

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ ИЗОПРОПАНОЛА В СЫРЬЕ НА ПОЛУЧЕНИЕ ЭТИЛЕНА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕГИДРАТАЦИЕЙ БИОЭТАНОЛА

© С. П. Банзаракцаева, М. А. Сурмина, В. А. Чумаченко, Е. В. Овчинникова*

Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН,
630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5

* E-mail: evo@catalysis.ru ; ava@sibnet.ru

Поступила в Редакцию 16 июля 2019 г.

После доработки 26 ноября 2019 г.

Принята к публикации 14 декабря 2019 г.

Изопропанол является одной из преобладающих органических примесей, содержащихся в биоэтаноле. Влияние примеси изопропанола в сырье на процесс получения этилена каталитической дегидратацией 92%-ного этанола на алюмооксидном катализаторе исследовано в безградиентном реакторе в кинетической области протекания реакции при 350–400°C. Определена максимально допустимая концентрация изопропанола до $0.7 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ в этаноле, что эквивалентно 0.05 мол% в исходной газовой смеси. Показано, что такое содержание изопропанола в сырье не снижает активность катализатора и селективность по этилену, при этом подавляет образование ацетальдегида, водорода и бутилена, что способствует получению этилена лучшего качества. Испытан образец биоэтанола с содержанием изопропанола $\sim 0.15 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$, произведенный из мискантуса с применением азотнокислотной обработки биомассы. Показано, что показатели процесса и качество этилена, полученного в условиях дегидратации биоэтанола, несколько выше из-за пониженного образования побочных продуктов, чем в условиях дегидратации коммерчески доступного чистого этанола.

Ключевые слова: дегидратация биоэтанола в этилен; мискантус; примесь изопропанола; алюмооксидный катализатор; селективность

DOI: 10.31857/S0044461820050138

В научной литературе широко обсуждаются различные аспекты процесса дегидратации этанола в этилен, который является одним из наиболее распространенных нефтехимических продуктов. Это обусловлено развитием альтернативных методов получения этилена из возобновляемой растительной биомассы, а также перспективами создания на базе этого процесса независимых от источников нефтехимического сырья гибких технологических линий для малотоннажных производств высокомаржинальных продуктов на основе этилена [1, 2]. Технологическая цепочка от биомассы до этилена может быть упрощенно представлена следующим образом: биомасса → предварительная обработка биомассы с применением механических и химических методов воздействия → предварительное осахаривание с получением гидролизата → осахаривание и сбраживание с получением слабого раствора этанола → кондиционирование этанола → каталитическая де-

гидратация этанола в этилен → кондиционирование этилена [3, 4]. В общем случае стадии кондиционирования продукта/полупродукта нужны для концентрирования потока по основному веществу и удаления примесей, эти же стадии сопряжены с наибольшими экономическими затратами [5, 6]. Поэтому актуальны исследования, направленные на изучение влияния примесей в сырье и установление их допустимого количества.

Методы и реагенты, используемые при подготовке биосырья, могут оказывать решающее влияние на качество продукта и технологические показатели последующего процесса. Биоэтанол, полученный биоконверсией лигноцеллюлозной биомассы, может содержать остаточные микропримеси органических и неорганических веществ вследствие предварительной обработки биомассы или использования минеральных удобрений для выращивания культур [3, 7–9]. Влияние примесей на выход полезных продуктов

исследовано для процессов термического разложения биомассы при сгорании и пиролизе [9, 10], риформинга биоэтанола [11, 12], конверсии целлюлозы в этиленгликоль [8] и дегидратации этанола в этилен [3, 13].

Неорганические примеси могут снижать выход продукта и приводить к потере активности катализатора [3, 8–10]. Микропримеси натрия в биоэтаноле, оставшиеся после предварительной обработки биомассы, приводят к снижению выхода этилена при дегидратации биоэтанола на алюмооксидном катализаторе [3]. Такое негативное влияние следов натрия можно объяснить изменением кислотных свойств алюмооксидных катализаторов [14–16]. При замене щелочной предобработки биомассы гидроксидом натрия [3] на азотнокислотную [4, 17] можно исключить наличие примесей натрия в биоэтаноле.

Влияние органических примесей рассмотрено в работах [3, 11–13]. Показано, что в процессе риформинга биоэтанола [11, 12] примеси С3 спиртов (пропанола и изопропанола) концентрацией около 1 мол% в большей мере снижают выход водорода и ацетальдегида, при этом изопропанол оказывает более заметное влияние [12]. Спирты С3 являются одними из основных органических примесей в биоэтаноле [3]. В работе [3] высказано предположение, что двукратное снижение содержания С3 спиртов в биоэтаноле позволит повысить выход этилена, однако систематического исследования влияния С3 спиртов на процесс дегидратации биоэтанола не проводилось.

Постоянно расширяется спектр биоресурсов, потенциально пригодных для производства этилена каталитической дегидратацией биоэтанола. В условиях прохладного климата России одним из перспективных видов непищевого растительного сырья для производства биоспиртов может стать российский мискантус [4, 17, 18]. Эта техническая культура семейства злаковых при однократной посадке план-

тации на бедных почвах в течение 25 лет ежегодно дает урожай биомассы 15–18 т·га⁻¹ и характеризуется высокой стойкостью при хранении.

Цель работы — исследование влияния примеси изопропанола в биоэтаноле на процесс получения этилена каталитической дегидратацией этанола на алюмооксидном катализаторе, а также сравнение показателей процесса на коммерчески доступном этаноле и на биоэтаноле, полученном из мискантуса с применением азотнокислотной предобработки [4].

Экспериментальная часть

Коммерчески доступный этанол производства ОАО «Кемеровская фармацевтическая фабрика» с концентрацией основного вещества 92 мас% (образец К) использовался в качестве образца сравнения и для приготовления спиртовых смесей с изопропанолом (*i*-PrOH).

Спиртовые смеси КП1 и КП2 с различной концентрацией изопропанола приготовлены путем смешения образца К с изопропанолом чистотой более 99.7 мас%. Составы основных компонентов и примесей во всех образцах этанола приведены в табл. 1.

Биоэтанол (образец М), полученный из мискантуса, был предоставлен лабораторией биоконверсии Института проблем химико-энергетических технологий СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск). Получение биоэтанола из мискантуса включало предварительную обработку сырья разбавленной азотной кислотой, ферментативный гидролиз, совмещенный со спиртовым брожением, дистилляцию и ректификацию биоэтанола [4, 17]. Образец биоэтанола в количестве 1 л был наработан на опытно-промышленном производстве ИПХЭТ СО РАН методом, описанным в работах [19, 20]. Для концентрирования и снижения органических примесей была проведена повторная дистилляция биоэтанола. В результате был получен

Таблица 1

Состав образцов и содержание органических примесей в расчете на безводный этанол

Компонент, примесь	Образец			
	К	КП1	КП2	М
Содержание этанола в образце, мас%	92.00	91.93	91.63	92.5
Содержание примесей в безводном этаноле, г·л ⁻¹ :				
метанол	0	0	0	0.03
бутанол	0.02	0.02	0.02	0
пропанол	0	0	0	0.19
изопропанол	0	0.66	3.49	0.15
альдегиды и эфиры	0.00	0.00	0.00	0.06

образец М с массовой долей этанола 92.5 мас%, состав органических примесей приведен в табл. 1.

Каталитическая дегидратация этанола в этилен проводилась на лабораторной установке в безградиентном проточном кварцевом реакторе при атмосферном давлении [21]. Кислотно-модифицированный алюмооксидный катализатор (ОАКМ) был получен методом центробежной термохимической активации гидраргиллита [16, 22]. Катализатор ОАКМ сформован в виде колец внешним диаметром 6 мм, имел величину удельной поверхности $208 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, характеризовался бидисперсной пористой структурой при общем объеме мезопор $0.35 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ и среднем диаметре пор 6.7 нм. Фазовый состав соответствовал смеси фаз γ - и χ - Al_2O_3 : 53% γ и 47% χ [16]. Гранулы катализатора ОАКМ были измельчены и выбрана фракция 0.25–0.50 мм, что в интервале температур 350–400°C обеспечивало кинетическую область протекания реакции [21]. Объем загрузки катализатора — 1 мл, условное время контакта по газовой смеси — 0.28 с. На вход реактора подавали этанол (Э) или спиртовые смеси с массовой долей этанола около 92% и азот, который служил для учета изменения объема реакционной смеси в результате реакции. Состав исходной газовой реакционной смеси при исследовании различных образцов этанола был следующим (Э: H_2O : N_2 : i -PrOH, мол%):

образец К — 73.96:16.44:9.6:0.00;

образец М — 74.83:15.51:9.66:0.0001;

образец КП1 — 73.92:16.46:9.6:0.05;

образец КП2 — 73.74:16.39:9.61:0.26.

Перед подачей реакционной смеси катализатор выдерживался в токе азота в течение 1 ч при 550°C. Для того, чтобы все продукты находились в газовой фазе, линии обогревались при 115–180°C. Исходная реакционная смесь после системы подготовки в виде парогазовой смеси направлялась в реактор. Основным продуктом дегидратации этанола был этилен, другими продуктами, образовавшимися в заметных количествах, были вода, диэтиловый эфир, ацетальдегид, бутилен. После реактора реакционная смесь в обратном холодильнике при температуре 14°C разделялась на жидкую фазу (конденсат) и газовую фазу (этилен-сырец), проводился хроматографический анализ жидких и газообразных продуктов реакции [23]. Расчет конверсии этанола $X_{\text{Э}}$ и селективности по продуктам S_i проводили по формулам

$$X = 100 \frac{c_{\text{Э}}^0 - \frac{c_{\text{N}_2}^0}{c_{\text{N}_2}^k} c_{\text{Э}}^k}{c_{\text{Э}}^0}, \quad (1)$$

$$S_i = 100 \frac{\frac{1}{v_i} c_i^k}{\sum \frac{1}{v_i} c_i^k}, \quad (2)$$

где $c_{\text{Э}}^0$, $c_{\text{N}_2}^0$, $c_{\text{Э}}^k$, $c_{\text{N}_2}^k$ — концентрация этанола и азота на входе и выходе из реактора соответственно (мол. доли); c_i^k — концентрация продуктов реакции на выходе из реактора (мол. доли); v_i — стехиометрический коэффициент i -того компонента.

Массовый баланс во всем интервале измерений составлял $100 \pm 5\%$.

Обсуждение результатов

Влияние изопропанола на показатели процесса получения этилена исследовали при вариации его концентрации в этаноле от 0 до $3.5 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$. С увеличением концентрации изопропанола в исходном сырье ($c_{i\text{-PrOH}}$) конверсия этанола ($X_{\text{Э}}$) и селективности образования продуктов изменяются немонотонно (рис. 1). В области концентраций $c_{i\text{-PrOH}} < 0.7 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ конверсия этанола $X_{\text{Э}}$ (рис. 1, а) и селективность по этилену S_{C_2} (рис. 1, б) практически не изменяются, а при концентрации $c_{i\text{-PrOH}} > 0.7 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ резко снижаются. Зависимость селективности по диэтиловому эфиру $S_{\text{ДЭЭ}}$ от $c_{i\text{-PrOH}}$ противоположна зависимости селективности по этилену (рис. 1, б). Селективности по побочным продуктам ацетальдегиду $S_{\text{АА}}$ и бутилену S_{C_4} резко снижаются при $c_{i\text{-PrOH}} < 0.7 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$, а затем изменяются мало (рис. 1, в). В присутствии изопропанола в исходной реакционной смеси среди продуктов реакции появляются пропилен и этан (рис. 1, з), в отсутствие изопропанола в смеси побочные продукты пропилен и этан не наблюдались. Однако даже при малом содержании изопропанола $c_{i\text{-PrOH}} \sim 0.15 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ селективность по этану была самой высокой $\sim 0.6\%$ и снижалась до $\sim 0.3\%$ при увеличении $c_{i\text{-PrOH}}$ (рис. 1, з).

В процессе каталитической дегидратации этанола этилен образуется непосредственно из этанола и через промежуточное образование диэтилового эфира [21, 23]. С увеличением конверсии $X_{\text{Э}}$ селективность по этилену S_{C_2} увеличивается за счет снижения селективности по диэтиловому эфиру $S_{\text{ДЭЭ}}$, который расходуется на образование этилена. В этом случае с увеличением конверсии по этанолу и в отсутствие существенного образования побочных продуктов сумма селективностей по целевым продуктам этилену и диэтиловому эфиру ($\sum S$) будет практически неизменной [16, 23]. Побочные продукты ацетальдегид и бутилен образуются соответственно из этанола и из этилена и

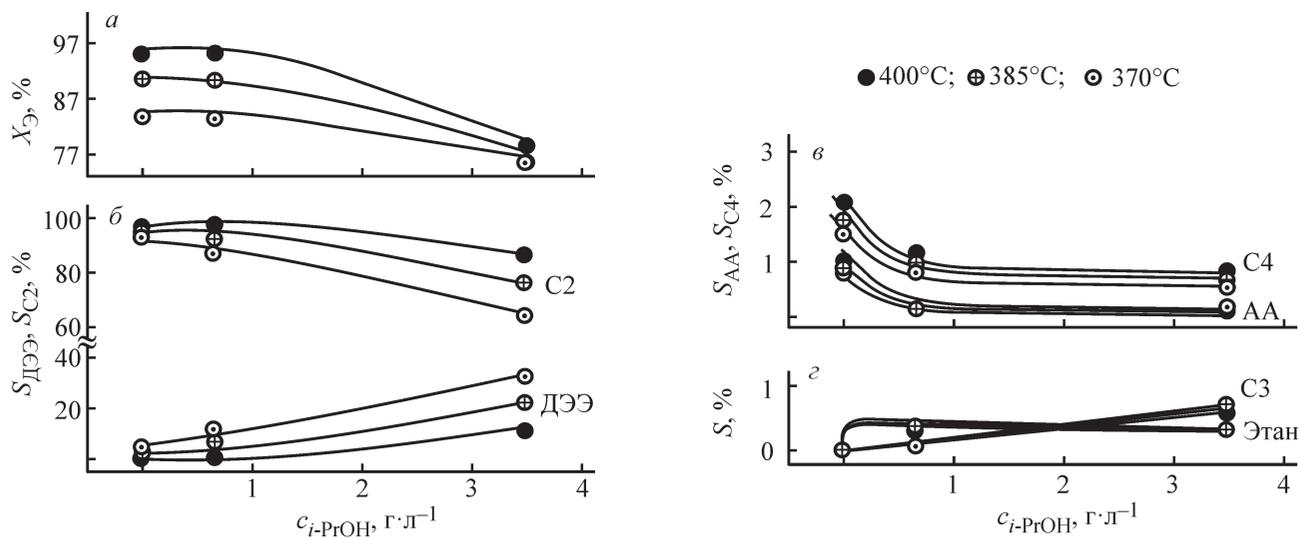


Рис. 1. Влияние концентрации изопропанола в сырье на показатели процесса дегидратации этанола: конверсию этанола (а) и селективности по продуктам (б–г) при температуре 370–400°С.

C2 — этилен, ДЭЭ — диэтиловый эфир, АА — ацетальдегид, С4 — бутилен, С3 — пропилен.

диэтилового эфира, а селективность их образования снижается при снижении конверсии этанола [21, 24]. Таким образом, величина селективности по диэтиловому эфиру характеризует скорость его образования из этанола и скорости его расходования на образование этилена и бутилена.

Более наглядно оценить влияние концентрации изопропанола на состав продуктов реакции позволяет зависимость селективностей по продуктам от конверсии этанола $X_Э$; в экспериментах повышение конверсии этанола происходило вследствие повышения температуры реакции от 350 до 400°С.

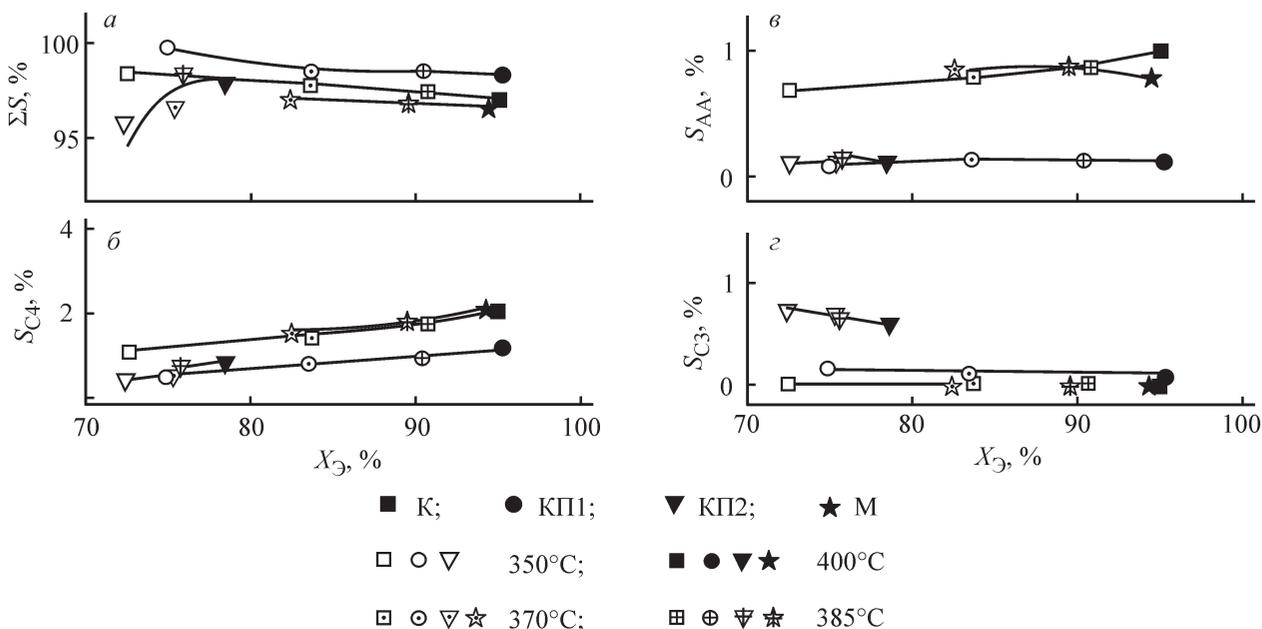
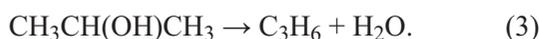


Рис. 2. Зависимость селективности по продуктам дегидратации образцов сырья К, КП1, КП2 и биоэтанола М при различном содержании изопропанола в интервале температур 350–400°С.

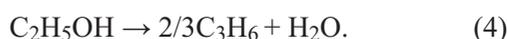
ΣS — суммарная селективность по основным продуктам C2 и ДЭЭ; S_{C4} , S_{AA} , S_{C3} — селективности по побочным продуктам; содержание изопропанола приведено в табл. 1; $S_{C3} = 0$ для образцов К и М.

В присутствии изопропанола снижение селективности по ацетальдегиду и бутилену более значительно, чем можно было бы ожидать вследствие снижения конверсии (рис. 2, б, в). Из-за пониженного образования бутилена (рис. 2, б) как побочного продукта превращения диэтилового эфира селективность по диэтиловому эфиру выше (рис. 1, б), в результате выше и сумма селективностей по целевым продуктам $\sum S$ (рис. 2, а). С увеличением концентрации изопропанола до $3.5 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ селективность по этилену снижается (рис. 1, б), в результате этого снижается величина $\sum S$ (рис. 2, а). С понижением температуры при $c_{i\text{-PrOH}} = 3.5 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ увеличивается селективность по бутиленам (рис. 2, б), что влияет на снижение $\sum S$ (рис. 2, а). Таким образом, изопропанол влияет на распределение продуктов: подавляя образование побочных продуктов ацетальдегида и бутилена, он тем самым способствует накоплению диэтилового эфира. Однако более высокая селективность по диэтиловому эфиру (рис. 1, б) в присутствии изопропанола позволяет предположить, что изопропанол затрудняет расходование диэтилового эфира на образование этилена. Такое влияние изопропанола можно ожидать в том случае, если образование этилена из этанола и из диэтилового эфира происходит на разных активных центрах, что было показано в работах [25–28].

Основным продуктом превращения изопропанола по реакции (3) является пропилен:



В экспериментах наблюдалось, что количество пропилена было в 1.5–8 раз больше количества израсходованного изопропанола. Мы предположили, что источником пропилена может также являться и этанол по реакции



О возможности образования пропилена в условиях дегидратации этанола упоминалось в работе [13].

В расчетах селективности (рис. 1, 2) весь полученный пропилен отнесен к превращенному этанолу. Рассчитанная таким образом селективность образования пропилена не превышает ~1%; она увеличивается с увеличением $c_{i\text{-PrOH}}$, мало изменяется с ростом температуры и соответственно с увеличением конверсии этанола (рис. 2, з).

Снижение конверсии этанола (рис. 1, а) может объясняться изменением активности катализатора. Активность катализатора в условиях дегидратации исследуемых образцов этанола можно оце-

нить по константе скорости (k), представленной в аррениусовских координатах (рис. 3). Активность катализатора примерно одинакова в условиях дегидратации чистого этанола К, а также образцов М и КП1 с $c_{i\text{-PrOH}} < 0.7 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$, а в условиях образца КП2 с $c_{i\text{-PrOH}} \sim 3.5 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ была ниже в среднем на 35%.

Таким образом, концентрация изопропанола менее $0.7 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ не влияет существенно на активность катализатора, однако снижает образование побочных продуктов, что, вероятно, вызвано модификацией активных центров катализатора, ответственных за превращение этанола в диэтиловый эфир с последующим образованием этилена [25–28]. Подобное явление наблюдалось в реакции парового риформинга этанола на алюмооксидном катализаторе: примесь изопропанола в большей мере снижала выход побочного продукта ацетальдегида, чем целевого — водорода [12, 29].

Проведено сравнительное исследование биоэтанола (М), полученного с применением азотнокислотной обработки мискантуса, и коммерчески доступного этанола (К) в процессе их дегидратации до этилена на ОАКМ-катализаторе в изотермическом реакторе. Способ приготовления биоэтанола М исключает наличие микропримесей солей Na, негативно влияющих на катализатор дегидратации этанола [3]. Содержание изопропанола в биоэтаноле М было незначительным: $c_{i\text{-PrOH}} \sim 0.15 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$. Величины показателей конверсии, селективности по продуктам (рис. 2) и активности катализатора (рис. 3) для образца М мало отличались от величин, полученных на чистом коммерческом образце этанола К.

С целью отразить связь качества этилена с чистотой применяемого сырья выполнена оценка состава сухого этиленсодержащего газа в предположении

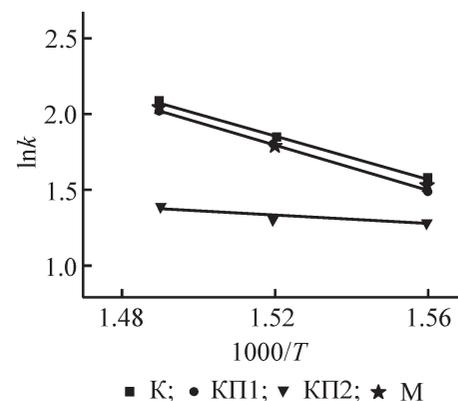


Рис. 3. Активность катализатора в дегидратации этанола для образцов сырья К, КП1, КП2 с различным содержанием изопропанола и для образца биоэтанола М, полученного из мискантуса.

Таблица 2

Состав сухого этиленсодержащего газа, полученного при дегидратации образцов этанола и биоэтанола на кислотно-модифицированном алюмооксидном катализаторе в лабораторном реакторе при 400°C

Компонент	Содержание, мол%, в образце			
	К	М	КП1	КП2
Этилен	98.27	98.38	99.06	98.73
Этан	0.00	0.51	0.31	0.37
Водород	0.65	0.05	0.00	0.00
Бутилен	1.08	1.06	0.57	0.45
Пропилен	0.00	0.00	0.07	0.45

полного удаления жидких продуктов из этилена-сырца после реактора дегидратации этанола. Состав этилена изменяется в соответствии с ранее обсужденными зависимостями селективности по продуктам: бутиленам, пропилену, этану и ацетальдегиду в дегидратации сырья (рис. 2).

В исследуемом процессе одновременно с побочным продуктом ацетальдегидом образуется водород по реакции



Водород впоследствии может расходоваться на образование этана [13] по реакции



В условиях низкой селективности по ацетальдегиду (рис. 3) практически весь образовавшийся водород расходуется на образование этана (табл. 2, КП1, КП2).

Среди исследованных образцов наиболее чистым оказался этилен, полученный из этанола КП1 с примесью 0.7 г·л⁻¹ изопропанола, — в нем наименьшее содержание побочных продуктов — пропилена и водорода. Этилен, полученный из чистого этанола К или из этанола КП2 с примесью изопропанола 3.5 г·л⁻¹, имеет более высокое содержание соответственно бутиленов или пропилена, и чистота таких образцов этилена ниже. Содержание этана в образцах незначительно увеличивается с ростом концентрации изопропанола в сырье. Качество этилена, полученного из биоэтанола М, также оказывается выше, чем этилена, полученного из чистого этанола К, за счет меньшего суммарного содержания примесей побочных продуктов. Таким образом, максимально допустимое содержание примеси изопропанола в исходном сырье не должно превышать 0.7 г·л⁻¹. Это позволяет сохранить высокие показатели каталити-

ческого процесса и получить конечный продукт — этилен высокого качества.

Выводы

Исследована связь между содержанием изопропанола в сырье и составом конечных продуктов каталитической реакции дегидратации этанола в этилен, а также характер воздействия изопропанола на активность и селективность катализатора. Содержание изопропанола до 0.7 г·л⁻¹ в этаноле не снижает каталитическую активность, но подавляет образование побочных продуктов (ацетальдегида, водорода и бутилена), что способствует получению более чистого этилена. Концентрация изопропанола 0.7 г·л⁻¹ определена как допустимая величина примеси изопропанола в исходном биоэтаноле, не влияющая на процесс. Данный результат позволяет в перспективе оптимизировать процесс дегидратации биоэтанола в этилен за счет снижения затрат на стадиях кондиционирования сырья и продукта. Содержание изопропанола ~3.5 г·л⁻¹ и выше приводит к резкому снижению активности катализатора и увеличению селективности по диэтиловому эфиру. По результатам экспериментальных работ высказано предположение, что изопропанол в большей мере препятствует образованию этилена по последовательному маршруту через промежуточное образование диэтилового эфира, чем по прямому маршруту непосредственно из этанола. Причины снижения активности и механизм воздействия изопропанола на активные центры катализатора требуют дальнейших исследований. Установлено, что показатели процесса и качество этилена, полученного из биоэтанола, произведенного из мискантуса с применением азотнокислотной обработки биомассы, в сравнении с чистым этанолом несколько выше вследствие пониженного образования побочных продуктов.

Благодарности

Авторы выражают признательность к.х.н. О. В. Байбаковой, к.х.н. Е. А. Скибе, к.х.н. В. В. Будаевой (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск) за предоставление опытных образцов биоэтанола, произведенного из мискантуса; к.х.н. С. А. Приходько (ИК СО РАН, г. Новосибирск) за проведение работ по ректификации биоэтанола.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А17-117041710076-7).

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Банзарацзева Сардана Пурбуевна, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1436-828X>

Сурмина Мария Александровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5509-5922>

Чумаченко Виктор Анатольевич, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7053-7207>

Овчинникова Елена Викторовна, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7845-0018>

Список литературы

- [1] Queiroz A. U. B., Collares-Queiroz F. P. Innovation and industrial trends in bioplastics // *Polym. Rev.* 2009. V. 49. N 2. P. 65–78. <https://doi.org/10.1080/15583720902834759>
- [2] Мурзин Д. Ю., Симакова И. Л. Катализ в переработке биомассы // Катализ в пром-сти. 2011. № 3. С. 8–40 [Murzin D. Y., Simakova I. L. Catalysis in Biomass Processing // *Catal. Ind.* 2011. V. 3. N 3. P. 218–249. <https://doi.org/10.1134/S207005041103007X>].
- [3] Skiba E. A., Baibakova O. V., Budaeva V. V., Pavlov I. N., Vasilishin M. S., Makarova E. I., Sakovich G. V., Ovchinnikova E. V., Banzaraktsaeva S. P., Vernikovskaya N. V., Chumachenko V. A. Pilot technology of ethanol production from Oat Hulls for subsequent conversion to ethylene // *Chem. Eng. J.* 2017. V. 391. P. 178–186. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.182>
- [4] Байбакова О. В., Скиба Е. А., Будаева В. В., Гисматулина Ю. А., Сакович Г. В. Получение из мискантуса биоэтанола: опыт первичного масштабирования // Катализ в пром-сти. 2019. Т. 19. № 6. С. 474–481. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2019-6-474-481>
- [5] Maity S. K. Opportunities, recent trends and challenges of integrated biorefinery: Part II // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2015. V. 43. P. 1446–1466. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.08.075>
- [6] Haro P., Ollero P., Trippe F. Technoeconomic assessment of potential processes for bio-ethylene production // *Fuel Processing Technol.* 2013. V. 114. P. 35–48. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.03.024>
- [7] Habe H., Shinbo T., Yamamoto T., Sato S., Shimada H., Sakaki K. Chemical analysis of impurities in diverse bioethanol samples // *J. Japan Petrol. Inst.* 2013. V. 56. N 6. P. 414–422. <https://doi.org/10.1627/jpi.56.414>
- [8] Pang J., Zheng M., Sun R., Song L., Wang A., Wang X., Zhang T. Catalytic conversion of cellulosic biomass to ethylene glycol: Effects of inorganic impurities in biomass // *Bioresour. Technol.* 2015. V. 175. P. 424–429. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.10.076>
- [9] Fahmi R., Bridgwater A. V., Donnison I., Yates N., Jones J. M. The effect of lignin and inorganic species in biomass on pyrolysis oil yields, quality and stability // *Fuel.* 2008. V. 87. N 7. P. 1230–1240. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.07.026>
- [10] Fahmi R., Bridgwater A. V., Darvell L. I., Jones J. M., Yates N., Thain S., Donnison I. S. The effect of alkali metals on combustion and pyrolysis of Lolium and Festuca grasses, switchgrass and willow // *Fuel.* 2007. V. 86. N 10–11. P. 1560–1569. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.11.030>
- [11] Devianto H., Han J., Yoon S.P., Nam S.W., Lim T.-H., Oh I.-H., Hong S.-A., Lee H.-I. The effect of impurities on the performance of bioethanol used internal reforming molten carbonate fuel cell // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2011. V. 36. N 16. P. 10346–10354. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.09.070>
- [12] Bilal M., Jackson S. D. Ethanol steam reforming over Pt/Al₂O₃ and Rh/Al₂O₃ catalysts: The effect of impurities on selectivity and catalyst deactivation // *Appl. Catal. A.* 2017. V. 529. P. 98–107. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.10.020>
- [13] Mohsenzadeh A., Zamani A., Taherzadeh M. J. Bioethylene production from ethanol: A review and techno-economical evaluation // *ChemBioEng Rev.* 2017. V. 4. N 2. P. 75–91. <https://doi.org/10.1002/cben.201600025>
- [14] Иванова А. С. Оксид алюминия и системы на его основе: свойства, применение // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53. № 4. С. 446–460 [Ivanova A. S. Aluminum oxide and systems based on it: Properties and applications // *Kinet. Catal.* 2012. V. 53. N 4. P. 425–439. <https://doi.org/10.1134/S0023158412040039>].
- [15] Чумаченко В. А., Овчинникова Е. В. Активность промышленных катализаторов на основе окси-

- да алюминия в дегидратации этанола в этилен // Катализ в пром-сти. 2015. № 6. С. 31–36 [Chumachenko V. A., Ovchinnikova E. V. Activities of industrial alumina based catalysts in the dehydration of ethanol to ethylene // Catal. Ind. 2016. V. 8. N 2. P. 134–138. <https://doi.org/10.1134/S2070050416020045>].
- [16] Овчинникова Е. В., Исупова Л. А., Данилова И. Г., Данилевич В. В., Чумаченко В. А. Исследование кислотно-модифицированных оксидов алюминия, получаемых по технологии центробежной термической активации, в дегидратации этанола // ЖПХ. 2016. Т. 89. № 5. С. 132–139 [Ovchinnikova E. V., Isupova L. A., Danilova I. G., Danilevich V. V., Chumachenko V. A. Study of acid-modified aluminum oxides produced by centrifugal thermal activation in dehydration of ethanol // Russ. J. Appl. Chem. 2016. V. 89. N 5. P. 683–689. <https://doi.org/10.1134/S1070427216050013>].
- [17] Skiba E. A., Budaeva V. V., Baibakova O. V., Zolotukhin V. N., Sakovich G. V. Dilute nitric-acid pretreatment of oat hulls for ethanol production // Biochem. Eng. J. 2017. V. 126. P. 118–125. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2016.09.003>
- [18] Гисматулина Ю. А., Будаева В. В., Венрев С. Г., Сакович Г. В., Шумный В. К. Особенности целлюлоз из различных морфологических частей мискантуса сорта Сорановский // Вавиловский журн. генетики и селекции. 2014. Т. 18. № 3. С. 553–563 [Gismatulina Yu. A., Budaeva V. V., Veprev S. G., Sakovich G. V., Shumny V. K. Cellulose from various parts of Soranovskii Miscanthus // Russ. J. Genet. Appl. Res. 2015. V. 5. N 1. P. 60–68. <https://doi.org/10.1134/S2079059715010049>].
- [19] Пат. РФ 2593724 (опубл. 2016). Способ получения биоэтанола из целлюлозосодержащего сырья.
- [20] Байбакова О. В., Скиба Е. А., Будаева В. В., Сакович Г. В. Масштабирование на опытном производстве процесса получения биоэтанола из плодовых оболочек овса, предобработанных разбавленной азотной кислотой // Катализ в пром-сти. 2017. Т. 17. № 2. С. 145–152. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2017-2-145-152> [Baibakova O. V., Skiba E. A., Budaeva V. V., Sakovich G. V. Preparing bioethanol from oat hulls pretreated with a dilute nitric acid: Scaling of the production process on a pilot plant // Catal. Ind. 2017. V. 9. N 3. P. 257–263. <https://doi.org/10.1134/S2070050417030023>].
- [21] Banzaraktsaeva S. P., Ovchinnikova E. V., Danilova I. G., Danilevich V. V., Chumachenko V. A. Ethanol-to-ethylene dehydration on acid-modified ring-shaped alumina catalyst in a tubular reactor // Chem. Eng. J. 2019. V. 374. P. 605–618. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.149>
- [22] Пат. РФ 2609263 (опубл. 2017). Катализатор процесса дегидратации этанола в этилен, способ его приготовления и способ получения этилена.
- [23] Банзаракцаева С. П., Овчинникова Е. В., Исупова Л. А., Чумаченко В. А. Процесс каталитической дегидратации этанола в этилен в трубчатом реакторе пилотной установки на алюмооксидных катализаторах разного зёрнения // ЖПХ. 2017. Т. 90. № 2. С. 146–155 [Banzaraktsaeva S. P., Ovchinnikova E. V., Isupova L. A., Chumachenko V. A. Catalytic dehydration of ethanol into ethylene in a tubular reactor of the pilot installation on alumina catalysts with varied grain size // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 90. N 2. P. 169–178. <https://doi.org/10.1134/S1070427217020021>].
- [24] Kagyрманова А. П., Чумаченко В. А., Коротких В. Н., Кашкин В. Н., Носков А. С. Catalytic dehydration of bioethanol to ethylene: Pilot-scale studies and process simulation // Chem. Eng. J. 2011. V. 176–177. P. 188–194. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.06.049>
- [25] Lee J., Szanyi J., Kwak J. H. Ethanol dehydration on γ -Al₂O₃: Effects of partial pressure and temperature // Mol. Catal. 2017. V. 434. P. 39–48. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2016.12.013>
- [26] Lee J., Jang E. J., Kwak J. H. Acid-base properties of Al₂O₃: Effects of morphology, crystalline phase, and additives // J. Catal. 2017. V. 345. P. 135–148. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.11.025>
- [27] Christiansen M. A., Mpourmpakis G., Vlachos D. G. DFT-driven multi-site microkinetic modeling of ethanol conversion to ethylene and diethyl ether on γ -Al₂O₃(111) // J. Catal. 2015. V. 323. P. 121–131. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.12.024>
- [28] Kang M., Bhan A. Kinetics and mechanisms of alcohol dehydration pathways on alumina materials // Catal. Sci. Technol. 2016. V. 6. P. 6667–6678. <https://doi.org/10.1039/C6CY00990E>
- [29] Bilal M., Jackson S. D. The effect of impurities on the steam reforming of ethanol over ruthenium/alumina // Catal. Sci. Technol. 2014. V. 4. P. 40–55. <https://doi.org/10.1039/c4cy00560k>