

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

УДК 541.128.662.754

**ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКООКТАНОВЫХ БЕНЗИНОВ ИЗ БИОЭТАНОЛА
НА ЦЕОЛИТЕ HZSM-5, МОДИФИЦИРОВАННОМ ЦИНКОМ**

**Эйюб Сабит оглы Мамедов¹, Бахар Аллахяр гызы Бабаева², Сабит Эйюб
оглы Мамедов³, Наргиз Фирудин гызы Ахмедова⁴, Фуад Шамседдин оглы
Керимли⁵**

^{1,2} Филиал Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова
³⁻⁵ Бакинский государственный университет

Автор, ответственный за переписку: Наргиз Фирудин гызы Ахмедова,
n_akhmed@mail.ru

Аннотация. Изучено влияние концентрации цинка, вводимого в HZSM-5, на кислотные и каталитические свойства этого цеолита в процессе превращения этанола в высокооктановые компоненты моторных топлив в температурном интервале 350–450 °С. На основании данных ИК-спектроскопии показано, что с увеличением содержания цинка в цеолите с 1,0 до 3,0 мас.% происходит перераспределение кислотных центров – уменьшение концентрации сильных кислотных центров Бренстеда (В) и увеличение концентрации кислотных центров Льюиса (L) средней силы (снижение соотношения В/L кислотных центров с 3,53 до 0,44). Все это оказывает решающее влияние на изомеризующую и ароматизирующую селективность катализатора. Максимальная селективность по изопарафинам (43,9%) достигается на цеолите, содержащем 2,0 мас.% цинка при отношении В/L, равном 0,66. Катализат, полученный при 300–350 °С, по содержанию бензола (<1,0 мас.%), ароматических (<30,0 мас.%) и олефиновых (<2,0 мас.%) соединений соответствует стандарту Евро-5.

Ключевые слова: этанол, конверсия, селективность, цеолит ZSM-5, цинк, изомеризация, крекинг, ароматизация

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Министерства образования Азербайджана.

Для цитирования: Мамедов Э.С., Бабаева Б.А., Мамедов С.Э., Ахмедова Н.Ф., Керимли Ф.Ш. Получение высокооктановых бензинов из биоэтанола на цеолите HZSM-5, модифицированном цинком // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. Т. 63. № 4. С. 305–316.

ORIGINAL ARTICLE

**PRODUCTION OF HIGH-OCTANE GASOLINE FROM BIOETHANOL ON
ZINC-MODIFIED HZSM-5 ZEOLITE**

**Eyyub S. Mamedov¹, Bahar A. Babaeva², Sabit E. Mamedov³, Nargiz F. Akhmedova⁴,
Fuad S. Kerimli⁵**

^{1,2} Branch of M.V. Lomonosov Moscow State University

³⁻⁵ Baki State University

Corresponding author: Nargiz F. Akhmedova, n_akhmed@mail.ru

Abstract. The influence of the concentration of zinc introduced into HZSM-5 on its acidic and catalytic properties in the conversion of ethanol into high-octane components

of motor fuels in the temperature range 350–450 °C has been studied. Based on the data of IR spectroscopy, it was shown that with an increase in the zinc content in the zeolite from 1.0 to 3.0 wt. %, a redistribution of acid sites occurs – a decrease in the concentration of strong Bronsted acid sites (B) and an increase in the concentration of Lewis acid sites (L) of the average strength (decrease in the ratio of B/L-acid sites from 3.53 to 0.44). All this has a decisive influence on the isomerizing and aromatizing selectivity of the catalyst. The maximum selectivity for isoparaffins (43.9%) is achieved with a zeolite containing 2.0 wt. % zinc with a B/L ratio of 0.66. The catalyst obtained at 300–350°C corresponds to the Euro-5 standard in terms of the content of benzene (<1.0 wt. %), aromatic (<30.0 wt. %), and olefinic (<2.0 wt. %).

Keywords: ethanol, conversion, selectivity, ZSM-5 zeolite, zinc, isomerization, cracking, aromatization

Financial Support. The work was carried out with the support of the Ministry of Education of Azerbaijan.

For citation: Mamedov E.S., Babaeva B.A., Mamedov S.E., Akhmedova N.F., Kerimli F.S. Production of High-Octane Gasoline from Bioethanol on Zinc-Modified HZSM-5 Zeolite // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Chemistry. T. 63. N 4. P. 305–316.

В последние годы помимо традиционных процессов переработки нефти особое внимание привлекают новые высокоэффективные технологии получения ценных углеводородных продуктов из альтернативного неуглеводородного сырья – метанола и этанола. Поскольку во всем мире происходит ужесточение требований к охране окружающей среды возникает необходимость использования возобновляемых сырьевых ресурсов.

Биоэтанол – один из видов возобновляемого сырья. Его получают путем ферментативной переработки растительной биомассы. Биоэтанол можно использовать как базовое сырье в целях получения компонентов моторных топлив и продуктов нефтехимической промышленности [1–3].

Использование биоэтанола для получения ценных высокооктановых компонентов требует разработки катализаторов обладающих высокой активностью, селективностью и стабильностью работы.

Для производства моторных топлив повышенной экологической чистоты необходимо уменьшить содержание в них ароматических углеводородов и увеличить содержание изопарафиновых углеводородов, повышающих октановое число топлива, что может быть достигнуто с помощью катализаторов на основе высококремнеземных цеолитов типа ZSM-5 [4, 5]. При превращении биоэтанола на цеолите со структурой ZSM-5 образуется ряд ароматических и алифатических углеводородов разного строения [6–9].

Перспективными катализаторами конверсии этанола в олефиновые C_2 – C_3 [9–12], ароматические [13, 14] углеводороды и углеводороды бензинового ряда являются катализаторы на основе цеолита ZSM-5 [15, 16].

В реакции конверсии этанола за процесс образования ароматических углеводородов отвечают сильные кислотные центры, а основным интермедиатом реакции служит этилен [9–11]. Природа модификатора существенно влияет на состав и распределение продуктов при превращении метанола в присутствии цеолитного катализатора. Модифицирование ZSM-5 оксидом галлия существенно уменьшает число брэнстедовских кислотных центров катализатора, в результате чего возрастает селективность по жидким углеводородам [8]. Добавка Cr или Ni приводит к увеличению выхода ароматических углеводородов, модифицирование лантаном и вольфрамом увеличивает образование низких олефинов [16–17], а введение Zr повышает выход изопарафиновых углеводородов [18–19]. Катализаторы ZSM-5, модифицированные фосфором, показывают повышенную стабильность и селективность по пропилену [12].

Цеолитные катализаторы HZSM-5, модифицированные Ga или благородными металлами, показывают более высокую селективность в отношении БТК (бензол, толуол, ксилолы), в то время как модифицирование Fe и Cr приводит к повышению селективности по отношению к олефинам C_3 – C_4 [9, 12, 20].

Модифицирование цеолита ZSM-5 переходными металлами может привести к появлению наряду с кислотными новыми активными центрами, способных непосредственно взаимодействовать с образующимися углеводородами в процессе конверсии этанола и придать катализатору бифункциональный характер с преобладанием изомеризирующей способности, что позволит увеличить содержание высокооктановых изопарафинов в составе моторного топлива [21, 22].

В связи с этим целью настоящей работы стало изучение влияния концентрации цинка на физико-химические, кислотные и каталитические свойства HZSM-5 в процессе превращения этанола в высокооктановые компоненты моторных топлив, что имеет не только научное, но и важное практическое значение.

Экспериментальная часть

Исходную H-форму цеолита HZSM-5 получали ионным обменом ZSM-5 (ЗАО «Нижегородские сорбенты», Россия, Si/Al = 33) с NH_4Cl : 5,0 г ZSM-5 дважды кипятили с обратным холодильником в 100 мл 1,0 М раствора NH_4Cl в течение 6 ч, а затем прокаливали (на воздухе) при 550 °С в течение 4 ч [5]. Модифицированные цеолиты Zn/HZSM-5 готовили методом пропитки (0,03–0,30 г/ 10 мл) с использованием водного раствора ацетата цинка $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при 70–80 °С в течение 24 ч.

Полученный порошок высушивали при 110 °С в течение 4 ч, а затем 4 ч прокаливали при 550 °С на воздухе, в результате чего образовался Zn/HZSM-5, в котором содержание цинка составляло 1,0–3,0 мас.%. Перед использованием цеолиты гранулировали прессованием без связующего вещества при максимальном давлении $2,5 \times 10^7$ Па и просеивали для получения частиц диаметром 0,2–0,3 мм.

Инфракрасные спектры (4000–400 cm^{-1}) получали на приборе «BIO-RADFTS 3000MX». Образцы готовили в форме пластины диаметром 20 мм путем прессования однородного слоя порошка. Затем пластину устанавливали в инфракрасной вакуумной ячейке, снабженной окнами KBr, и предварительно нагревали в вакууме ($\sim 10^{-4}$ Па) при 450 °С в течение 2 ч. Адсорбцию пиридина проводили при 150 °С. Концентрацию кислотных центров Бренстеда (B) и Льюиса (L) определяли по интенсивности ИК-полос при 1550 и 1450 cm^{-1} [23, 24] соответственно при 200 и 350 °С (табл. 1). Каталитические эксперименты осуществляли в кварцевом реакторе (длина 10 см, внутренний диаметр 1,0 см), который помещали в печь с микропроцессорным управлением. Загрузка катализатора составляла 2,0 г. Перед началом экспериментов катализаторы активировали в атмосфере воздуха в течение при 500 °С в течение 1 ч. В качестве сырья использовали 96% этанол марки «х.ч.». Реакцию осуществляли при атмосферном давлении в температурном интервале 300–450 °С с объемной скоростью подачи сырья 1 ч^{-1} .

Анализ газообразных продуктов реакции проводили на газовом хроматографе «Agilent» одновременно на двух колонках длиной 3 м и диаметром 2 мм, заполненных сорбентами Poragac Q и молекулярным ситом марки «5A» при программируемой температуре термостата колонок с двумя изотермами 60–120 °С. На колонке, заполненной Poragac Q, проводили разделение углеводородов C_1 – C_4 , а на колонке с цеолитом 5A – метана и водорода. Для анализа компонентного состава использовали детектор по теплопроводности. Идентификацию компонентов проводили по времени удерживания.

Количественный анализ жидких органических продуктов процесса превращения этано-

Таблица 1

Концентрация и распределение кислотных центров Бренстеда и Льюиса в катализаторах

Катализатор	Концентрация B (мкмоль/г)			Концентрация L (мкмоль/г)			
	слабые и средние (200 °С)	сильные (350 °С)	всего	слабые и средние (200 °С)	сильные (350 °С)	всего	B/L
HZSM-5	542	360	902	145	110	255	3,53
1,0 мас.% Zn/HZSM-5	75	180	255	200	70	270	0,94
2,0 мас.% Zn/HZSM-5	80	200	280	340	80	420	0,66
3,0 мас.% Zn/HZSM-5	65	170	235	480	60	540	0,44

ла осуществляли на аппаратно-программном комплексе на базе хроматографа «Perkin Elmer Autosystem XL» на капиллярной колонке из кварцевого стекла (100 м × 0,25 мм × 0,25 мкм) с нанесенной жидкой фазой ZB-1. Водную фазу жидкого образца анализировали с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии Waters, используя анализатор показателя преломления. Октановые числа (по исследовательскому методу) определяли расчетным методом на основании результатов газохроматографического анализа углеводородного состава исходного сырья и жидких продуктов превращения прямогонных бензинов на исследуемых катализаторах с помощью программы обработки Perkin Elmer Autosystem XL Analytcs.

Селективность по продуктам определяли, используя следующее соотношение:

$$\text{Селективность, \%} = \frac{\text{Целевой продукт, мас.\%}}{\text{Сумма продуктов, мас.\%}} \times 100\%.$$

Результаты и их обсуждение

Из данных табл. 2 видно, что распределение продуктов при превращении этанола на HZSM-5 существенно зависит от температуры реакции. С ростом температуры снижается выход алкенов, увеличивается выход углеводородов C_3 и ароматических углеводородов. При температуре 300 °С основную часть продуктов реакции составляют пропан + пропен (12,2 мас.%), изоалканы C_4-C_6 (11,7 мас.%) и ароматические углеводороды C_6-C_8 (10,5 мас.%). Увеличение

температуры с 300 до 450 °С приводит к снижению выхода этилена с 5,1 до 0,9 мас.% и возрастанию содержания ароматической фракции C_6-C_8 с 10,5 до 17,8 мас.% и тяжелой ароматической фракции C_9-C_{14} с 2,0 до 8,4 мас.%.

На рис. 1 приведена зависимость селективности по реакциям изомеризации, крекинга и ароматизации при разных значениях температуры. Видно, что в температурном интервале 350–450 °С в присутствии HZSM-5 селективность по крекингу и ароматизации выше, чем селективность по реакции изомеризации. При более низкой температуре (300 °С) селективность изомеризации (26,4%) несколько выше, чем селективность ароматизации (25,0%). Увеличение температуры реакции до 450 °С приводит к резкому росту селективности по ароматизации (47,9 %). Однако при увеличении температуры реакции с 300 до 450 °С селективность по изомеризации снижается с 26,4 до 9,5%, а селективность по крекингу возрастает с 24,8 до 37,5%.

Модифицирование цеолита HZSM-5 цинком в количестве 1,0 мас.% существенно влияет на распределение продуктов реакции (табл. 1). Катализатор в реакциях изомеризации наиболее активен в области 300–350 °С. Содержание изоалканов (*изо*- C_4-C_8 + *изо*- C_7-C_{14}) при температуре реакции 300 и 350 °С составляет 18,7 и 18,6 мас.% соответственно. Модифицированный катализатор в реакциях ароматизации наиболее активен в высокотемпературной области 400–450 °С. Содержание ароматических углеводородов (АРУ C_6-C_8 + АРУ C_9-C_{14}) при 400 и 450 °С составляет 20,4 и 20,6 мас.% соответственно.

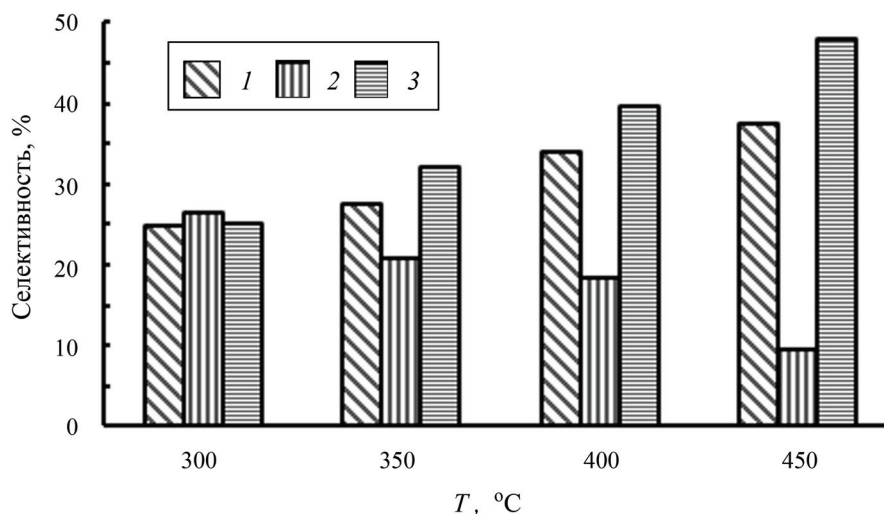


Рис. 1. Зависимость селективности по реакциям крекинга (1), изомеризации (2), ароматизации (3) от температуры на катализаторе HZSM-5

Т а б л и ц а 2

Состав продуктов превращения этанола на HZSM-5

Продукты	HZSM-5			
	300 °С	350 °С	400 °С	450 °С
H ₂	–	–	0,1	0,1
C ₁ –C ₂	0,2	0,6	1,9	2,9
C ₂ H ₅ OH	1,8	1,2	–	–
C ₂ H ₄	5,1	6,1	1,5	0,9
C ₃ H ₈ + C ₃ H ₆	12,2	13,8	15,8	17,3
<i>n</i> -C ₄ –C ₅	0,5	0,8	0,7	0,6
<i>n</i> -C ₆ –C ₁₄	0,6	0,2	0,1	–
<i>изо</i> -C ₄ –C ₆	11,7	9,9	8,8	4,7
<i>изо</i> -C ₇ –C ₁₄	1,5	1,1	0,8	0,5
<i>n</i> -C ₇ –C ₁₄	0,4	0,3	0,2	0,1
Алкены C ₄ –C ₆	2,4	1,1	0,8	0,4
Алкены C ₇ –C ₁₄	0,9	0,3	0,2	0,2
C ₆ H ₆ *	0,7	1,0	1,4	1,9
АРУ C ₆ –C ₈	10,5	13,5	15,3	17,8
АРУ C ₉ –C ₁₄	2,0	3,4	5,3	8,4
Нафтены C ₅ –C ₆	–	0,1	0,3	0,1
Нафтены C ₇ –C ₁₄	0,2	0,3	0,3	0,4
H ₂ O	50,0	47,3	47,8	45,6

* В состав АРУ C₆–C₈ входит массовое содержание бензола.

С увеличением температуры процесса в продуктах конверсии наблюдается рост содержания продуктов крекинга, особенно углеводородов C₃ (с 8,8 до 15,7 мас.%), и снижение содержания углеводородов *n*-C₆–C₁₄ (с 0,7 до 0,1 мас.%).

Сравнивая каталитическую активность немодифицированного и модифицированного катализаторов, можно утверждать, что модифицирование HZSM-5 цинком увеличивает выход изоалканов *изо*-C₄–C₆ (11,7 мас.% против 15,2 мас.%) и *изо*-C₇–C₁₄ (1,5 мас.% против 3,7 мас.%), а также снижает выход бензол-толуол-ксилольный (БТК) фракции в температурном интервале 300–350 °С. После модифицирования HZSM-5 происходит снижение содержания бензола в жидких продуктах от 0,7–1,9 до 0,5–0,6 мас.%.

Из рис. 2 видно, что в интервале температур 300–350 °С катализатор 1,0% Zn/HZSM-5 проявляет высокую изомеризирующую селектив-

ность. Селективность по реакциям изомеризации составляет 35,5–37,2%. Повышение температуры реакции приводит к снижению изомеризирующей селективности. Например, при 450 °С изомеризирующая селективность катализатора снижается до 19,8%. Однако повышение температуры способствует росту крекирующей и ароматизирующей селективности. Увеличение температуры реакции с 300 до 450 °С приводит к возрастанию крекирующей и ароматизирующей селективности с 17,7 до 36,7% и с 18,5 до 40,4% соответственно.

В табл. 3 приведены данные о составе продуктов превращения этанола на цеолитных катализаторах, содержащих 1,0–3,0 мас.% цинка при разной температуре. Видно, что на всех катализаторах с повышением температуры возрастает содержание продуктов крекинга и ароматических углеводородов. Содержание изопарафиновых углеводородов

Т а б л и ц а 3
Эффект влияния концентрации цинка и температуры на состав продуктов превращения этанола на модифицированном катализаторе

Продукты	Содержание продуктов, мас. %															
	1,0% Zn/HZSM-5					2% Zn/HZSM-5					3% Zn/HZSM-5					
	300 °С	350 °С	400 °С	450 °С	300 °С	350 °С	400 °С	450 °С	300 °С	350 °С	400 °С	450 °С	300 °С	350 °С	400 °С	450 °С
H ₂	–	–	0,1	0,1	–	–	0,1	0,2	–	–	–	–	–	–	0,1	0,2
C ₁ –C ₂	0,1	0,6	1,8	2,9	0,2	0,8	1,8	2,2	0,3	0,3	1,0	1,4	2,4	1,1	1,4	2,4
C ₂ H ₅ OH	1,7	0,2	–	–	1,9	0,5	–	–	1,9	0,4	–	–	2,4	1,1	0,4	0,1
C ₂ H ₄	2,3	1,1	0,7	0,4	1,9	0,6	0,4	0,2	1,1	0,4	0,3	0,3	1,1	0,4	0,3	0,1
C ₃ H ₈ +C ₃ H ₆	8,8	10,2	13,3	15,7	7,1	8,7	12,1	13,6	6,8	6,8	8,1	11,3	6,8	8,1	11,3	12,8
<i>n</i> -C ₄ –C ₅	1,7	2,4	1,2	0,4	1,4	1,6	0,7	0,3	0,6	0,6	0,7	0,3	1,6	1,9	1,1	0,5
<i>n</i> -C ₆ –C ₁₄	0,7	0,5	0,3	–	0,6	0,3	0,1	–	0,6	0,3	0,1	–	0,5	0,3	0,1	–
<i>изо</i> -C ₄ –C ₆	15,2	14,9	13,2	9,2	17,2	16,9	14,3	10,2	14,4	14,3	12,9	10,7	14,4	12,9	10,7	9,3
<i>изо</i> -C ₇ –C ₁₄	3,5	3,7	1,5	0,9	4,4	3,7	1,8	1,1	3,7	1,8	1,1	2,0	3,7	3,9	2,0	0,6
<i>n</i> -C ₇ –C ₁₄	0,6	0,3	0,2	0,1	0,5	0,3	0,1	0,1	0,4	0,1	0,2	0,1	0,4	0,2	0,1	–
Алкены C ₄ –C ₆	2,4	1,6	0,4	0,2	0,8	0,5	0,2	–	1,1	0,2	0,3	0,2	1,1	0,3	0,2	–
Алкены C ₇ –C ₁₄	1,2	0,6	0,2	–	0,9	0,4	0,1	–	0,6	0,1	0,2	–	0,6	0,2	–	–
C ₆ H ₆ *	0,5	0,6	0,8	1,3	0,3	0,4	0,6	0,8	0,3	0,6	0,6	0,8	0,3	0,5	0,9	1,2
АРУ C ₆ –C ₈	6,2	10,3	18,1	19,1	8,0	13,0	18,9	19,4	12,9	13,0	16,1	19,4	12,9	16,1	19,4	20,2
АРУ C ₉ –C ₁₄	3,1	3,4	2,3	1,5	3,3	3,7	2,6	2,9	3,1	3,7	3,9	4,1	3,1	3,9	4,1	4,4
Нафтены C ₅ –C ₆	0,8	1,0	0,3	0,1	0,8	0,6	0,5	0,2	0,8	0,6	0,6	0,5	0,8	0,6	0,5	0,3
Нафтены C ₇ –C ₁₄	1,9	1,5	0,5	0,3	1,2	0,5	0,6	0,1	1,3	0,5	0,9	0,6	1,3	0,9	0,6	0,1
H ₂ O	49,8	47,7	46,8	49,1	49,2	47,7	46,3	49,5	49,0	47,7	48,2	47,7	49,0	48,2	47,7	49,0

* В состав АРУ C₆–C₈ входит массовое содержание бензола.

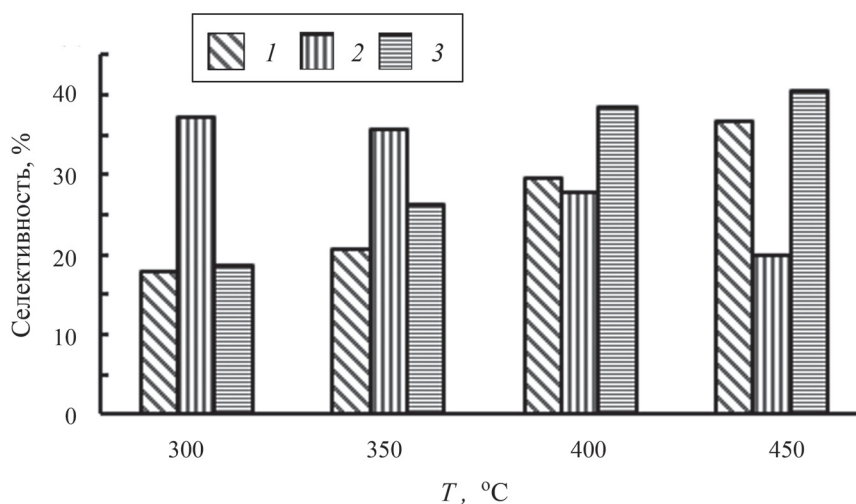


Рис. 2. Зависимость селективности по основным типам реакций превращения этанола от температуры на катализаторе 1,0% Zn/HZSM-5: крекинг (1), изомеризация (2), ароматизация (3)

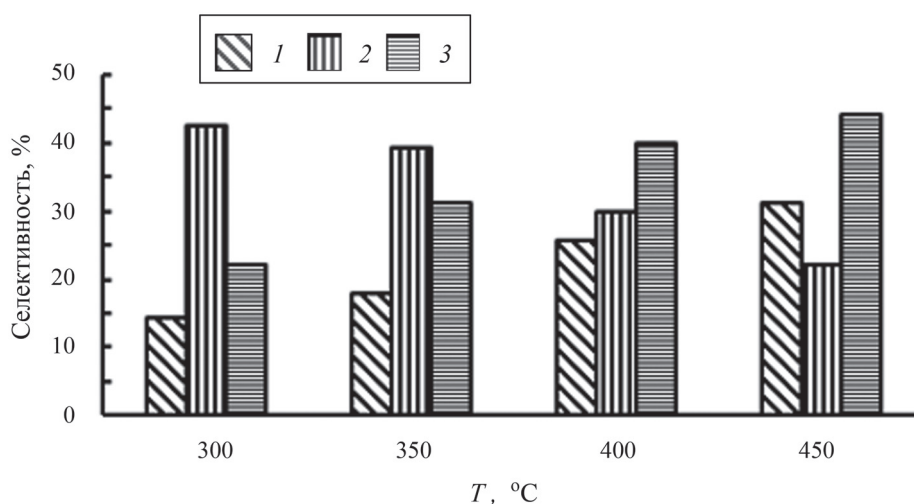


Рис. 3. Зависимость селективности по основным типам реакций превращения этанола от температуры на катализаторе 2,0% Zn/HZSM-5: крекинг (1), изомеризация (2), ароматизация (3)

проходит через максимум. В температурном интервале 300–350 °C происходит рост содержания изопарафиновых углеводородов, а при температуре выше 350 °C этот показатель снижается.

Аналогичная зависимость (рис. 3) селективности по реакциям изомеризации, ароматизации и крекинга наблюдается на катализаторе 2% Zn/HZSM-5. Сопоставление данных, полученных на катализаторах 1% Zn/HZSM-5 и 2% Zn/HZSM-5 показывает, что увеличение содержания цинка в цеолите до 2 мас.% приводит к росту изомеризирующей и ароматизирующей селективно-

сти. В интервале температур 300–350 °C селективность по реакциям изомеризации возрастает с 35,5–37,2 до 39,3–42,5%. Дальнейшее повышение температуры снижает изомеризирующую селективность. Во всем температурном интервале наблюдается возрастание ароматизирующей селективности (с 18,5–40,4 до 22,2–44,1%). Увеличение содержания цинка в HZSM-5 до 2,0 мас.% несколько снижает его крекирующую селективность (14,4–31,2%).

Увеличение содержания цинка в HZSM-5 с 2,0 до 3,0 мас.% не способствует возрастанию его изомеризирующей селективности. В тем-

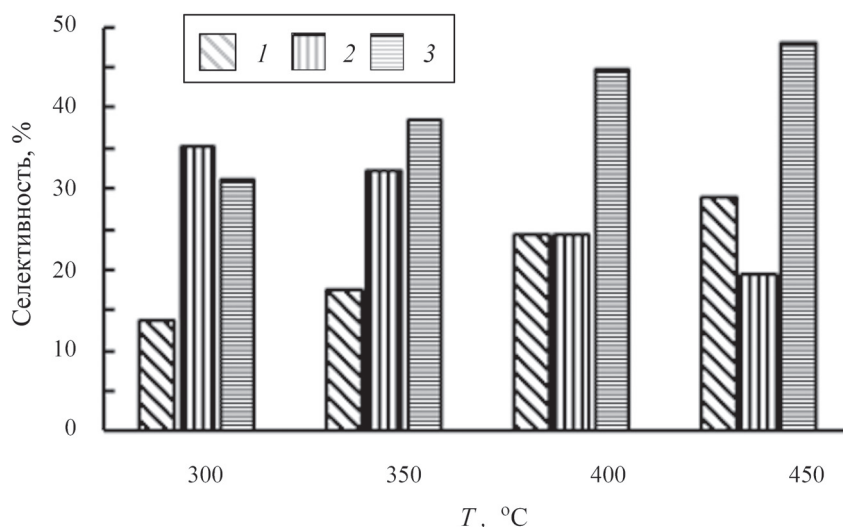


Рис. 4. Зависимость селективности по основным типам реакций превращения этанола от температуры на катализаторе 3,0% Zn/HZSM-5: крекинг (1), изомеризация (2), ароматизация (3)

пературном интервале 300–350 °С изомеризирующая селективность снижается с 39,3–42,5 до 32,4–35,4%. Увеличение содержания цинка до 3,0 мас.% существенно снижает крекирующую селективность и повышает ароматизирующую селективность. В интервале температур 300–450 °С крекирующая селективность снижается с 14,4–31,2 до 13,9–29,0%, а ароматизирующая селективность возрастает с 22,2–44,1 до 31,3–48,2% (рис. 4).

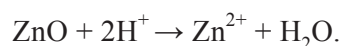
Таким образом, среди исследуемых катализаторов наиболее высокую селективность по изомеризации проявляет катализатор состава 2% Zn/НЦВМ.

Жидкие продукты, полученные при разной температуре на катализаторе 2% Zn/HZSM-5, обладают высоким октановым числом (табл. 4).

Углеводородный состав продуктов в температурном интервале 300–350 °С, который получается в пересчете на жидкие продукты, содержит большое число высокооктановых компонентов (41,2–43,2% изопарафиновых и 22,3–29,6% ароматических). Содержание бензола в жидкой углеводородной части не превышает 1,0 мас.%, что удовлетворяет требованиям стандарта моторного топлива «Евро-5,6». Для того, чтобы объяснить влияние модифицирования на каталитические свойства HZSM-5, были исследованы кислотные свойства катализаторов методом ИК-спектроскопии.

Влияние модифицирования цинком на концентрацию В- и L-центров приведено в табл. 1. Эффекты, обнаруженные при 200 и 350 °С, отнесены соответственно к слабым и сильным кис-

лотным центрам [23, 24]. Как видно, с увеличением концентрации цинка в цеолите концентрация слабых и сильных кислотных центров Бренстеда уменьшается (десорбция при 200 и 350 °С), что приводит к увеличению концентрации более слабых кислотных центров Льюиса (десорбция при 200 °С), а также уменьшению концентрации более сильных кислотных центров Льюиса (десорбция при 350 °С), что приводит к значительному снижению соотношения В/L центров с 3,53 до 0,44. Можно предположить, что активные центры модифицированного цеолита, имеющие разную кислотность, реализуются индукционными эффектами при взаимодействии центров Бренстеда с соседними апротонными центрами, т.е. катионами цинка. Активация молекул воды в катионном поле Zn^{2+} может сопровождаться образованием одной гидроксильной группы типа Бренстеда и одного гидроксила, связанного с цинком ($Zn(OH)^+$). Постепенное ослабление кислотных свойств HZSM-5 при увеличении содержания цинка в цеолите объясняется следующим: в процессе пропитки HZSM-5 раствором соли цинка происходит обмен части ионов H^+ в цеолите на ионы Zn^{2+} и $Zn(OH)^+$, возникающие при гидролизе ацетата цинка, а после разложения соли в процессе термообработки образуется оксид ZnO, который может взаимодействовать с H^+ -цеолитом (твердой кислотой) по схеме:



При этом часть ZnO остается в каналах и на внешней поверхности в виде наночастиц. В ре-

Т а б л и ц а 4

Зависимость октанового числа катализата от температуры

Температура, °С	300	350	400	450
Октановое число по ИМ	100	115	117	118

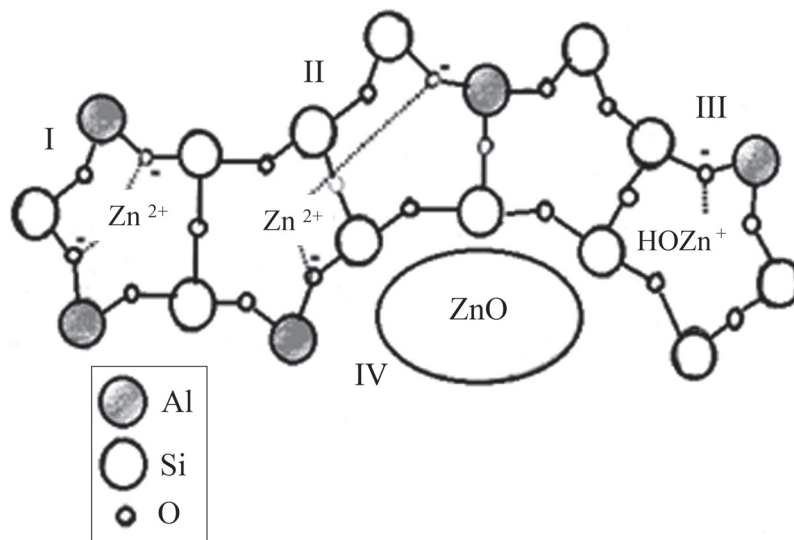


Рис. 5. Схематическое изображение основных типов каталитически активных цинковых центров

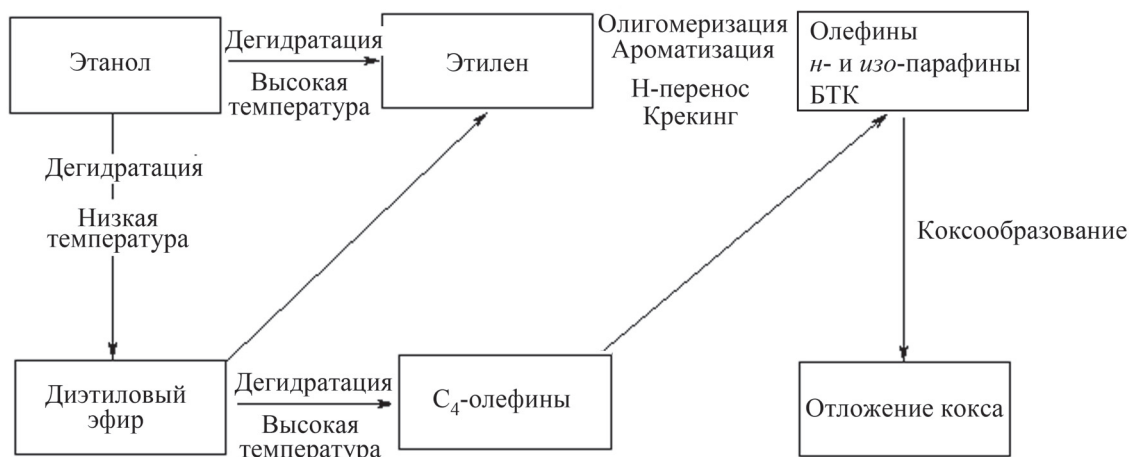


Рис. 6. Общая схема превращения этанола в углеводороды по маршрутам на цеолитных катализаторах

зультате уменьшается протонная кислотность и соотношение В/L центров. На основании сопоставления результатов ИК-спектроскопического исследования и каталитических данных можно

сделать вывод о непосредственной связи между апротонной кислотностью модифицированных пентасилов, их активностью и селективностью в процессе превращения этанола в углеводоро-

ды. В результате модифицирования происходит существенное изменение соотношения В- и L-центров: введение в HZSM-5 цинка увеличивает соотношение L/V.

Следовательно, модифицирование HZSM-5 цинком приводит к созданию каталитических центров нескольких типов: изолированные ионы цинка в разных положениях ионного обмена цеолита и нанометрические кластеры ZnO, локализованные внутри пор или на внешней поверхности кристаллов цеолита (рис. 5), формирующиеся в результате модифицирования [24].

Основной вклад в каталитическую активность модифицированных цеолитов типа HZSM-5 при превращении этанола по маршрутам (рис. 6) вносят брэнстедовские и льюисовские кислотные центры цеолита типа $Zn^{+}-O-$, формирующиеся в результате модифицирования цеолита модификатором [24].

Общую схему превращения этанола в углеводороды по маршрутам на цеолитных катализаторах, согласно работам [12, 13], можно представить по схеме, изображенной на рис. 6.

Среди исследуемых Zn-содержащих катализаторов лучшим оказался катализатор состава 2% Zn/HZSM-5, который позволяет при температуре 350 °C получать компонент бензина с октановым числом, равным 100–115, с преобладанием изопарафиновых углеводородов. Установлено, что изменение каталитических свойств катализаторов в результате модифицирования связано с перераспределением кислотных центров: снижением

концентрации сильных брэнстедовских центров, образованием более сильных льюисовских кислотных центров типа $Me^{n+}-O-$, участвующих в реакциях дегидратации, изомеризации, ароматизации, олигомеризации Н-переноса и крекинга.

Введение путем пропитки HZSM-5 раствором ацетата цинка приводит к значительному изменению кислотных и каталитических свойств катализаторов. При введении Zn в HZSM-5 происходит взаимодействие различных структур цинка с каркасом цеолита. В результате модифицирования и прокалывания цеолита происходят локализация модификатора в микропорах и распределение их на поверхности цеолита, где они при взаимодействии с кристаллической решеткой образуют дополнительные льюисовские кислотные центры, а при взаимодействии с поверхностными ОН-группами происходит уменьшение концентрации сильных брэнстедовских и увеличение числа новых льюисовских кислотных центров.

Таким образом, в результате модифицирования образуются гидро-дегидрирующие центры, которые в сочетании с В- и L-кислотными центрами участвуют в процессах крекинга, изомеризации и ароматизации интермедиатов, образующихся из этанола. Катализатор 2% Zn/HZSM-5 в температурном интервале 300–350 °C демонстрирует высокую изомеризирующую селективность и обеспечивает высокое октановое число катализата (100–105 ИМ), содержащего менее 1,0 мас.% бензола и 0,6–1,9 мас.% олефинов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Huber G.W., Iborra S., Corma A. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering // *Chem. Rev.* 2006. Vol. 106. N 9. P. 4044 (<https://doi.org/10.1021/cr068360d>).
2. Alonso D.M., Bond J.Q., Dumesic J.A. Catalytic conversion of biomass to biofuels // *Green Chem.* 2010. N 12. P. 1493 (<https://doi.org/10.1039/C004654J>).
3. Wang W.-C., Tao L. Bio-jet fuel conversion technologies // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2016. Vol. 53. P. 801 (<https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.09.016>).
4. Klerk A. Zeolites as Catalysts for Fuels Refining after Indirect Liquefaction Processes // *Molecules.* 2018. Vol. 23. N 1. P. 115 (DOI: 10.3390/molecules23010115).
5. Mamedov S.E., Akhmedova N.F., Efimova D.S., Mirzaliyeva S.E., Mamedov E.S., Shirinova S.M. Conversion of straight-run gasoline fraction of gas condensate on bimetallic catalysts based on zeolite ZSM-5 // *World of Pet. Prod.* 2021. N 7. P. 40 (DOI: 10.32758/2071-5951-2021-0-0-00-00).
6. Ramasamy K.K., Zhang H., Sun J., Wang Y. Conversion of ethanol to hydrocarbons on hierarchical HZSM-5 zeolites // *Catal. Today.* 2014. Vol. 238. P. 103 (<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.01.037>).
7. Tretyakov V.F., Makarfi Y.I., Talyshinsky R.M., Frantsuzova N.A., Tretyakov K.V. Catalytic conversion of bio-ethanol. Review // *Fine Chem. Technol.* 2010. Vol. 5. N 4. P. 5 (www.finechem-mirea.ru/jour/article/view/950/996).
8. Makarfi Y.I., Yakimova M.S., Lermontov A.S., Erofeev V.I., Koval L.M., Tretyakov V.F. Conversion of bioethanol over zeolites // *Chem. Engineering J.* 2009. Vol. 154. N 1–3. P. 396 (DOI.org/10.1016/j.cej.2009.06.001).
10. Moon S., Chae H.-J., Park M.B. Dehydration of Bioethanol to Ethylene over H-ZSM-5 Catalysts: A Scale-

- Up Study // Catalysts. 2019. Vol. 9. P. 186 (<https://doi.org/10.3390/catal9020186>).
11. Zhang M., Yu Y. Dehydration of Ethanol to Ethylene // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. Vol. 52. N 28. P. 9505 (DOI: [10.1021/ie401157c](https://doi.org/10.1021/ie401157c)).
12. Takahashi A., Fujitani T. Conversion of Bioethanol to Propylene over ZSM-5 Zeolites // J. Japan Pet. Inst. 2018. N 61(1) P. 20 (DOI: [10.1627/jpi.61.20](https://doi.org/10.1627/jpi.61.20)).
13. Inaba M., Murata K., Takahara I., Inoue K.-I. Production of Olefins and Propylene from Ethanol by Zr-Modified H-ZSM-5 Zeolite Catalysts // Adv. Mater. Sci. Eng. 2012. Vol. 86. P. 95 (DOI: [10.1155/2012/293485](https://doi.org/10.1155/2012/293485)).
14. Inaba M., Murata K., Saito M., Takahara I. Ethanol conversion to aromatic hydrocarbons over several zeolite catalysts // React Kinet Catal Lett. 2006. Vol. 88. N 1. P. 135-141 (DOI: [10.1007/s11144-006-0120-5](https://doi.org/10.1007/s11144-006-0120-5)).
15. Narula C.K., Li Z., Casbeer E.M., Geiger R.A., Debusk M.M., Keller M., Buchanan M.V., Davison B.H. Heterobimetallic Zeolite, InV-ZSM-5, Enables Efficient Conversion of Biomass Derived Ethanol to Renewable Hydrocarbons // Sci. Rep. 2015. Vol. 5. N 16039. P. 1 (DOI: [10.1038/srep16039](https://doi.org/10.1038/srep16039)).
16. Johansson R., Hruby S.L., Rass-Hansen J., Christensen C.H. The Hydrocarbon Pool in Ethanol-to-Gasoline over HZSM-5 Catalysts // Catal Letters. 2009. Vol. 127. N 1 (<https://doi.org/10.1007/s10562-008-9711-2>).
17. Murata K., Inaba M., Takahara I. Effects of Surface Modification of H-ZSM-5 Catalysts on Direct Transformation of Ethanol into Lower Olefins // Journal of the Japan Petroleum Institute. 2008 Vol. 51. Is. 4. P. 234 (<https://doi.org/10.1627/jpi.51.234>).
18. Song Z., Takahashi, A., Mimura N., Fujitani T. Production of Propylene from Ethanol Over ZSM-5 Zeolites // Catal Lett. 2009. Vol. 131. P. 364 (<https://doi.org/10.1007/s10562-009-0071-3>).
19. Lunin V.V., Tretyakov V.F., Kuzmina R.I., Pilipenko A.Yu. Conversion of ethanol on zirconium-containing zeolite ZSM-5 // Moscow Univ. Chem. Bull. Vol. 56. N 5. P. 255 (<http://chemnet.ru/rus/vmgu/155/255.pdf>).
20. Kuzmina R.I., Pilipenko A.Y. Effect of temperature on ethanol conversion over the surface of Zr-modified zeolite ZSM-5 // Catalysis for Sustainable Energy. 2015. Vol. 2. N 1. P. 83 (<https://doi.org/10.1515/cse-2015-0006>).
21. Inaba M., Murata K., Takahara I. Effect of Fe-loading and reaction temperature on the production of olefins from ethanol by Fe/H-ZSM-5 zeolite catalysts // React Kinet Catal Lett. 2009. Vol. 97. P. 19-26 (<https://doi.org/10.1007/s11144-009-0002-8>).
22. Netrusov A.I., Teplyakov V.V., Tsodikov M.V., Chistyakov A.V., Zharova P.A., Shalygin M.G. Production of Motor Fuel from ignocellulose in a Three-Stage Process (Review and Experimental Article // Pet. Chem. 2019. Vol. 59. N 1. P. 1 (DOI: [10.1134/S0028242119010118](https://doi.org/10.1134/S0028242119010118)).
23. Mammadov S.E., Akhmedova N.F., Mirzaliyeva S.E., Mammadova A.Z., Akhmedov E.I., Shirinova S.M. Catalytic properties of bimetallic Zr+Zn-containing ultrasyles in conversion of straight-run gasoline // Bashkir Chem J. Vol. 26. N 1. P. 54 (DOI: [10.17122/bcj-2019-1-54-58](https://doi.org/10.17122/bcj-2019-1-54-58)).
24. Zilkova N., Bejblova M., Gil B., Zones S.I., Burton A.W., Chen C.Y., Musilová-Pavlečková Z., Kosova G., Cejka J. The role of the zeolite channel architecture and acidity on the activity and selectivity in aromatic transformations: the effect of zeolite cages in SSZ-35 zeolite // J. Catal. 2009. Vol. 266. P. 79.
25. Kazansky V.B., Borovkov V.Yu., Serykh A.I., Santen R.A., Anderson B.G. Nature of the sites of dissociative adsorption of dihydrogen and light paraffins in ZnHZSM-5 zeolite prepared by incipient wetness impregnation // Catal. Lett. 2000. Vol. 66. P. 39.
26. Mamedov S.E., Iskenderova A.A., Akhmedova N.F., Mamedov E.S. The Influence of Modification on the Properties of High-Silica TsVM Zeolite in the Benzene Alkylation Reaction with Ethanol // Pet. Chem. 2020. Vol. 60. P. 950 (DOI: [10.1134/S0965544120080071](https://doi.org/10.1134/S0965544120080071)).

Информация об авторах

Эйюб Сабит оглы Мамедов – зам. декана химического факультета филиала Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова в г. Баку, канд. хим. наук, eyyub1984@mail.ru;

Бахар Аллахяр гызы Бабаева – диссертант кафедры физической и коллоидной химии химического факультета филиала Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова в г. Баку, baharsadiqova@mail.ru;

Сабит Эйюб оглы Мамедов – профессор кафедры физической и коллоидной химии химического факультета филиала Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова в г. Баку, докт. хим. наук, sabitmamedov51@mail.ru;

Наргиз Фирудин гызы Ахмедова – науч. сотр. лаборатории металлокомплексных катализаторов кафедры физической и коллоидной химии химического

факультета филиала Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова в г. Баку, канд. хим. наук, n_akhmed@mail.ru;

Фуад Шамседдин оглы Керимли – доцент кафедры физической и коллоидной химии химического факультета филиала Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова в г. Баку, канд. хим. наук, fuad_kerimli80@mail.ru.

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 27.11.2021;
одобрена после рецензирования 12.02.2021;
принята к публикации 24.02.2022