



- окислительно-восстановительной системы // Высокомолек. соед. 2006. Т. 48Б, № 10. С. 1930–1935.
22. Козырева Е. В., Абрамов А. Ю., Шиповская А. Б. Особенности физико-химических свойств растворов хитозана // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2011. Т. 11, вып. 2. С. 25–31.
23. Kampf N., Wachtel E. J., Zilman A., Klein J., Ben-Shalom N. Dynamical and Physical Changes of Chitosan Solutions during Storage // Bull. Amer. Phys. Soc. Los Angeles, 2005. URL: <http://meetings.aps.org/link/BAPS.2005.MAR.V31.11>.
24. Wang W., Wang L., Qin W. Dilute Solution Behavior of Chitosan in Different Acid Solvents // Chinese J. Polym. Sci. 1994. Vol. 12, No 1. P. 87–90.
25. El-Hefian E. A., Khan R. A., Yahaya A. H. Study of the Parameters Affecting the Viscosity of Chitosan Solutions // J. Chem. Soc. Pak. 2008. Vol. 30, № 4. P. 529–531.
26. Nguyen T. T. B., Hein S., Ng C. -H., Stevens W. F. Molecular Stability of Chitosan in Acid Solutions Stored at Various Conditions // J. Appl. Polym. Sci. 2008. Vol. 107. P. 2588–2593.
27. Belamie E., Domard A., Giraud-Guille M.-M. Study of the Solid-State Hydrolysis of Chitosan in Presence of HCl // J. Polym. Sci. Part A : Polymer Chemistry. 1997. Vol. 35. P. 3181–3191.
28. Czechowska-Biskup R., Wojtasz-Pajac A., Sikorski J., Henke A., Ulanski P., Rosiak J. M. Aqueous Solutions of Hydrochloric Acid as Simple Solvents of Chitosan for Viscosity- and Light-Scattering-Based Molecular Weight Determination // Polish Chitin Society. 2007. Monograph XII. P. 87–94.
29. Morris G. A., Castile J., Smith A., Adams G. G., Harding S. E. The Kinetics of Chitosan Depolymerisation at Different Temperatures // Polymer Degradation and Stability. 2009. Vol. 94. P. 1344–1348.
30. Morris G. A., Castile J., Smith A., Adams G. G., Harding S. E. Macromolecular Conformation of Chitosan in Dilute Solution : a New Global Hydrodynamic Approach // Carbohydrate Polymers. 2009. Vol. 76. P. 616–621.
31. Jun H. K., Kim J. S., Meyers S. P. Chitosan as a Coagulant for Recovery of Proteinaceous Solids from Tofu Wastewater // J. Agric. Food Chem. 1994. Vol. 42, № 8. P. 1834–1838.
32. No H. K., Kim S. H., Lee S. J., Park N. Y., Prinyawitkul W. Stability and Antibacterial Activity of Chitosan Solutions Affected by Storage Temperature and Time // Carbohydrate Polymers. 2006. Vol. 65. P. 174–178.
33. Cho Y. I., No H. K., Meyers S. P. Physicochemical Characteristics and Functional Properties of Various Commercial Chitin and Chitosan Products // J. Agric. Food Chem. 1998. Vol. 46, № 9. P. 3839–3843.
34. Шиповская А. Б., Фомина В. И., Куреев М. Н., Казакова Е. С., Касьян И. А. Биологическая активность олигомеров хитозана // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2008. Т. 8, вып. 2. С. 46–49.
35. Бобрешова О. В., Бобылкина О. В., Кулинцов П. И., Бобринская Г. А., Варламов В. П., Немцев С. В. Электропроводность водных растворов низкомолекулярного хитозана // Электрохимия. 2004. Т. 40, № 7. С. 793–797.
36. Способ получения хитозана : пат. 1760749 Рос. Федерация / Ениколопов Н. С., Гальбах Л. С., Роговина С. З., Вихорева Г. А., Акопова Т. А., Сахоненко Л. С., Зеленецкий С. Н.; заявл. 4774976/05, 28.12.1989; опубл. 23.07.93.
37. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. 4-е изд., перераб. и доп. М. : Химия, 1971. 456 с.
38. Эрдеи-Груз Т. Явления переноса в водных растворах / пер. с англ. М. : Мир, 1976. 595 с.

УДК 662.754

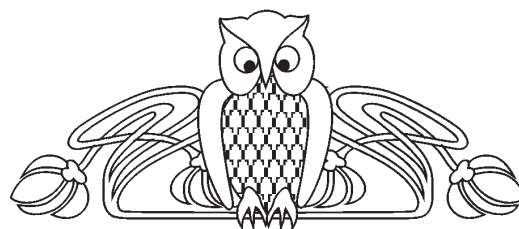
КОНВЕРСИЯ ЭТАНОЛА НА ЦЕОЛИТАХ

Р. И. Кузьмина, А. Ю. Пилипенко,
И. И. Хорошилов, М. П. Фролов

Саратовский государственный университет
E-mail: kuzminaraisa@mail.ru, anton-pilipenko@mail.ru

Исследована возможность переработки биомассы в продукты нефтехимического синтеза. Проведен анализ развития синтеза катализаторов для процессов получения моторного топлива из биоэтанола. Показано, что при варьировании состава катализаторов и условий проведения процесса могут быть синтезированы углеводороды бензинового ряда, этилен, ароматические углеводороды. Предложена схема конверсии этанола в углеводороды различных классов.

Ключевые слова: этанол, олигомеризация, ароматизация, ZSM-5, углеводороды, конверсия.



Ethanol Conversion on Zeolites

R. I. Kuzmina, A. Y. Pilipenko,
I. I. Khoroshilov, M. P. Frolov

The possibility of converting the biomass to products of petrochemical synthesis is shown. The analysis of the development of the synthesis of catalysts for production of motor fuels from bioethanol is carried out. By varying the composition of the catalysts and the process conditions can be synthesized gasoline range hydrocarbons, ethylene,



aromatic hydrocarbons. A scheme for the conversion of ethanol to hydrocarbons of various classes is discussed.

Key words: ethanol, oligomerization, aromatization, ZSM-5, hydrocarbons, conversion.

DOI: 10.18500/1816-9775-2015-15-4-30-41

В мире в связи с растущим потреблением моторных топлив и сокращением нефтяных запасов ведется активный поиск альтернативы традиционному углеводородному сырью. При этом резко повысился интерес к возобновляемым источникам энергии в связи с проблемой глобального потепления и принятием многими странами Киотского соглашения, ограничивающего объем выброса диоксида углерода в атмосферу Земли. Используя нефть, уголь, природный газ и горючие сланцы, достичь сокращения выбросов диоксида углерода невозможно, так как в любом случае он выделяется при сжигании или иных типах конверсии входящего в их состав углерода.

Более 85% добываемых природных углеводородных ресурсов как в сыром виде, так и после переработки сжигают на теплостанциях, автомобильном транспорте или в котельных установках. Сожженными после окончания срока службы оказываются и оставшиеся 15% этих ресурсов, переработанных в резину, синтетические волокна и различные пластмассы [1]. Выбросы углекислого газа в атмосферу в 2014 г. составили почти 40 млрд тонн. Такие данные приводятся в обновленном «Мировом углеродном бюджете», который составляет международный проект Global Carbon Project. Больше всего парниковых газов (43%) образуется от сжигания угля. Сжигание нефти и нефтепродуктов дает 33% всех выбросов, газа – 18, производство цемента – 5,5%. Остальное приходится на прочие источники. В сумме эти процессы, вероятнее всего, приведут к выбросу от 35 до 39 млрд т углекислого газа в атмосферу. При этом на одного человека еще в 2013 г. приходилось 1,4 т выбросов [2].

Однако природа задолго до появления на Земле человека предусмотрела способ поглощения диоксида углерода из воздуха – реакцию фотосинтеза. В результате этой реакции диоксид углерода превращается в зеленую массу растений, перерабатывая которую можно получать большое разнообразие полезных продуктов, одним из которых является биоэтанол.

Биоэтанол – один из видов возобновляемого сырья, получаемый из растительной биомассы, содержащей природные сахара, целлюлозу или крахмал, путем ее ферментативной переработки. Углеводы биомассы образуются за счет реакции фотосинтеза, потребляя CO_2 и воду, содержа-

щиеся в атмосфере. Поэтому сжигание любого продукта в качестве синтетического топлива, получаемого из биомассы, позволяет поддерживать концентрацию техногенного диоксида углерода в атмосфере на постоянном уровне. Биоэтанол может использоваться не только как моторное топливо, но и как базовое сырье для нефтехимии с целью получения широкого спектра продуктов, одним из которых являются ароматические соединения [3–5].

Использование биоэтанола в качестве моторного топлива требует решения ряда технологических проблем, связанных с его применением. Прежде всего следует отметить необходимость предварительной очистки этанола от воды. Кроме того, возникает необходимость модификации двигателя для работы на чистом этаноле или обязательное смешение с бензином для использования в двигателях без их модификации. К недостаткам можно отнести также высокое давление паров и, как следствие, высокую испаряемость этанола, высокую коррозионную активность из-за неминуемого присутствия воды, а также возможность ее вымерзания в условиях низких температур и расслоения топливной смеси. Помимо этого, необходимо отметить низкую энергоемкость самого этанола 21,2 МДж/л (у бензина 32,5 МДж/л), требующую увеличения объема бензобака для сохранения среднего пробега автомобиля. Тем не менее в настоящее время в мировой практике технический биоэтанол применяется в основном как добавка к моторным топливам, являясь при этом региональным топливом. Однако для климатических условий России и других «холодных» регионов такое использование сильно ограничено. Поэтому решение этой проблемы можно обеспечить путем превращения биоэтанола в моторные топлива глобального характера – бензин и дизтопливо. Кроме того, биоэтанол может быть использован как сырье для получения важнейших продуктов для нефтехимии.

Мировое производство этанола базируется на двух методах: нефтехимическом и биотехнологическом (ферменты или бактерии). Нефтехимический метод [6–11] заключается в гидратации этилена в присутствии неорганических кислот. Простота технологического оформления и высокая производительность делает этот метод чрезвычайно привлекательным в условиях низкой стоимости используемого сырья. В настоящий момент из-за негативного баланса цен между этанолом и этиленом данный метод практически полностью вытеснен процессами на основе переработки биомассы [12–14.]. Ферментация глюко-



зы – это старейший метод производства этанола, применяющийся для изготовления алкогольных напитков. В качестве сырья используется продукция сельского хозяйства, содержащая сахара, крахмал и целлюлозу, а также отходы древесной промышленности и бытовые отходы. Дрожжевую ферментацию глюкозы [15–17] проводят при комнатной температуре в отсутствие кислорода, поскольку наличие последнего приводит к дальнейшему окислению спирта в уксусную кислоту. Согласно общему уравнению процесса на каждую молекулу получаемого этанола приходится 1 молекула CO_2 по реакции:



При повышении концентрации этанола в смеси до 14% происходит массовая гибель дрожжей. На практике процесс останавливают на уровне концентрации спирта 9–10% [18], поскольку дрожжи используются и на последующих циклах конверсии. Выход спирта в пересчете на глюкозу и подобные соединения составляет 88–92%, побочными продуктами являются глицерин (3–5%) и твердые продукты (3–8%), состоящие из триглицеридов и жиров. Получаемая смесь подвергается перегонке с целью повышения концентрации этанола и доведения продукта до требуемого товарного вида. В настоящее время проводятся работы по повышению жизнестойкости бактерий и оптимизации производства.

Осуществление прямой конверсии ферментационных смесей и этанола в углеводороды возможно на катализаторах на основе ZSM-5 [19–21]. В цеолитах типа пентасилов основным элементом кристаллической решетки является фрагмент из пяти- и шестичленных колец, сочетание которых даёт цепочки, образующие слои [22–24]. Внутри цеолита формируется система каналов, сочетание которых представляет собой круглое десятичленное кольцо диаметром 0,54–0,56 нм. Средний диаметр пор этих цеолитов таков, что препятствует образованию углеводородов с числом атомов углерода в молекуле большим, чем 12, что обеспечивает высокую селективность процесса превращения этанола в углеводороды бензинового ряда. При пропускании биоэтанола через цеолиты со структурой HZSM-5 образуется ряд ароматических и алифатических углеводородов различного строения. Этот процесс по аналогии с процессом конверсии метанола MTG (*methanol-to-gasoline*) известен под названием ETG (*ethanol-to-gasoline*) [5, 25, 26]. Механизм реакции включает в себя дегидратацию этанола, олигомеризацию образующегося этилена с последующим крекингом и ароматизацией получающихся олефинов или

олефиновых фрагментов. Первая стадия дегидратации этанола проходит с высокой скоростью и практически не зависит от селективности катализатора по жидким продуктам реакции. А ключевой лимитирующей стадией конверсии этанола является олигомеризация этилена, образующегося на первом этапе процесса из этанола [27]. Промышленной реализации процесса, как и пилотных установок, в настоящий момент не существует, несмотря на экономическую выгоду, поэтому далее будут рассмотрены экспериментальные результаты, полученные в различных лабораториях мира.

Сразу после открытия цеолита ZSM-5 в 70-х гг. прошлого столетия и обнаружения его активности в реакции конверсии метанола в жидкое топливо в ряде лабораторий мира были выявлены возможности данной системы в конверсии других спиртов. В 1978 г. авторами [28] было показано, что в интервале температур от 300–400°C цеолит HZSM-5 способен превращать этанол в смесь, содержащую 50–60% пропанобутановой фракции и 30–40% фракции жидких углеводородов, около 80% из которых составляют алифатические C_5 - C_6 углеводороды, а также ксилолы и толуол.

В работе [29] исследовано влияние воды и возможности перевода водноэтанольных смесей в ароматические углеводороды. При содержании воды около 30% и скорости подачи этанола $0,07 \text{ ч}^{-1}$ вода практически не оказывает влияния на выход ароматической фракции, доля которой при температуре выше 320°C составляет до 45% от общего выхода углеводородов. Состав ароматической фракции практически не меняется с повышением температуры, доля фракции БТК составляет около 80% от общего количества ароматических углеводородов. Скорость потока реагентов в приведенных экспериментах далека от промышленной, составляющей в подобных реакциях $1-10 \text{ ч}^{-1}$, при ее увеличении до 2 ч^{-1} конверсия этанола начинает снижаться через сутки после начала эксперимента, количество ароматических углеводородов также снижается.

В реакции конверсии этанола за процесс образования ароматических углеводородов ответственны сильные кислотные центры, а основным интермедиатом реакции, скорее всего, является этилен. Авторы [30] провели исследования влияния соотношения Si/Al в цеолите HZSM-5, ответственного за кислотность, на его селективность по ароматическим углеводородам в реакции конверсии этанола. На чистом силикате, не содержащем в своем составе алюминия, образования ароматических соединений в ходе



конверсии этанола не наблюдается. На цеолите HZSM-5 с соотношением Si/Al = 40 выход ароматических углеводородов в ходе импульсных экспериментов по конверсии этанола (400°C) составляет 20%.

Дальнейшее увеличение содержания алюминия до Si/Al=13 приводит к увеличению выхода ароматических углеводородов до 30%. Композиционный состав ароматической фракции практически не меняется в интервале Si/Al = 40–10. Содержание бензола составляет 10–11%, толуола – 40–45%, ксилолов – 30%, этилбензола – 5%, высших ароматических углеводородов – 5–7%. Исследование механизма превращения этанола в импульсном микро-реакторе показало, что наиболее вероятным путем образования ароматических соединений является олигомеризация и ароматизация этилена и его олигомеров на кислотных центрах цеолита [31]. Конечный состав ароматической фракции зависит от большого числа параметров реакции, влияющих на стадии изомеризации и деалкилирования продуктов, получающихся при ароматизации этиленовых олигомеров. С ростом температуры скорость протекания этих стадий увеличивается, приводя к снижению средней молекулярной массы ароматической фракции.

Динамика зависимости выделения различных продуктов реакции на катализаторе HZSM-5 с соотношением Si/Al = 18 представлена в работе [32]. Отмечено, что концентрация пропанбутановой фракции практически не меняется в интервале температур от 300 до 440°C и составляет 60%, концентрация C₃-углеводородов возрастает с 20 до 40%, а концентрация бутановых падает. При дальнейшем повышении температуры основным продуктом реакции становится этилен и наблюдается выделение метана. Среди жидких продуктов реакции большую долю составляют ароматические углеводороды, максимум их выделения приходится на диапазон от 340 до 360°C. Зависимость выхода жидких углеводородов от числа атомов алюминия в ячейке цеолита указывает на необходимость присутствия нескольких атомов для обеспечения конверсии этанола. При плотности атомов алюминия на ячейку менее 1,5 наблюдается селективное образование этилена в ущерб жидким продуктам конверсии. Интересным результатом является практически линейная зависимость образования углеродных отложений от селективности по ароматическим продуктам конверсии. Количество углерода на катализаторе увеличивается с ростом селективности по реакциям ароматизации, достигая 7% масс.

Изучение влияния давления, температуры и объемной скорости потока этанола [33] показало, что в поточном реакторе при скорости потока 2,4 ч⁻¹ наибольшие выходы жидкой фракции углеводородов (70%) достигаются при температуре 350°C. Доля ароматических продуктов составляет 45–50%. Варьирование скорости потока от 1 до 12 ч⁻¹ приводит к быстрому снижению доли жидких продуктов конверсии.

Повышение давления до 0,15 МПа практически никак не сказывается на распределении продуктов конверсии абсолютного этанола, тогда как в случае 95%-ного спирта выход жидких соединений повышается с 33 до 50% по алифатическим углеводородам и с 20 до 25% – по ароматическим. К сожалению, в работе не приводятся сведения о составе использованного цеолита и о продолжительности эксперимента, что не дает возможности сопоставить результаты авторов работы с результатами других исследовательских групп, однако приведенные выходы жидких углеводородов, скорее всего, соответствуют непродолжительным экспериментам. В этой работе впервые проведено сопоставление состава получаемой смеси углеводородов с бензином, получающимся в ходе каталитического крекинга нефти, и показана близость их химического состава.

Сопоставление различных спиртов и продуктов ферментации на катализаторе HZSM-5 (Si/Al=21) при температуре 350–400°C показало, что практически любые низшие спирты могут быть переведены в ароматические соединения с выходами 50–80%.

В работе [34] рассматривается конверсия низших спиртов C₂-C₅ при температуре 350°C на цеолите ZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃ = 80), модифицированном цирконием. Отмечено, что увеличение количества атомов углерода в молекуле спирта ведет к увеличению выхода изопарафинов C₁-C₁₄ и бензола. Максимальный выход изоалканов наблюдается при конверсии изоамилового спирта 40% масс. Суммарное содержание ароматических соединений в продуктах не превышает 30%, в частности для спиртов C₂-C₄ содержание бензола не превышает 1%, что позволяет использовать полученный катализат как компонент моторного топлива.

Присутствие воды в смеси реагентов, по мнению авторов [35], даже желательно, поскольку снижается степень дезактивации катализатора из-за отложения кокса и повышается выход ароматических соединений. Тем не менее практически во всех случаях наблюдалось падение активности цеолита через 3–5 ч реакции. Наибольший выход



ароматических соединений (90%) был отмечен в случае конверсии смеси *n*-бутанол–ацетон–этанол (6:3:1), соответствующей анаэробному сбраживанию биомассы. Высокие выходы ароматических углеводородов (75–80%) также были отмечены при конверсии сивушного масла, представляющего собой 89%-ный раствор спиртов C_2 – C_5 в воде. В экспериментах по конверсии этанола при 400°C и скорости потока 1 ч⁻¹ выход жидких углеводородов составил около 70%, при содержании в них ароматических соединений 90%.

Так же можно инициировать гетерогенно-каталитический процесс с помощью перекиси водорода [36, 37], инициирующий эффект достигается за счет механизма сопряжения стадий образования радикалов $\cdot OH$ и $\cdot OH_2$ с ключевыми медленными стадиями, определяющими кинетику процесса превращения метанола в формальдегид или этанола – в дивинил. Наряду с инициирующим эффектом, по мнению авторов работ [38, 39], пероксид водорода модифицирует поверхность катализатора гидроксильными группами и предотвращает образование кокса на поверхности катализатора. Можно предположить, что ключевая стадия конверсии этанола (олигомеризация этилена) может быть интенсифицирована под воздействием радикалов $\cdot OH$ и $\cdot OH_2$. Такой подход является альтернативным по отношению к поиску химических добавок к катализатору, что позволяет обеспечить эффективное управление селективностью, используя автономную подачу пероксида водорода в реактор и меняя степень восстановления поверхности катализатора *in situ*.

В работе [40] приведены выходы органического конденсата, полученного в процессе превращения этанола при различных температурах и при разных временах контакта. Видно, что добавка пероксида водорода сильно влияет на выход жидких углеводородов в процессе конверсии этанола. В отсутствие пероксида водорода при объемной скорости подачи сырья 1 ч⁻¹ выход жидких углеводородов снижается с 24 до 19% при повышении температуры от 350 до 450°C, а в присутствии пероксида водорода в количестве 1%, при объемной скорости 1 ч⁻¹, – возрастает и достигает 33,5%. Таким образом, в присутствии пероксида водорода снижается коксование поверхности катализатора и увеличивается выход целевых продуктов реакции. В отсутствие пероксида водорода при высоких температурах (выше 400°C) в результате коксования поверхности происходит быстрая дезактивация катализатора. Отмечено, что увеличение времени контакта с каталитической поверхностью повышает вклад медленной кинетической стадии олигомеризации

этилена, приводя к увеличению выхода жидких углеводородов. Однако в отсутствие пероксида водорода при очень низких объемных скоростях (от 0,8 до 0,5 ч⁻¹) с увеличением времени контакта с каталитической поверхностью образование углеводородов тормозится протеканием других реакций, в частности коксообразованием на поверхности. В диапазоне концентраций пероксида водорода 1–1,5% наблюдается увеличение концентрации высокомолекулярных ароматических углеводородов. Это указывает на то, что присутствие пероксида водорода способствует ускорению образования ароматических углеводородов и других компонентов биотоплива. В заключение отмечается, что с одновременным применением катализатора и инициатора достигается синергетический эффект, благодаря которому возрастают как выход органической фазы, так и выход ароматических углеводородов.

Комплексное изучение влияния режимных параметров реакции конверсии биоэтанола и состава цеолита типа HZSM-5 проведено в работе [41]. При конверсии водноэтанольных смесей на катализаторе HZSM-5 (скорость потока 1 ч⁻¹, $T = 400^\circ C$) увеличение содержания воды с 4 до 15–30% приводит к увеличению содержания этилена в продуктах реакции с 1–10 до 40%. Исследование цеолита после конверсии 70%-ного этанола показало наличие необратимых изменений в его структуре. При конверсии 96%-ного этанола оптимальный выход жидких продуктов достигается на цеолитах с соотношением $Si/Al = 30–50$, в интервале температур 350–400°C. Содержание отдельных ароматических углеводородов меняется с изменением температуры реакции от 300 до 500°C. С увеличением температуры конверсии возрастает содержание фракции БТК с 47 до 85%. Увеличение давления в реакторе до 0,2–0,3 МПа практически не сказывается на распределении продуктов конверсии, тогда как его снижение до 0,05 МПа ведет к резкому увеличению выхода газообразных олефинов и снижению значений конверсии этанола. Авторами [41] также проведены эксперименты по рециркуляции газообразных продуктов в ходе конверсии этанола при 360°C и скорости потока 0,5 ч⁻¹. При рециркуляции потока со скоростью 0,25 г/г содержание газообразных олефинов в продуктах реакции падает с 16 до 8%, обеспечивая увеличение содержания ароматических углеводородов в продуктах реакции с 18 до 30%.

Исследование термодинамики процесса показало, что реакция дегидратации этанола при 400°C сопровождается поглощением тепла (377 Дж), тогда как в ходе образования аромати-



ческих и алифатических соединений из олефинов выделяется до 1676 Дж свободной энергии. Таким образом, при проведении реакции необходимо обеспечивать теплоотвод, например посредством введения рециркуляции газообразных продуктов. Исследование кинетики процесса показало, что с достаточной степенью точности выходы жидких продуктов конверсии, газообразных олефинов и парафинов могут быть описаны с помощью 3 основных параметров: двух констант образования жидких и газообразных парафинов из олефинов и времени образования этилена из этанола, зависящего от эффективного количества активных центров катализатора.

Модификация цеолита ZSM-5 марганцем или цинком приводит к получению селективного катализатора дегидратации этанола в этилен [42]. Отличительной особенностью данных систем является возможность конверсии сильно разбавленных водноэтанольных смесей, содержание этилена на выходе из реактора составило 98–99%, а ароматических соединений – 0,5–1,5%. Введение данных элементов в состав цеолита обеспечивает увеличение срока службы катализаторам и увеличение селективности всего процесса. В той же работе [42] исследователи провели эксперименты по превращению этанола на немодифицированном цеолите HZSM-5. При 400°C содержание жидких ароматических и алифатических продуктов конверсии чистого этанола составляло 20 и 29% соответственно, этилена – 10%, газообразных парафинов и олефинов – 19 и 20%. При степени превращения этанола 75% выход ароматических углеводородов снижается до 4%, а других жидких углеводородов – до 17,5%. Дальнейшее повышение содержания воды до 75% приводит к тому, что основным продуктом конверсии становится этилен – 98%.

Авторами [43] предложено модифицирование цеолита оксидом галлия. Модифицирование системы оксидом галлия, не снижая количества льюисовских центров, существенно уменьшает число брэнстедовских центров катализатора, что можно легко объяснить блокированием атомами галлия решетки цеолита, в результате чего возрастает селективность по жидким углеводородам. По-видимому, брэнстедовские центры участвуют в большинстве элементарных актов, за исключением актов олигомеризации, для осуществления которых достаточно льюисовских центров.

В работе [44] проведена модификация катализатора HZSM-5 трифторметансульфоновой кислотой с целью увеличения кислотности цеолита, что привело к повышению выхода этилена до 99% и повышению значений конверсии

разбавленных водноэтанольных смесей. Кроме того, удалось понизить температуру процесса с 400 до 185°C. Схожие данные были получены и другими исследователями, изучавшими конверсию 20%-ного этанола на катализаторах HZSM-5 с высоким значением Si/Al=35–15000 при температуре 400°C [45]. Полная конверсия биоэтанола при скорости подачи 3,4 ч⁻¹ была достигнута на цеолитах с соотношением Si/Al > 1000 при содержании этилена в продуктах синтеза 98–99,6%.

Введение в состав катализатора Na-ZSM-5 меди или кобальта [46] приводит к получению диэтилового эфира, ацетальдегида, этилена и оксидов углерода. Данные катализаторы, полученные методом ионного обмена, не пригодны для получения жидкой углеводородной фракции из этанола. Таким образом, наличие сильных кислотных центров является необходимым условием протекания конверсии этанола в углеводороды. Однако показано [46], что если вместо натриевой формы цеолита на этапе ионного обмена взять аммониевую модификацию NH₄-ZSM-5 (Si/Al=25), то селективность в образовании оксигенатов во многих случаях не наблюдается, однако выход этилена при этом повышается.

Добавки некоторых металлов способны менять соотношение ароматических и алифатических углеводородов. Так, например, добавка хрома или никеля приводит к увеличению выхода ароматических углеводородов, введение же щелочных или щелочноземельных металлов повышает выход этилена, модифицирование лантаном и вольфрамом увеличивает образование низших олефинов [47]. Так, введение фосфора [48] и циркония [49] повышает каталитическую активность и стабильность катализатора в реакциях конверсии этанола в пропилен в сравнении с исходным H-ZSM-5 без модифицирования.

Модификация цеолита H-ZSM-5 небольшим количеством железа приводит к резкому увеличению устойчивости катализатора к углеродным отложениям [50]. Оптимальное значение концентрации введенного железа в цеолите находится в интервале 0,4–0,6% [51]. Анализ влияния ионов металлов на активность цеолитного катализатора представлен в работе [52].

С помощью методов инфракрасного диффузного отражения показано [53], что в случае низкого содержания алюминия биоэтанол дегидрируется на активных центрах, содержащих силанольные группы Si(OH)₂(SiO)₂, которые не могут далее адсорбировать этилен, обеспечивая высокую селективность его образования. При увеличении содержания алюминия появляются сильные кислотные центры AlOH, ответственные



как за протекание обратной реакции гидратации этанола, так и за образование других углеводов. Природа активных центров адсорбции и дегидратации спиртов на цеолите HZSM-5 также исследовалась методами ИК-спектроскопии, термической десорбции и дейтерообмена в работах [54,55]. Было отмечено, что уже при комнатной температуре при адсорбции простых спиртов на HZSM-5 происходит частичный перенос кислорода к атому алюминия в решетке цеолита с образованием оксониевого и карбениевого ионов. Образовавшиеся интермедиаты могут десорбироваться как в виде исходного спирта, так и в виде соответствующего продукта дегидратации, в зависимости от степени кислотности алюминийсодержащего центра. Подтверждение существования этокси-интермедиата на брэнстедовских центрах морденита было получено в исследовании [56]. Этокси-интермедиаты, образующиеся при 150°C, связаны с атомами алюминия и кремния ковалентно, что было показано с помощью ИК-спектроскопии. Вывод об их стабильности был сделан на основании того, что реакция дейтерообмена, идущая на чистом цеолите, в случае предварительной адсорбции на нем этанола полностью подавляется. Среди продуктов взаимодействия этанола с цеолитом были обнаружены этилбензолы, однако главным продуктом является этилен. Связь C–C в этаноле, по-видимому, устойчива в ходе взаимодействия, и количество интермедиатов на поверхности цеолита гораздо ниже, чем в случае конверсии метанола [57]. Авторами работы [58] было установлено, что потеря селективности катализатора HZSM-5 (Si/Al = 25) по жидким продуктам реакции, происходящая вследствие накопления углеродных отложений, практически не связана с потерей активности по дегидрированию этанола в этилен. Катализатор, практически полностью потерявший селективность, способен обеспечивать дегидратацию этанола в течение большого количества времени, на основании чего было сделано предположение о различной природе центров дегидратации этанола и центров ароматизации этилена. При проведении нескольких циклов реакция–регенерация было установлено, что в присутствии значительных количеств воды происходит dealюминирование цеолита, приводящее к выходу катализатора из строя. Тем не менее при работе с 96%-ным этанолом данный эффект не наблюдался. Конверсия этанола в смеси с уксусной кислотой и ацетальдегидом приводит к быстрой потере каталитической активности, и наличие данных веществ в подаваемом этаноле нежелательно. Скорость

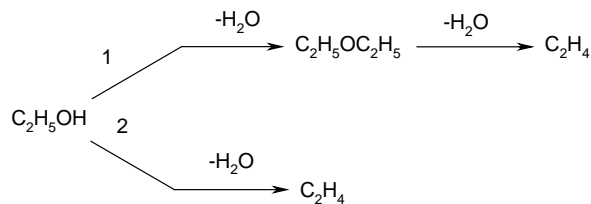
деактивации катализатора зависит от скорости подачи сырья: при скорости подачи этанола 5 ч⁻¹ потеря селективности по жидким продуктам на 80% наступает через 5 ч после начала реакции, а при 30 ч⁻¹ – уже через 1 ч.

В процессе конверсии этанола катализатор со временем теряет свою активность. Различают обратимую и необратимую дезактивацию (старение) катализатора: первая обусловлена образованием углеродсодержащих продуктов уплотнения, тогда как необратимая дезактивация является следствием dealюминирования цеолита. Процедура выжигания углеродных отложений при продувке катализатора воздухом при 550°C практически не сказывается на его активности в последующих циклах [59].

Исследование зависимости удаления отложений от времени показало, что данный процесс является достаточно медленным, максимум выделения CO₂ приходится на второй час реакции, и его выделение прекращается только через 3–4 ч после начала реактивации. Необратимая дезактивация катализатора вызывается наличием воды, которая может ускорять миграцию атомов алюминия на внешнюю поверхность цеолита, уменьшая общее число сильных кислотных центров. Способом снижения указанного воздействия является ограничение доступа воды в зону реакции путем повышения концентрации этанола на входе и разбавления его инертным газом или газообразными продуктами реакции.

В подавляющем большинстве работ конверсия этилового спирта в жидкие углеводороды, по аналогии с конверсией метанола, проводилась на катализаторе HZSM-5 [60] или на его аналогах.

Механизм реакции для каталитической дегидратации этилового спирта был исследован авторами [61, 62]. Было обнаружено, что образующимися продуктами в процессе дегидратации этанола на твердых кислотах были этилен, диэтиловый эфир и небольшое количество этана, ацетальдегида, пропилена и бутанов [63]. Это означает, что протекающие реакции довольно сложные. Вообще говоря, дегидратация этанола на катализаторах, содержащих кислотные центры, может протекать двумя путями [64]: межмолекулярная дегидратация (1), внутримолекулярная дегидратация (2).





Первая стадия дегидратации этанола проходит с высокой скоростью и практически не зависит от селективности катализатора по жидким продуктам реакции. По-видимому, центры, ответственные за ее протекание, находятся на внешней поверхности гранул цеолита или на связующем фрагменте многокомпонентного катализатора. Дополнительным доказательством этого факта служит низкая чувствительность дегидратации к введению добавок в пористую структуру цеолита, обычно затрагивается лишь селективность по тому или иному продукту, но не степень конверсии этанола. Необходимо отметить, что на dealюминированном цеолите, не обладающем центрами Льюиса, также проходит реакция дегидратации. Процессы активации этилена или других олефинов проходят в ячейках цеолита, и в данном случае ключевым показателем становится соотношение Si/Al, определяющее его кислотность. Главным показателем, от которого зависит селективность по жидким продуктам, является распределение кислотных центров (атомов

алюминия) по ячейкам цеолита. При их числе от 1 до 3 достигается оптимальная конверсия и высокий выход ароматических соединений. Способов значительного смещения равновесия в сторону образования жидких парафинов и олефинов практически нет, так как сама структура элементарной ячейки цеолита HZSM-5 предполагает высокую селективность по ароматическим углеводородам, как в случае конверсии этанола, так и в случае крекинга углеводородов или конверсии других спиртов. Переход к другим цеолитам с большей или меньшей элементарной ячейкой, как правило, ведет к резкому повышению выхода этилена.

Реакция дегидратации этанола до этилена протекает по классическому карбокатионному механизму. Однако в работе [65], основываясь на экспериментальных данных ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье, дегидратация спирта до этилена протекает не по механизму, где интермедиатами выступают карбокатионы (а), а по механизму, где интермедиаты этокси-группы (b) (рис. 1).

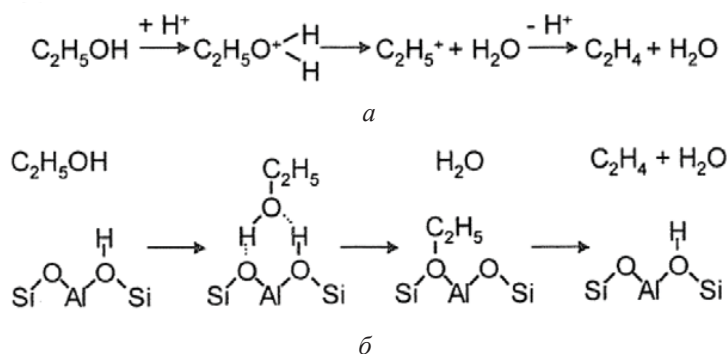


Рис.1. Схемы превращения этанола в этилен

Существуют различные теории конверсии спирта, прежде всего, основывающиеся на косвенной информации по средством ИК-спектроскопии и прямой информации о распределении продуктов реакции. Традиционный механизм олигомеризации и крекинга является прямым механизмом, где карбокатионы являются интермедиатами реакции. Механизм «углеводородного котла» является косвенным механизмом, где карбокатионы циклических углеводородов действуют как сокатализаторы.

Модель механизма «углеводородного котла» устанавливает, что органические центры реакции имеют сокаталитическое действие внутри поры катализатора. Точная природа механизма «углеводородного котла» полностью не определена и может варьироваться в зависимости от свойств катализатора и условий реакции

[66]. Процесс ETG (*ethanol-to-gasoline*) имеет схожее распределение продуктов с процессом MTG (*methanol-to-gasoline*) и поэтому некоторые исследователи предполагают, что механизм реакции будет схожим. Главным образом модель «углеводородного котла» служит механизмом для объяснения образования связи C-C в процессе MTG. В реакциях конверсии этанола это не нужно, так как здесь реакционноспособная молекула существует, это этилен. В работе [67] авторы приводят механизм «углеводородного котла» применимого к процессу конверсии этанола (рис 2).

Экспериментальная часть

В работе рассматривается каталитическая активность цеолита в конверсии этанола, гексена-1, этилена. Исследована цеолитная система

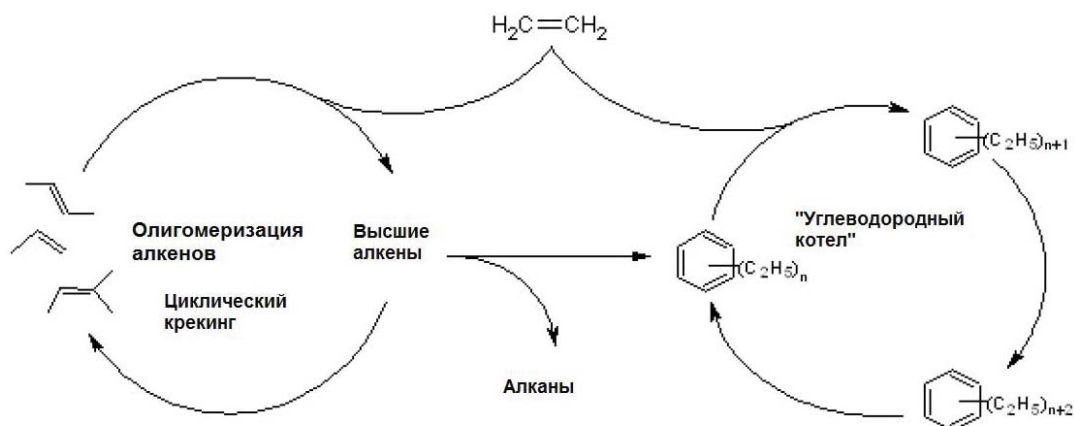


Рис. 2. Предполагаемая схема процесса ETG

предварительно прокаленного порошка цеолита ZSM-5 с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ моль/моль. Цеолит прокаливали в муфельном шкафу при температуре 500°C в течение 2 часов.

Изучение каталитической активности ZSM-5 в H-форме с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ $M=100$ моль/моль проводили на лабораторной установке проточного типа. Опыт проводили при температуре 350°C , атмосферном давлении и объемной скоростью подачи сырья 1 ч^{-1} .

Образцы порошкообразного катализатора предварительно спрессованы, прокалены при 500°C . Исследована фракция с размером зерна 2–3 мм, объем загрузки катализатора – $6,5 \text{ см}^3$. Перед испытанием катализатор активировали в потоке воздуха при температуре 500°C в течение 1 ч при скорости подачи газа 2 л/ч. Затем в течение 0,5 ч установка продувалась гелием с целью создания инертной атмосферы внутри реактора.

Хроматографический анализ продуктов проводили на хроматографе «Кристалл 5000», предназначенном для анализа органических соединений с температурой кипения до 250°C . Хроматограф оснащен колонкой DB-1 длиной 100 м, диаметром 0,25 мм, неподвижной жидкой фазой является полиметилсилоксан. Газ-носитель – гелий.

Результаты и их обсуждение

С целью уточнения предполагаемого механизма конверсии этилового спирта на цеолите в углеводороды бензинового ряда провели ряд опытов с использованием веществ, которые считались интермедиатами процесса (гексен-1, этилен).

Процесс осуществляли при температуре 350°C , так как при данной температуре цеолит проявляет наибольшую селективность по изопа-

рафинам. Данные хроматографического анализа представлены в таблице.

Общий углеводородный состав жидких и газообразных продуктов

Продукт	Массовое содержание, %		
	Этанол	Гексен	Этилен
H_2	0,0	0,0	0,2
$\text{C}_1\text{-C}_2$	0,6	0,7	0,0
C_2H_4	0,1	0,1	1,8
C_3H_8	7,0	21,7	43,7
n- $\text{C}_4\text{-C}_5$	3,4	4,3	9,6
n-гексан	0,3	0,3	0,1
i- $\text{C}_4\text{-C}_6$	14,4	29,0	28,0
i- $\text{C}_7\text{-C}_{14}$	7,1	4,5	1,1
n- $\text{C}_7\text{-C}_{14}$	0,2	0,5	0,1
Алкены $\text{C}_4\text{-C}_6$	0,1	0,1	0,0
Алкены $\text{C}_7\text{-C}_{14}$	0,5	0,3	0,0
Ar- $\text{C}_6\text{-C}_8$	11,8	29,3	12,7
Ar- $\text{C}_9\text{-C}_{14}$	4,3	6,9	2,3
Нафтены $\text{C}_5\text{-C}_6$	0,0	0,0	0,0
Нафтены $\text{C}_7\text{-C}_{14}$	0,9	2,2	0,4
H_2O	49,3	–	–

Из данных таблицы видно, что углеводородный состав продуктов схож. Это позволяет нам утверждать, что основная часть углеводородов получается путем олигомеризации этилена.

Из таблицы видно, что выход пропана в ряду конверсии веществ этанол, гексен-1, этилен растет. Можно предположить, что в случае конверсии гексена-1 основной вклад вносят реакции крекинга, а в случае этилена – в первую очередь

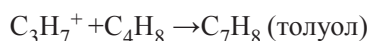
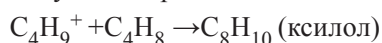


реакции олигомеризации этилена, а затем реакции крекинга с последующим гидрированием радикала до *n*-алкана.

Также видно различие в содержании изобутана в продуктах реакции. Наибольшее содержание отмечается в продуктах конверсии этилена – 22,5 мас %, наименьшее в продуктах конверсии этанола – 8,5 мас %. Вероятней всего, изобутан образуется путем изомеризации длинноцепочечного углеводорода с последующим крекингом углеводородной цепи. Содержание бутана в продуктах конверсии этилена выше почти в три раза. Из этого следует, что образование бутана происходит за счет димеризации этилена с последующим гидрированием.

Содержание бензола и толуола в продуктах конверсии гексена-1 больше по сравнению с продуктами конверсии этилена и этанола. Предположительно, бензол образуется путем дегидроциклизации гексена-1.

Существует несколько возможных путей образования ароматических соединений при конверсии этилового спирта на цеолитах типа ZSM-5. Во-первых, ароматические углеводороды могут формироваться путем присоединительной полимеризации олефинов [68, 69]. При этом карбениевый ион и олефин дают олефин с большим молекулярным весом, который циклизуется с перераспределением водорода и образует ароматический углеводород.



Во-вторых, ароматические углеводороды могут формироваться в результате реакции диспропорционирования, изомеризации, алкилирования, деалкилирования или крекинга первично образовавшихся аренов. Авторы работы [70] предполагают, что все ароматические соединения образуются путем циклизации олефинов, которые являются вторичными и нестабильными интермедиатами. Среди ароматических продуктов нестабильными являются лишь пара-ксилол и пара-метилбензол, в то время как их изомеры стабильны. Образование толуола, скорее всего, происходит именно по первому механизму, так как в процессе крекинга образуется карбениевый ион, который, соединяясь с бутаном, образует толуол. Крекинг гексена-1 в β -положении энергетически более выгодно по сравнению с олигомеризацией и последующим крекингом образовавшегося углеводорода. В продуктах конверсии гексена-1 содержится небольшое количество бутана по сравнению с продуктами конверсии этанола и этилена.

Таким образом, исследование каталитической активности цеолитной системы ZSM-5 с мольным отношением SiO_2/Al_2O_3 равным 100 в реакции конверсии этанола, гексена-1 и этилена показало, что образование ароматических углеводородов осуществляется путем присоединительной полимеризации олефинов. При этом карбениевый ион и олефин дают олефин с большим молекулярным весом, который циклизуется с перераспределением водорода и образует ароматический углеводород.

Работа выполнена в рамках Госзадания Минобрнауки РФ (№ 4.1212.2014/К).

Список литературы

1. Grace J. Understanding and managing the global carbon cycle // J. Ecol. 2004. Vol. 92. P. 189–202.
2. URL: <http://www.rg.ru/2014/09/22/atmosfera-site-anons.html> (дата обращения: 15.09.2015).
3. Третьяков В. Ф. Биоэтанол-стратегия развития топливного и нефтехимического комплекса // Хим. техника. 2008. № 1. С. 8–12.
4. Haryanto A., Fernando S., Murali N., Adhikari S. Current status of hydrogen production techniques by stream reforming of ethanol; a review // Energy & Fuels. 2005. Vol. 19. P. 2098–2116.
5. Schulz J., Bandermann F. Conversion of ethanol over Zeolite H-ZSM-5 // Chem. Eng. Technol. 1994. Vol. 17. P. 179–186.
6. Cao F., Chen Y., Zhai F., Li J., Wang J., Wang X., Wang S., Zhu W. Biodiesel production from high acid value waste frying oil catalyzed by superacid heteropolyacid // Biotech. Bioeng. 2008. Vol. 101, № 1. P. 93–100.
7. Kulkarni M. G., Gopinath R., Meher L. C., Dalai A. K. Solid acid catalysed biodiesel production by simultaneous esterification and transesterification // Green Chem. 2006. Vol. 8. P. 1056–1062.
8. Aimaretti N., Manuale D. L., Mazziери V. M., Vera C. R., Yori J. C. Batch study of glyserol decomposition in one-stage supercritical production of biodiesel // Energy Fuels. 2009. Vol. 23, № 2. P. 1076–1080.
9. Pinnart T., Savage P. E. Assessment of noncatalytic biodiesel synthesis using supercritical reaction conditions // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. Vol. 47, № 18. P. 6801–6808.
10. Fjerbeak L., Christensen K. V., Norddahl B. A review of the current state of biodiesel production using enzymatic transesterification // Biotech. Bioeng. 2009. Vol. 102, № 5. P. 1298–1315.
11. Haas M. J., McAloon A. J., Yee W. C., Foglia T. A. A process model to estimate biodiesel production costs // Bioresour. Technol. 2006. Vol. 97, № 4. P. 671–678.
12. Bezhadi S., Farid M. M. Review : Examining the use of different feedstock for the production of biodiesel // Asia-Pac. J. Chem. Eng. 2007. Vol. 2. P. 480–486.



13. Snare M., Kubickova I., Maki-Arvela P., Eranen K., Murzin D. Y. Heterogeneous catalytic deoxygenation of stearic acid for production of biodiesel // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006. Vol. 45. P. 5708–5715.
14. Maki-Arvela P., Kubickova I., Snare M., Eranen K., Murzin D. Y. Catalytic deoxygenation of fatty acids and their derivatives // *Energy Fuels.* 2007. Vol. 21, № 1. P. 30–41.
15. Twaïq F. A., Zabidi N. A. M., Bhatia S. Catalytic conversion of palm oil to hydrocarbons; performans of various zeolitecatalysts // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999. Vol. 3, № 9. P. 3230–3237.
16. Siswanto D. Y., Salim G. W., Wibisonom N., Hindarso H., Sudaryanto Y., Ismadji S. Gasoline production from palm oil via catalytic cracking using MCM-41 // *ARPN J. Eng. Appl. Sci.* 2008. Vol. 3, № 6. P. 42–46.
17. Cosimo J. I., Diez V. K., Xu M., Iglesia E., Apsteduina C. R. Structure and Surface and Catalytic Properties of Mg-Al Basic Oxides // *J. Catal.* 1998. Vol. 178. P. 499–510.
18. Basso L. C., Amorim H. V. de, Oliviera A. J. de, Lopes M. L. Yeast selection for fuel ethanol production in Brazil // *FEMS Yeast Research.* 2008. Vol. 8, № 7. P. 1155–1163.
19. Oudejans J. C., Van Den Oosterkamp P., Van Bekkum H. Conversion of ethanol over zeolite h-zsm-5 in the presence of water // *Appl. Catal.* 1982. Vol. 3. P. 109–115.
20. Nguyen T. M., Le Van Mao R. Conversion of ethanol in aqueous solution over ZSM-5 zeolites : Study of the reaction network // *Appl. Catal.* 1990. Vol. 58. P. 119–129.
21. Talukdar A., Bhattacharyya K., Sivasanker S. HZSM-5 catalysed conversion of aqueous ethanol to hydrocarbons // *Appl. Catal.* 1997. Vol. 148. P. 357–371.
22. Крылов О. В. Гетерогенный катализ. М. : Академкнига, 2004. 679 с.
23. Фенелонов В. Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2004. 442 с.
24. Baerlocher Ch., Meier W., Olson D. Atlas of zeolite framework types. ELSEVIER (Fifth Revised Edition). Amsterdam, 2001. P. 308.
25. Aguayo A. T., Gayaubo A. G., Tarro A. M., Atutxa A., Bilbao J. Study of operating variables in the transformation of aqueous ethanol into hydrocarbons on an HZSM-5 // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2002. Vol. 77. P. 211–216.
26. Machado N. R. C. F., Calsavara V., Astrath N. G. C. Obtaining hydrocarbons from ethanol over iron-modified ZSM-5 zeolites // *Fuel.* 2005. Vol. 84. P. 2064–2070.
27. Третьяков В. Ф., Ньы Ч. Т. К., Третьяков К. В., Сильченкова О. Н., Матышак В. А. Превращение этанола на модифицированном цеолите HZSM-5 по данным спектрокинетических исследований *in situ* // *Журн. физ. химии.* 2013. Т. 87, № 6. С. 962–965.
28. Nagy J. B., Eeno M. van, Derouane E. G. Highly dispersed supported iron particles from the decomposition of iron carbonyl on HY zeolite // *J. Catal.* 1979. Vol. 58, № 2. P. 230–237.
29. Jalama K., Coville N. J., Hildebrandt D., Glassera D., Jewella L. L. Fischer-Tropsch synthesis over Co/TiO₂ : Effect of ethanol addition // *Fuel.* 2007. Vol. 86. P. 73–80.
30. Кировская И. А. Поверхностные явления. Омск. : ОмГТУ, 2001. 175 с.
31. Кировская И. А. Gas adsorption at the components of the GaAs-CdS system // *Protection of Metals.* 2008. Vol. 44, № 2. P. 184–189.
32. Кировская И. А. Adsorption and electrophysical studies of the sensitivity and selectivity of the surface of the InSb-CdTe. System with respect to toxic gases // *J. Phys. Chem. A.* 2008. Vol. 82, № 5. P. 830–834.
33. Whitcraft D., Vevykos X. E., Mutharasan R. Recovery of ethanol from fermentation broths by catalytic conversion to gasoline. I&EC (Process Design & Dev.) // *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1983. Vol. 22. P. 452–458.
34. Кузьмина П. И., Пилипенко А. Ю., Зюмченко Е. В. Конверсия одноатомных спиртов на поверхности Zr-модифицированных высококремнистых цеолитных системах типа zsm-5 // *Наука 21 века : новый подход : материалы 21-й молодеж. междунар. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых.* СПб., 2013. С. 21–26.
35. Кировская И. А. Adsorption, electrophysical, and optical studies of the surface of solid solutions and the binary components of the InSb-ZnTe system // *J. Phys. Chem.* 2009. Vol. 83, № 13. P. 452–458.
36. Способ получения формальдегида : пат. 2404959 Рос. Федерация. – № 2009115308; заявл. 23.04.2009; опубл. 21.11.2010; Бюл. №33.
37. Способ получения дивинила (варианты) : пат. 2459788 Рос. Федерация. – № 2010148026/04; заявл. 26.11.2010; опубл. 27.08.2012; Бюл. № 24.
38. Илолов А. М., Тальшинский Р. М., Третьяков В. Ф., Третьяков К. В., Французова Н. А. Кинетическая модель инициированного дегидрирования метанола в формальдегид в присутствии наноструктурированного кремнийсодержащего катализатора // *Нанотехнологии. Наука и производство.* 2012. № 2 (17). С. 7–30.
39. Третьяков В. Ф., Тальшинский Р. М., Илолов А. М., Тишсвака Мутомбо, Третьяков К. В., Забористов В. Н., Ряховский В. С., Таракулова А. О. Научные и практические аспекты производства дивинила из биоэтанола // *Автогазозаправочный комплекс + альтернативное топливо (Междунар. науч.-техн. журн.).* 2012. № 8 (68). С. 16–27.
40. Третьяков В. Ф., Ньы Ч. Т. К., Тальшинский Р. М., Илолов А. М., Французова Н. А. Каталитическая конверсия биоэтанола в ароматические углеводороды в присутствии перекиси водорода // *Вестн. МИТХТ.* 2013. Т. 8, № 6. С. 37–41.
41. Glazneva T. S., Smachkova V. P., Paukshtis E. A. Acid properties of fiberglass materials // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2007. Vol. 92. P. 303–309.
42. Глазнева Т. С., Паукитис Е. А. Бренстедовская кислотность стекловолокнистых материалов // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2008. Т. 16. С. 473–478.



43. Третьяков В. Ф., Макарафи Ю. И., Тальшинский Р. М., Французова Н. А., Торховский В. Н., Антонюк С. Н., Третьяков К. В. Каталитическая конверсия этанола в углеводороды // Вестн. МИТХТ. 2010. Т. 5, № 4. С. 77–86.
44. Arenamart S., Trakarnpruk W. Ethanol conversion to ethylene using metal-mordenite catalysts // Intern. J. Appl. Sci. and Eng. 2006. Vol. 4, № 1. P. 21–32.
45. Moser W. R., Thompson R. W., Chiang C., Tong H. Silicon-rich H-ZSM-5 catalyzed conversion of aqueous ethanol to ethylene // J. Appl. Catal. 1989. Vol. 117. P. 19–32.
46. Суханов В. П. Каталитические процессы в нефтепереработке. М. : Химия, 1979. 343 с.
47. Murata K., Inaba M., Takahara I. Effects of surface modification of H-ZSM-5 catalysts on direct transformation of ethanol into lower olefins // J. Japan Petrol. Institute. 2008. Vol. 51, № 4. P. 234–239.
48. Song Z., Takahashi A., Nakamura I., Fujitani T. Phosphorus-modified ZSM-5 for conversion of ethanol to propylene // Appl. Catal. A : General, 2010. Vol. 384, № 1–2. P. 201–205.
49. Song Z., Takahashi A., Mimura N., Fujitani T. Production of propylene from ethanol over ZSM-5 zeolites // Catal. Lett. 2009. Vol. 131, № 3–4. P. 364–369.
50. Ryoo R., Ihee H., Kwaka J. H., Seob G., Liuc S. ¹²⁹Xe nuclear magnetic resonance study on a solid-state defect in HZSM-5 zeolite // Microporous Materials. 1995. Vol. 4. P. 59–64.
51. Machado N. R. C. F., Calsavara V., Astrathb N. G. C., Netob A. M., Baessob M. L. Hydrocarbons from ethanol using [Fe,Al]ZSM-5 zeolites obtained by direct synthesis // Appl. Catal. A. 2006. Vol. 311. P. 193–198.
52. Магарил П. З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти. М. : Химия, 1976. 311 с.
53. Moser W. R., Chiang C. C., Thompson R. W. Infrared diffuse reflectance study of the silicon-rich H-ZSM-5 catalysis of ethanol conversion // J. Catal. 1989. Vol. 115. P. 532–541.
54. Aronson M. T., Gorte R. J., Farneth W. E. The influence of oxonium ion and carbenium ion stabilities on the alcohol/H-ZSM-5 interaction // J. Catal. 1986. Vol. 98. P. 434–443.
55. Гудков Б. С., Баландин А. А. О механизме гетерогенных каталитических реакций дейтеро-водородного обмена циклоалканов // Успехи химии. 1966. Т. 35, № 10. С. 1819–1829.
56. Glazneva T. S., Rebrovb E. V., Schoutenb J. C., Paukshtisa E. A., Ismagilov Z. R. Synthesis and characterization of mesoporous silica thin films as a catalyst support on titanium substrate // Thin Solid Films. 2007. Vol. 515. P. 6391–6394.
57. Караханов Э. А. Синтез-газ как альтернатива нефти. II. Метанол и синтезы на его основе // Сорос. образов. журн. 1997. № 12. С. 65–69.
58. Хаджиев С. Н. Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах. М. : Химия, 1982. 277 с.
59. Aguayo A. T., Gayubo A. G., Atutxa A., Valle B., Bilbao J. Regeneration of a HZSM-5 zeolite catalyst deactivated in the transformation of aqueous ethanol into hydrocarbons // Catal. Today. 2005. Vol. 107–108. P. 410–416.
60. Брек Д. Цеолитные молекулярные сита. М. : Мир, 1976. 561 с.
61. Gagarin S. G., Zakharyan R. Z., Kolbanovskii Yu. A. Electronic mechanism of catalytic dehydration of ethanol // Rus. Chem. Bull. 1983. Vol. 32. P. 1140–1145.
62. Shinohhara Y., Satozono H., Nakajima T., Suzuki S., Mishima S. Study of the Interaction of Ethanol with the Broensted and Lewis Acid Sites on Metal Oxide Surfaces Using the DV-Xa Method // J. Chem. Software. 1997. Vol. 4. P. 41.
63. Takahara I., Satio M., Inaba M., Murata K. Dehydration of Ethanol into Ethylene over Solid Acid Catalysts // Catal. Lett. 2005. Vol. 105. P. 249–257.
64. Derouane E. G., Nagy J. B., Dejaifve P., Van Hooff J. H. C., Spekman B. P., Vadrine J. C., Naccache C. Elucidation of the mechanism of conversion of methanol and ethanol to hydrocarbons on a new type of synthetic zeolite // J. Catal. 1977. Vol. 47. P. 249–259.
65. Kondo J. N., Ito K., Yoda E., Wakabayashi F., Domen K. An ethoxy intermediate in ethanol dehydration on bronsted acid sites in zeolite // J. Phys. Chem. B. 2005. Vol. 109. P. 10969–10972.
66. Christensen C. H., Johansson R., Hruby S. L., Rass-Hansen J. The Hydrocarbon Pool in Ethanol-to-Gasoline over HZSM-5. Catalysts // Catal. Lett. 2009. Vol. 127 (1–2). P. 1–6.
67. Bjorgen M., Svelleb S., Joensena F., Nerlova J., Kolboeb S., Boninoc F., Alumboc L., Bordigac S., Olsbye U. Conversion of methanol to hydrocarbons over zeolite H-ZSM-5 : On the origin of the olefinic species // J. Catal. 2007. Vol. 249 (2). P. 195–207.
68. Хусид Б. Л., Чукин Г. Д., Ростанин Н. Н., Коновальчиков Л. Д., Сурин С. А., Нефедов Б. К., Ростанина Е. Д. Цеолит содержащий катализатор конверсии метанола в углеводороды // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31, № 4. С. 906–912.
69. Третьяков В. Ф., Ньы Ч. Т. К., Третьяков К. В., Сильченкова О. Н., Матышак В. А. Превращение этанола на модифицированном цеолите HZSM-5 по данным спектрокINETических исследований *in situ* // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87, № 6. С. 965–965.
70. Понамарев О. А., Москвская И. Ф., Романовский Б. В. Превращение метанола на пентасилах : последовательность образования продуктов реакции // Кинетика и катализ. 2004. Т. 45, № 3. С. 426–431.