

УДК 544.47
AGRIS Q70

<https://doi.org/10.33619/2414-2948/74/01>

ТРАНСФОРМАЦИЯ ИЗОПРОПАНОЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИБРИДНЫХ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМ ТИПА H-ZSM-5 И H-BETA

©**Бровко Р. В.**, ORCID: 0000-0001-9945-566X, SPIN-код: 1638-1220, Тверской государственный технический университет, г. Тверь, Россия, romanvictorovich69@mail.ru

©**Мушинский Л. С.**, ORCID: 0000-0002-0819-6664, SPIN-код: 5679-1478, Тверской государственный технический университет, г. Тверь, Россия, 18071998@rambler.ru

©**Долуда В. Ю.**, SPIN-код: 8836-6137, ORCID: 0000-0002-2865-9945, д-р хим. наук, Тверской государственный технический университет, г. Тверь, Россия, doludav@yandex.ru

ISOPROPANOL TO HYDROCARBONS TRANSFORMATION PARTICULARITIES ON HYBRID ZEOLITE H-ZSM-5 AND H-BETA SYSTEMS

©**Brovko R.**, ORCID: 0000-0001-9945-566X, SPIN-code: 1638-1220, Tver State Technical University, Tver, Russia, romanvictorovich69@mail.ru

©**Mushinskii L.**, ORCID: 0000-0002-0819-6664, SPIN-code: 5679-1478, Tver State Technical University, Tver, Russia, 18071998@rambler.ru

©**Doluda V.**, ORCID: 0000-0002-2865-9945, SPIN-code: 8836-6137, Dr. habil., Tver State Technical Technology, Tver, Russia, doludav@yandex.ru

Аннотация. Непрерывное истощение источников углеводов способствует широкому изучению вопросов использования биовозобновляемого сырья с целью получения из него синтетических углеводов. Изопропиловый спирт традиционно производится химической гидратацией пропилена, однако с развитием биотехнологий открылись широкие перспективы его получения путем ферментации глюкозосодержащих субстратов, получаемых из отходов сельского хозяйства и лесопереработки. Таким образом изопропиловый спирт также может рассматриваться как биовозобновляемое сырье и широко использоваться для получения продуктов химического синтеза, в том числе углеводов. Одним из возможных путей переработки изопропилового спирта является каталитическая трансформация спиртов на цеолитах и цеотипах различной природы с образованием углеводов. В настоящее время цеолит H-ZSM-5 и цеотип SAPO-34 являются наиболее часто применяемыми катализаторами процесса трансформации спиртов в углеводороды, однако, их быстрая дезактивация в связи с образованием углеродного остатка, остается нерешенной проблемой. Образование структур типа ядро оболочка с центральной частью из микропористого цеолита H-ZSM-5 и внешней оболочкой из цеолита H-Beta, обладающим крупными порами, может способствовать уменьшению дезактивации цеолита в связи с увеличением скорости диффузии реагентов через крупные поры. В представленной статье проведен синтез образца цеолита ZSM-5/Beta со структурой ядро оболочка, а также исследование его каталитических и физико-химических свойств. Для образования цеолита H-ZSM-5 был приготовлен коллоидный раствор гидроксида тетрапропиламмония, коллоидного раствора оксида кремния, оксида алюминия, гидроксида натрия дистиллированной воды. Коллоидный раствор помещался в автоклав, догревался до 140 °С и выдерживался при этой

температуре в течение 48 часов, после чего образовавшиеся кристаллы центрифугировались, промывались дистиллированной водой и выдерживались в 1М растворе нитрата аммония в течение суток. Затем для образования слоя H-Beta H-ZSM-5 суспендировался в коллоидном растворе, состоящем из гидроксида тетраэтиламмония, хлорида тетраэтиламмония, коллоидного раствора оксида кремния, гидроксида натрия, хлорида натрия и дистиллированной воды. Суспензия помещалась в автоклав и выдерживалась при температуре 140 °С в течение 48 часов, с последующим центрифугированием, отмывкой в дистиллированной водой суспендированные в 1М растворе нитрата аммония, с повторной отмывкой дистиллированной водой, сушкой и кальцинированием при 600 °С. Тестирование синтезированного образца цеолита H-ZSM-5/Beta показало существенное уменьшение скорости дезактивации синтезированного цеолита по сравнению с синтезированным образцом H-ZSM-5, также необходимо отметить некоторое увеличение фракции жидких углеводородов для образца H-ZSM-5/Beta.

Abstract. The continuous depletion of hydrocarbon sources contributes to a wide study of the use of biorenewable raw materials to obtain synthetic hydrocarbons from them. Isopropyl alcohol is traditionally produced by chemical hydration of propylene, however, with the development of biotechnology, broad prospects have opened for its production by fermentation of glucose-containing substrates obtained from agricultural and forestry waste. This way, isopropyl alcohol can also be considered as a bio-renewable raw material and it can be widely used for the production of chemical synthesis products, including hydrocarbons. One of the possible ways of processing isopropyl alcohol is the catalytic transformation of alcohols on zeolites and zeotypes of various natures with the formation of hydrocarbons. Currently, zeolite H-ZSM-5 and zeotype SAPO-34 are the most frequently used catalysts for the transformation of alcohols into hydrocarbons, however, their rapid deactivation due to the formation of a carbon residue remains an unresolved problem. The formation of core-shell structures with H-ZSM-5 zeolite in center and an outer shell consist of H-Beta zeolite with large pores can reduce the deactivation of zeolite because of increase in reagents diffusion rate. In this article is devoted to synthesis of ZSM-5/Beta sample with a core-shell structure, as well as a study of its catalytic and physicochemical properties. To form the H-ZSM-5 zeolite, a colloidal solution of tetrapropylammonium hydroxide, a colloidal solution of silicon oxide, aluminum oxide, sodium hydroxide of distilled water was used. The colloidal solution was placed in an autoclave, heated to 140 °C and kept at this temperature for 48 hours, after which the crystals formed were centrifuged, washed with distilled water and kept in a 1M solution of ammonium nitrate for a day. Then, to form the H-Beta layer, H-ZSM-5 was suspended in a colloidal solution consisting of tetraethylammonium hydroxide, tetraethylammonium chloride, a colloidal solution of silicon oxide, sodium hydroxide, sodium chloride and distilled water. The suspension was placed in an autoclave and kept at a temperature of 140 °C for 48 hours, followed by centrifugation, washing in distilled water, suspended in a 1M solution of ammonium nitrate, with repeated washing with distilled water, drying and calcining at 600 °C. Testing of the synthesized of H-ZSM-5/Beta zeolite sample showed a significant decrease in the rate of deactivation compared to the synthesized sample of H-ZSM-5; it is also necessary to note a slight increase in the fraction of liquid hydrocarbons for the sample H-ZSM-5/Beta.

Ключевые слова: изопропиловый спирт, трансформация, катализатор, цеолит, H-ZSM-5/Beta.

Keywords: isopropanol, transformation, catalyst, zeolite, H-ZSM-5/Beta.

Введение

Каталитическая трансформация спиртов в углеводороды является одним из возможных направлений переработки биовозобновляемого и вторичного сырья [1]. Изопропанол может быть получен как традиционным химическим путем, так и с использованием биовозобновляемого сырья путем ферментации глюкозосодержащих субстратов [2]. В дальнейшем изопропиловый спирт может быть трансформирован в ценные продукты в том числе углеводороды, которые могут быть использованы как в качестве топлива, так и в качестве сырья для получения различных продуктов [3, 4]. Одним из возможных путей переработки изопропилового спирта является каталитическая трансформация спиртов на цеолитах и цеотипах различной природы с образованием углеводородов [5, 6]. При этом свойства используемых цеолитов являются определяющим параметром, обеспечивающим высокий выход углеводородов и продолжительный срок службы катализаторов. В настоящее время цеолит H-ZSM-5 и цеотип SAPO-34 являются наиболее часто применяемыми катализаторами процесса трансформации спиртов в углеводороды, однако, их быстрая дезактивация в связи с образованием углеродного остатка, остается нерешенной проблемой [7, 8]. Снижение дезактивации цеолитов может быть достигнуто в результате уменьшения размеров образующихся кристаллов, в том числе использование нанокристаллов цеолитов [9], однако простое уменьшение размеров цеолитов кристаллов может способствовать значительному увеличению гидравлического сопротивления слоя катализатора что, как следствие, также может способствовать увеличению скорости дезактивации цеолитов. Образование структур типа ядро оболочка [10] с центральной частью из микропористого цеолита H-ZSM-5 и внешней оболочкой из цеолита H-Beta, обладающим крупными порами, может способствовать уменьшению дезактивации цеолита в связи с увеличением скорости диффузии реагентов через крупные поры.

Материал и методы исследования

Для образования цеолита H-ZSM-5 был приготовлен коллоидный раствор состоящий из 5 масс.% раствора гидроксида тетрапропиламмония, 30 масс.% коллоидного раствора оксида кремния, 1 масс.% оксида алюминия, 15 масс.% гидроксида натрия и 54 масс.% дистиллированной воды.

Коллоидный раствор помещался в автоклав (Рисунок 1а) и догревался до 140 °С и выдерживался при этой температуре в течение 48 часов, после чего образовавшиеся кристаллы центрифугировались, промывались дистиллированной водой и выдерживались в 1М растворе нитрата аммония в течение суток. После чего суспензия центрифугировалась, осадок промывался дистиллированной водой и высушивался при 105 °С, с последующей кальцинацией в муфельной печи при температуре 600 °С в течение четырех часов. Затем цеолит H-ZSM-5 суспендировался в коллоидном растворе состоящем из 5 масс.% гидроксида тетраэтиламмония, 1 мас.% хлорида тетраэтиламмония, 20 масс.% коллоидного раствора оксида кремния, 5 масс.% гидроксида натрия, 1 масс.% хлорида натрия и 68 масс.% дистиллированной воды. Суспензия помещалась в автоклав и выдерживалась при температуре 140⁰С в течение 48 часов, с последующим центрифугированием, отмывкой в дистиллированной водой суспендированные в 1М растворе нитрата аммония, с повторной отмывкой дистиллированной водой, сушкой и кальцинированием при 600 °С. Синтезированные кристаллы помещались в реактор 4 (Рисунок 1б) для проведения

экспериментов. Изопропанол (ИПС) с расходом $1,2 \text{ г}/(\text{г}(\text{Кат})\times\text{ч})$ подавался из емкости 2 насосом 1 в реактор 4 догретый до $350 \text{ }^\circ\text{C}$, после чего реакционная смесь направлялась в холодильник 5 и сепаратор 6. Газовая фракция направлялась в хроматограф для анализа, а жидкая фракция отбиралась в виалы с установленной периодичностью. Анализ газовых и жидких фракций проводился в соответствии с ГОСТ Р 54484-2011 и ГОСТ 32507-2013. Определение удельного объема осуществлялось анализаторе поверхности Berman coulter SA 3100 (Coulter corporation, Miami, Florida).

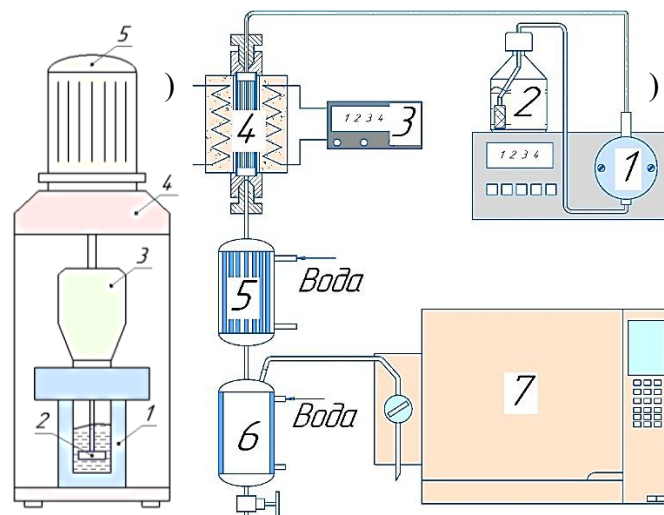


Рисунок 1. а) Автоклав для синтеза цеолитов (1 — колаба, 2 — мешалка, 3 — магнитный привод, 4 — стойка, 5 — привод); б) Установка для тестирования катализаторов в реакции трансформации метанола в углеводороды (1 — насос, 2 — емкость для метанола, 3 — термоконтроллер 4 — каталитический реактор, 5 — конденсатор, 6 — делительная воронка, 7 — хроматограф)

Результаты и обсуждение

Тестирование синтезированного образца цеолита H-ZSM-5/Beta показало (Рисунок 2) показало существенное уменьшение скорости дезактивации синтезированного цеолита по сравнению с синтезированным образцом H-ZSM-5, также необходимо отметить некоторое увеличение фракции жидких углеводородов для образца H-ZSM-5/Beta.

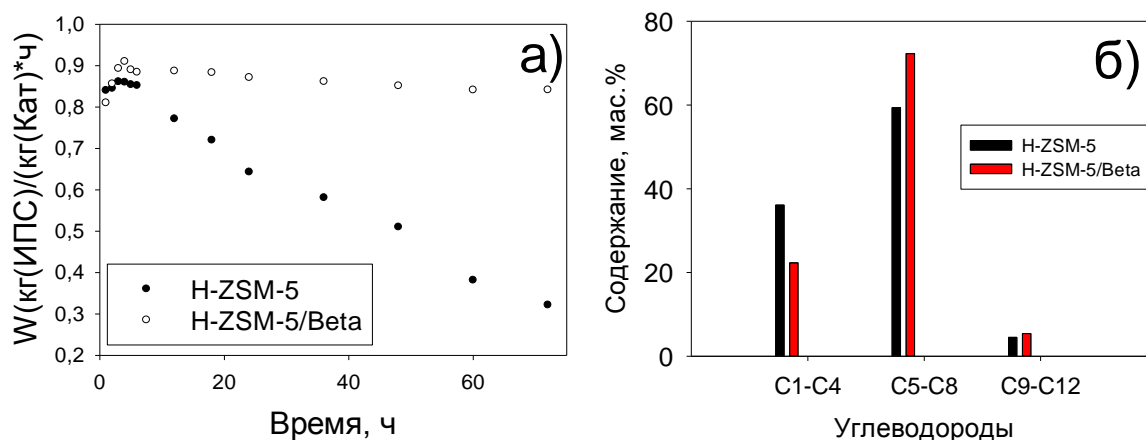


Рисунок 2. Кривые а) скорости конверсии изопропилового спирта от времени, б) диаграмма состава получаемых углеводородов (скорость подачи метанола $1,2 \text{ г}/(\text{г}(\text{Кат})/\text{ч})$, температура реакционной среды $350 \text{ }^\circ\text{C}$

Существенное уменьшение скорости дезактивации образца H-ZSM-5/Beta может быть объяснено уменьшением скорости осаждения углерода на поверхности цеолита (Таблица) вследствие уменьшения диффузионных торможений. Так для исходного образца цеолита H-ZSM-5 объем микропор составляет 0,13 мл/г, при этом после реакции его объем снижается на 45% от исходного, в то время как для образца ZSM-5/Beta при исходном объеме микропор в 0,243 мл/г снижение объема происходит только на 25%. Для мезопор наблюдается аналогичная картина, при начальном объеме для образца ZSM-5 в 0,072 мл/г в течение реакции наблюдается уменьшение на 79%, в то время как для образца H-ZSM-5/Beta при исходном значении объема мезопор 0,132 мл/г снижение их общего объема происходит только на 43%.

Таблица

ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОВЕРХНОСТИ ЦЕОЛИТА H-ZSM-5 И H-ZSM-5/BETA ДО И ПОСЛЕ ПРОВЕДЕНИЯ ПРОЦЕССА ТРАНСФОРМАЦИИ ИЗОПРОПИЛОВОГО СПИРТА В УГЛЕВОДОРОДЫ

Образец	$V_{\text{микро}}^{\text{исх}}$ мл/г	$V_{\text{микро}}^{\text{отр}}$ мл/г	$\Delta V_{\text{микро}}$ %	$V_{\text{мезо}}^{\text{исх}}$ мл/г	$V_{\text{мезо}}^{\text{отр}}$ мл/г	$\Delta V_{\text{мезо}}$ %
ZSM-5	0,130	0,071	45	0,072	0,015	79
ZSM-5/Beta	0,243	0,182	25	0,132	0,075	43

Заключение

Синтезированный образец цеолита со смещенной структурой типа ядро оболочка ZSM-5/Beta показал высокую активность в реакции каталитической трансформации изопропилового спирта в углеводороды, достигнутая максимальная удельная скорость трансформации изопропилового спирта составила 0,92 г(ИПС)/(г(Кат)×ч) против 0,86 г(ИПС)/(г(Кат)×ч) для ZSM-5. При этом дезактивация цеолита ZSM-5 начинается уже на первых 24 часах реакции и составляет более 70% начальной активности через 72 часа реакции, в то время как для образца ZSM-5/Beta потеря активности на 72 часа реакции составляет лишь 8%. Фракционный состав образующихся углеводородов также показал увеличение доли жидких углеводородов на 11% для образца ZSM-5/Beta. Существенное уменьшение скорости дезактивации образца H-ZSM-5/Beta может быть объяснено уменьшением скорости осаждения углерода на поверхности цеолита вследствие уменьшения диффузионных торможений.

Исследование выполнено в рамках проекта РФФИ 20-08-00191.

Список литературы:

1. Faba L., Díaz E., Ordóñez S. Recent developments on the catalytic technologies for the transformation of biomass into biofuels: A patent survey // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2015. V. 51. P. 273-287. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.06.020>
2. Subagy D. C. H. et al. Isopropanol production with reutilization of glucose-derived CO₂ by engineered *Ralstonia eutropha* // Journal of bioscience and bioengineering. 2021. V. 132. №5. P. 479-486. <https://doi.org/10.1016/j.jbiosc.2021.08.004>
3. Kontchouo F. M. B., Sun K., Li C., Fu Z., Zhang S., Xu L., Hu X. Steam reforming of acetone and isopropanol: Investigation of correlation of ketone and alcohol functional groups with properties of coke // Journal of the Energy Institute. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2021.12.001>

4. Trikalitis P. N., Pomonis P. J. Catalytic activity and selectivity of perovskites $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{V}_{1-x^3+}\text{V}_{x^4+}\text{O}_3$ for the transformation of isopropanol // *Applied Catalysis A: General*. 1995. V. 131. №2. P. 309-322. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(95\)00121-2](https://doi.org/10.1016/0926-860X(95)00121-2)
5. Yang L., Wang C., Dai W., Wu G., Guan N., Li L. Progressive steps and catalytic cycles in methanol-to-hydrocarbons reaction over acidic zeolites // *Fundamental Research*. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.fmre.2021.08.002>
6. Arora S. S., Bhan A. The critical role of methanol pressure in controlling its transfer dehydrogenation and the corresponding effect on propylene-to-ethylene ratio during methanol-to-hydrocarbons catalysis on H-ZSM-5 // *Journal of Catalysis*. 2017. V. 356. P. 300-306. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.10.014>
7. Lee S., Choi M. Unveiling coke formation mechanism in MFI zeolites during methanol-to-hydrocarbons conversion // *Journal of catalysis*. 2019. V. 375. P. 183-192. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.05.030>
8. Janssens T. V. W., Svelle S., Olsbye U. Kinetic modeling of deactivation profiles in the methanol-to-hydrocarbons (MTH) reaction: A combined autocatalytic–hydrocarbon pool approach // *Journal of catalysis*. 2013. V. 308. P. 122-130. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.05.035>
9. Qi R., Fu T., Wan W., Li Z. Pore fabrication of nano-ZSM-5 zeolite by internal desilication and its influence on the methanol to hydrocarbon reaction // *Fuel Processing Technology*. 2017. V. 155. P. 191-199. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.05.046>
10. Le T. T., Shilpa K., Lee C., Han S., Weiland C., Bare S. R., Rimer J. D. Core-shell and egg-shell zeolite catalysts for enhanced hydrocarbon processing // *Journal of Catalysis*. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.11.004>

References:

1. Faba, L., Díaz, E., & Ordóñez, S. (2015). Recent developments on the catalytic technologies for the transformation of biomass into biofuels: A patent survey. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 51, 273-287. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.06.020>
2. Subagyo, D. C. H., Shimizu, R., Orita, I., & Fukui, T. (2021). Isopropanol production with reutilization of glucose-derived CO₂ by engineered *Ralstonia eutropha*. *Journal of bioscience and bioengineering*, 132(5), 479-486. <https://doi.org/10.1016/j.jbiosc.2021.08.004>
3. Kontchouo, F. M. B., Sun, K., Li, C., Fu, Z., Zhang, S., Xu, L., & Hu, X. (2021). Steam reforming of acetone and isopropanol: Investigation of correlation of ketone and alcohol functional groups with properties of coke. *Journal of the Energy Institute*. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2021.12.001>
4. Trikalitis, P. N., & Pomonis, P. J. (1995). Catalytic activity and selectivity of perovskites $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{V}_{1-x^3+}\text{V}_{x^4+}\text{O}_3$ for the transformation of isopropanol. *Applied Catalysis A: General*, 131(2), 309-322. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(95\)00121-2](https://doi.org/10.1016/0926-860X(95)00121-2)
5. Yang, L., Wang, C., Dai, W., Wu, G., Guan, N., & Li, L. (2021). Progressive steps and catalytic cycles in methanol-to-hydrocarbons reaction over acidic zeolites. *Fundamental Research*. <https://doi.org/10.1016/j.fmre.2021.08.002>
6. Arora, S. S., & Bhan, A. (2017). The critical role of methanol pressure in controlling its transfer dehydrogenation and the corresponding effect on propylene-to-ethylene ratio during methanol-to-hydrocarbons catalysis on H-ZSM-5. *Journal of Catalysis*, 356, 300-306. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.10.014>

7. Lee, S., & Choi, M. (2019). Unveiling coke formation mechanism in MFI zeolites during methanol-to-hydrocarbons conversion. *Journal of catalysis*, 375, 183-192. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.05.030>

8. Janssens, T. V., Svelle, S., & Olsbye, U. (2013). Kinetic modeling of deactivation profiles in the methanol-to-hydrocarbons (MTH) reaction: A combined autocatalytic–hydrocarbon pool approach. *Journal of catalysis*, 308, 122-130. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.05.035>

9. Qi, R., Fu, T., Wan, W., & Li, Z. (2017). Pore fabrication of nano-ZSM-5 zeolite by internal desilication and its influence on the methanol to hydrocarbon reaction. *Fuel Processing Technology*, 155, 191-199. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.05.046>

10. Le, T. T., Shilpa, K., Lee, C., Han, S., Weiland, C., Bare, S. R., ... & Rimer, J. D. (2021). Core-shell and egg-shell zeolite catalysts for enhanced hydrocarbon processing. *Journal of Catalysis*. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.11.004>

Работа поступила
в редакцию 19.11.2021 г.

Принята к публикации
23.11.2021 г.

Ссылка для цитирования:

Бровко Р. В., Мушинский Л. С., Долуда В. Ю. Трансформация изопропанола с использованием гибридных цеолитсодержащих систем типа H-ZSM-5 и H-Beta // Бюллетень науки и практики. 2022. Т. 8. №1. С. 10-16. <https://doi.org/10.33619/2414-2948/74/01>

Cite as (APA):

Brovko, R., Mushinskii, L., & Doluda, V. (2022). Isopropanol to Hydrocarbons Transformation Particularities on Hybrid Zeolite H-ZSM-5 and H-Beta Systems. *Bulletin of Science and Practice*, 8(1), 10-16. (in Russian). <https://doi.org/10.33619/2414-2948/74/01>