-xylene from isobutanol // Mend. Comm. 2018. V. 28. № 4. P. 352– 353. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2018.07.002
- 109. Ким С., Ашпина О. Конъюнктура мирового и российского рынка *n*-ксилола в 2005–2008 гг. // The Chemical J. (Russia). 2006. V. 3. Р. 38–43.
- 110. Дедов А.Г., Караваев А.А., Локтев А.С., Землянский П.В. Способ конверсии изобутанола // Заявка на патент № 2021116684. 2021.
- 111. Chakrabarti R., Kruger J.S., Hermann R.J., Schmidt L.D. Autothermal reforming of isobutanol // RSC Adv.

2012. V. 2. P. 2527–2533. https://doi.org/10.1039/ C2RA01348G

- 112. Dhanala V., Maity S.K., Shee D. Role of supports (γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>) and performance of metals (Ni, Co, Mo) in steam reforming of isobutanol // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 52522–52532. https://doi.org/10.1039/ C5RA03558A
- 113. Dhanala V., Maity S.K., Shee D. Steam reforming of isobutanol for the production of synthesis gas over Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts // RSC Adv. 2013. V. 3. P. 24521– 24529. https://doi.org/10.1039/C3RA44705G
- 114. Lee I.C., Clair J.G.St., Gamson A.S. Catalytic partial oxidation of isobutanol for the production of hydrogen // Int. J. Hydrogen Energy. 2012. V. 37. P. 1399–1408. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.09.121
- Dhanala V., Maity S.K., Shee D. Oxidative steam reforming of isobutanol over Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: A comparison with thermodynamic equilibrium analysis // J. Ind. Eng. Chem. 2015. V. 27. P. 153–163. https://doi. org/10.1016/j.jiec.2014.12.029
- 116. Kruger J.S., Chakrabarti R., Hermann R.J., Schmidt L.D. Autothermal partial oxidation of butanol isomers // Appl. Cat. A: General. 2012. V. 411–412. P. 87–94. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.10.023
- 117. Sharma M.V.P., Akyurtlu J.F., Akyurtlu A. Autothermal reforming of isobutanol over promoted nickel xerogel catalysts for hydrogen production // Int. J. Hydrogen Energy. 2015. V. 40. № 39. P. 13368–13378. https:// doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.07.113
- 118. Цодиков М.В., Кугель В.Я., Яндиева Ф.А., Сливинский Е.В., Платэ Н.А., Мордовин В.П., Моисеев И.И., Гехман А.Е. Способ получения изоалканов С<sub>8</sub> или С<sub>10</sub> // Патент РФ № 2220940. 2004.
- Schreiber M.W., Plaisance C.P., Baumgärtl M., Reuter K., Jentys A., Bermejo-Deval R., Lercher J.A. Lewis-Brønsted acid pairs in Ga/HZSM-5 to catalyze dehydrogenation of light alkanes // Journ. Am. Chem. Soc. 2018. V. 140. № 14. P. 4849–4859. https://doi.org/10.1021/ jacs.7b12901
- 120. Gao P, Wang Q., Xu J., Qi G., Wang C., Zhou X., Zhao X., Feng N., Liu X., Deng F. Brønsted/Lewis acid synergy in methanol to aromatics conversion over Ga-modified ZSM-5 zeolites, as studied by solid-state NMR spectroscopy // ACS Catal. 2018. V. 8. № 1. P. 69–74. https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03211