УДК 541.128.662.754

DOI: 10.15372/KhUR2023470

EDN: OTIFPZ

Конверсия биоэтанола в высокооктановые компоненты моторных топлив в присутствии кобальтсодержащих цеолитов типа HZSM-5

Э. С. МАМЕДОВ[1], Б. А. БАБАЕВА[2], Н. Ф. АХМЕДОВА[2], С. Э. МАМЕДОВ[2]

[1]Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Бакинский филиал, Баку (Азербайджан)

[2]Бакинский государственный университет, Баку (Азербайджан)

E-mail: n_akhmed@mail.ru

(Поступила 04.05.22; после доработки 06.12.22)

Аннотация

В интервале температур 300–450 °С в проточной установке идеального вытеснения изучено влияние концентрации кобальта, вводимого в HZSM-5, на кислотные и каталитические свойства образцов в превращении этанола в высокооктановые компоненты моторных топлив. Показано, что немодифицированный цеолит HZSM-5 обладает высокой селективностью по продуктам ароматизации (27.5–47.6 %) и алканам C_1–C_3 (25.8–37.1 %). Установлен эффект значительного увеличения селективности по продуктам изомеризации (с 17.2–19.8 до 34.0–42.7 %) для модифицированных кобальтом (1.0–3.0 мас. %) цеолитных катализаторов в интервале температур 300–350 °С. Наибольшее увеличение селективности по продуктам ароматизации (32.7–40.7 %) модифицированных катализаторов наблюдается в интервале температур 400–450 °С. Методом температурно-программируемой десорбции аммиака изучено влияние модифицирования на кислотные свойства цеолита HZSM-5. Показано, что изменение каталитических свойств цеолита HZSM-5 связано с существенным снижением концентрации сильных бренстедовских кислотных центров (с 538 до 317 мкмоль/г), образованием новых более сильных льюисовских кислотных центров (37–80 мкмоль/г), включающих ионы кобальта и кислотно-основные пары типа $Co^{\delta+}$–$O^{\delta-}$, способные к сильной поляризации и активации С–Н-связей интермедиатов. Селективность по продуктам изомеризации и ароматизации на модифицированных катализаторах регулируется концентрацией кобальта и температурой процесса. Наибольшая селективность по продуктам изомеризации (42.7 %) достигается на катализаторе 2 % Co/HZSM-5 при температуре 300 °С. Катализат, полученный на катализаторе 2 % Co/HZSM-5 при 300 °С, по содержанию изопарафиновых (56.4 %) и ароматических (29.8 %) углеводородов, бензолу (0.6 %) и олефинам (1.1 %) соответствует требованиям стандарта моторного топлива Евро-5.

Ключевые слова: биоэтанол, цеолит HZSM-5, октановое число, модифицирование, изомеризация, ароматизация, кобальт

ВВЕДЕНИЕ

Ужесточение требований к содержанию ароматических углеводородов (АРУ), особенно бензола, в автомобильных бензинах обусловливает важность разработки новых катализаторов и процессов, позволяющих получать экологически чистые бензины с высоким октановым числом с соблюдением этих требований [1, 2]. Наиболее перспективно вовлечение в производство автомобильных бензинов возобновляемых сырьевых ресурсов. Одним из доступных возобновляемых и альтернативных нефтяному сырью источников является биоэтанол, получаемый фермента-

© Мамедов Э. С., Бабаева Б. А., Ахмедова Н. Ф., Мамедов С. Э., 2023

цией биомассы [3, 4]. Такой этанол может использоваться не только в качестве биотоплива, но и как базовое сырье для нефтехимии с целью получения целого ряда важных органических продуктов, среди которых – АРУ [5, 6]. Возможность прямой конверсии биоэтанола в присутствии среднепористых (0.51 × 0.53 нм) высококремнеземных цеолитов типа HZSM-5 показано в [7–9].

Температура реакции оказывает сильное влияние на конверсию этанола в углеводороды и его селективность. Согласно данным [10, 11], при температуре ниже 200 °С этанол превращается в диметиловый эфир. Последующее увеличение температуры приводит к селективному образованию этилена. При температурах выше 350 °С наблюдается снижение концентрации этилена и рост содержания углеводородов C_{5+}.

В присутствии катализатора HZSM-5 этанол путем дегидратации может быть преобразован в этилен, который далее может быть превращен в длинноцепочные углеводороды путем олигомеризации [12]. Использование катализатора на основе цеолита HZSM-5 (каркасный тип MFI) вместо традиционного алюмооксидного катализатора позволило повысить активность даже при низкой температуре [10]. Для повышения каталитической активности и стабильности по этилену и пропилену цеолиты HZSM-5 подвергают деалюминированию [13], модифицированию фосфором и лантаном [14–16], а также переходными металлами [17–19].

Модификация цеолита HZSM-5 в зависимости от природы и концентрации модифицирующего металла приводит к изменению состав продуктов превращения этанола. При температуре реакции 400 °С катализаторы на основе цеолита HZSM-5, модифицированные Ga, Pd, Ir, Au, Ru, Rh, проявляют высокую селективность в конверсии этанола в БТК (бензол, толуол, ксилолы) фракцию [20–22]. Наибольшую селективность по толуолу проявляет Ga-содержащий цеолит, а по ксилолам – Pt-содержащий цеолит [22].

Авторы [23–25] предполагают, что ответственными за процесс образования АРУ из этанола являются сильные бренстедовские и льюисовские кислотные центры, а основным интермедиатом является этилен. Модифицирование цеолита HZSM-5 цирконием, цинком, железом, ванадием и индием приводит к существенному увеличению выхода углеводородов бензинового ряда при температуре 400 °С [26–28]. Однако высокое октановое число жидких продуктов, получаемых на этих катализаторах, достигается в основном за счет высокого содержания АРУ. Для получения экологически чистых моторных топлив из возобновляемого сырья необходимо уменьшение в них ароматических и увеличение изопарафиновых углеводородов, что может быть достигнуто подбором катализатора, обладающего высокой изомеризующей активностью.

Цель настоящей работы – исследование влияния модифицирования цеолита HZSM-5 кобальтом на селективность катализатора получения высокооктановых компонентов моторных топлив из этанола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методики исследования

Для приготовления катализаторов использовали H-форму цеолита ZSM-5 (молярное соотношение SiO_2/Al_2O_3 (силикатный модуль) = 61), которую получали по методике, описанной в [29]. Кобальтсодержащие катализаторы (Co/HZSM-5) синтезировали методом пропитки (0.05–0.30 г/10 мл) с использованием водного раствора ацетата кобальта при 80 °С в течение 4 ч. Высушенный при 110 °С в течение 4 ч порошок прокаливали в муфельной печи при 350 и 500 °С по 4 ч соответственно. Содержание кобальта в катализаторах составляло 1.0–3.0 мас. %. Цеолиты таблетировали прессованием при давлении $2.5 \cdot 10^7$ Па. Просеивание проводили для отбора частиц диаметром 0.2–0.3 мм.

Методы исследования

Рентгенофазовый анализ катализаторов проводили с помощью рентгеновского дифрактометра Rigaku Miniflex 600 (Япония) с CuK_α-излучением (λ = 0.15046 нм). Съемка образцов осуществлялась в интервале сканирования углов 3–80° по 2θ со скоростью 2 °/мин.

Кислотные свойства цеолитных катализаторов исследовали на термодесорбционной установке по адсорбции аммиака в потоке газаносителя (гелия) в интервале температур 50–600 °С со скоростью линейного нагрева 10 °С/мин по методике, описанной в [30].

Эксперименты проводили на проточной установке с кварцевым реактором (длина 10 см, внутренний диаметр 1.0 см) со стационарным слоем с загрузкой 2.0 г катализатора. Перед экспериментом катализаторы активировали в токе сухого воздуха при 500 °С в течение 2 ч.

В качестве исходного сырья использовали 95 % этиловый спирт (этанол). Превращение этанола

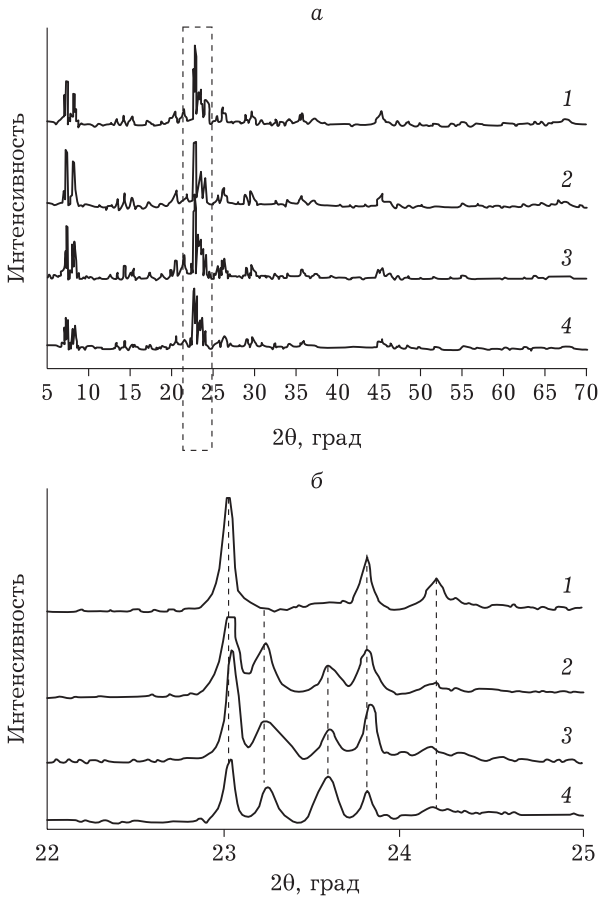

Рис. 1. Рентгенограммы катализаторов: *1* – HZSM-5 (КТ-1); *2* – 1 % Co/HZSM-5 (КТ-2); *3* – 2 % Co/HZSM-5 (КТ-3); *4* – 3 % Co/HZSM-5 (КТ-4).

проводили при атмосферном давлении в интервале температур 300–450 °С, с объемной скоростью 1 $ч^{-1}$.

Анализ газообразных продуктов реакции осуществляли с использованием газового хроматографа Agilent GC782A (США) на колонках длиной 3 м и диаметром 2 мм, заполненных сорбентами – Porapac Q и цеолитом 5А (молекулярное сито) соответственно – при программируемой температуре термостата колонок с двумя изотермами 60–120 °С. На колонке, заполненной Porapac Q разделялись углеводороды C_1–C_4, а на колонке с цеолитом 5А – метан и водород. Анализ компонентного состава проводился с помощью детектора по теплопроводности. Идентификацию компонентов осуществляли по времени удерживания [31].

Количественный анализ жидких органических продуктов процесса превращения этанола проводили с помощью аппаратно-программного комплекса на базе хроматографа Autosystem XL (Perkin Elmer, США) 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 использованием системы высокоэффективной жидкостной хроматографии Waters 2410 (США) с анализатором показателя преломления. Октановые числа (по исследовательскому методу, ИМ) определяли расчетным методом на основании результатов газохроматографического анализа углеводородного состава жидких продуктов превращения биоэтанола на исследуемых катализаторах с помощью программы обработки Perkin Elmer Autosystem XL Analytycs [31]. Погрешность определения газообразных и жидких углеводородов, установленная газохроматографическим методом, составляет ±2.5 %.

Селективность по продуктам рассчитывали, используя следующее соотношение:

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены рентгенограммы исходного цеолита HZSM-5 и образцов катализаторов, модифицированных кобальтом. Видно, что на рентгенограммах модифицированных катализаторов наблюдаются рефлексы при 8.0, 8.9, 23.0, 23.8, 24.2° по 2θ, которые характерны для цеолита с каркасом MPI. Это указывает на то, что после модифицирования кристаллическая решетка ZSM-5 хорошо сохранилась. По сравнению с исходным HZSM-5 в Co/HZSM-5 появляются новые пики при 23.3 и 23.6° по 2θ, которые могут быть отнесены к фазе, образованной в результате взаимодействия кобальта с кристаллической решеткой цеолита [30, 32].

Исследования влияния температуры на конверсию этанола в присутствии катализатора HZSM-5 (КТ-1) показало, что с увеличением температуры реакции с 300 до 450 °С происходит увеличение содержания алканов C_1–C_3, АРУ C_7–C_8 и C_{9+}, снижение содержания этилена, изоалканов C_5–C_6 и C_7–C_{14} (табл. 1). Среди алканов C_1–C_3 превалирует пропан, содержание которого при 450 °С достигает 18.8 мас. %, а среди АРУ наибольшая доля приходится на C_7–C_8 (18.4 мас. %). Максимальное содержание изоалканов C_5–C_6 и C_7–C_{14} и селективность по продуктам изомеризации наблюдаются в интервале температур 300–350 °С и составляет 10.4–11.9 и 17.2–19.8 % соответственно. Дальнейшее увеличение температуры до 450 °С резко снижает со-

ТАБЛИЦА 1

Влияние концентрации модификатора (кобальта) и температуры на состав продуктов превращения этанола в присутствии катализаторов

Продукты, мас. %	HZSM-5 (КТ-1)				1.0 % Co/HZSM-5 (КТ-2)				2.0 % Co/HZSM-5 (КТ-3)				3.0 % Co/HZSM-5 (КТ-4)			
	300 °C	350 °C	400 °C	450 °C	300 °C	350 °C	400 °C	450 °C	300 °C	350 °C	400 °C	450 °C	300 °C	350 °C	400 °C	450 °C
H_2	0.7	1.2	1.4	1.6	0.6	0.9	1.1	1.3	0.5	0.8	1.0	1.2	0.7	1.1	1.2	1.4
C_1–C_2	0.6	1.4	2.7	3.5	0.3	1.1	1.9	2.9	0.6	0.9	1.5	1.9	0.8	1.0	1.7	2.0
C_2H_5OH	2.3	1.2	0.6	–	2.5	1.3	1.1	0.3	2.4	1.4	0.7	–	1.7	0.9	0.6	–
C_2H_4	6.4	0.6	1.4	0.1	4.7	3.1	1.8	0.3	2.6	1.0	–	–	2.3	0.7	–	–
C_3H_8	14.9	16.9	17.5	18.8	9.8	12.3	14.6	16.8	8.8	10.6	13.8	15.8	8.5	10.2	13.1	15.0
н-Алканы C_{4+}	2.5	1.9	1.7	0.8	3.3	2.5	2.0	1.8	2.9	2.5	1.7	0.9	2.8	2.6	2.3	1.0
изо-C_4	1.9	1.6	1.3	0.9	1.4	1.2	0.9	0.6	0.9	0.8	0.7	0.5	0.7	0.6	0.5	0.4
изо-C_5–C_6	9.9	9.1	8.0	4.3	14.9	14.4	11.9	10.2	19.7	18.8	16.1	13.1	17.8	16.7	14.6	12.4
изо-C_7–C_{14}	2.0	1.3	0.9	0.4	5.0	4.4	2.7	1.6	5.6	5.2	2.7	2.4	5.3	4.9	2.4	2.1
Алкены C_{5+}	3.7	1.9	1.3	0.8	1.2	1.0	0.9	0.8	0.5	0.6	0.9	0.8	0.4	0.4	0.5	0.6
C_6H_6	1.1	1.6	1.8	2.2	0.8	1.1	1.3	1.5	0.3	0.4	0.5	0.7	0.3	0.5	0.7	0.8
АРУ C_7–C_8	12.4	14.2	16.4	18.4	10.8	12.5	15.1	17.2	11.7	13.4	16.2	18.5	14.2	15.9	17.3	19.1
АРУ C_{9+}	3.0	4.2	4.9	8.1	2.7	2.9	3.2	3.4	2.0	2.5	2.9	3.2	3.0	3.4	3.9	4.4
Нафтены C_{5+}	0.9	0.6	0.5	0.3	3.0	2.5	1.8	1.2	3.1	2.0	1.8	0.9	2.9	1.9	1.1	0.3
H_2O	37.7	38.3	39.6	39.8	39.0	39.3	39.7	40.1	38.3	39.1	39.5	40.1	38.6	39.2	40.1	40.3
Селективность по алканам C_1–C_3, %	25.8	30.2	33.8	37.1	17.2	22.8	26.1	33.0	15.8	19.3	25.5	29.5	15.5	18.6	24.7	28.4
Селективность по продуктам изомеризации, %	19.8	17.2	14.9	7.8	34.0	31.6	24.6	19.7	42.7	40.3	31.4	25.8	38.6	36.4	28.6	24.2
Селективность по продуктам ароматизации, %	27.5	33.0	38.6	47.6	24.4	27.7	35.0	37.0	23.6	27.3	32.7	37.4	29.3	33.0	36.5	40.7

Примечание. АРУ – ароматические углеводороды.

ТАБЛИЦА 2

Кислотные характеристики исходного и модифицированных кобальтом катализаторов

Катализатор	$T_{макс}$ формы, °C			Концентрация кислотных центров, мкмоль/г			
	T_I	T_{II}	T_{III}	C_I	C_{II}	C_{III}	ΣC
КТ-1	195	408	–	625	538	–	1163
КТ-2	193	370	440	460	396	37	893
КТ-3	190	352	460	385	335	65	785
КТ-4	185	338	490	338	317	80	735

Примечание. $T_{макс}$ – температура максимума десорбции NH_3; C_I, C_{II}, C_{III} – количество десорбированного NH_3 в формах I, II, III; ΣC – сумма кислотных центров разных форм.

держание изоалканов (до 4.7 мас. %) и селективность по продуктам изомеризации (до 7.8 %) (см. табл. 1).

Модификация цеолита HZSM-5 кобальтом в количестве 1.0–3.0 мас. % существенно влияет на состав продуктов превращения этанола и тем самым изменяет его селективность по продуктам (см. табл. 1). Эффект значительного увеличения селективности по продуктам изомеризации на модифицированных катализаторах наблюдается в интервале температур 300–350 °C. Модифицирование цеолита HZSM-5 кобальтом в количестве 1.0 мас. % (КТ-2) существенно повышает содержание изопарафиновых углеводородов (18.8–19.9 мас. %) и селективность по продуктам изомеризации (31.6–34.0 %). Дальнейшее увеличение температуры до 450 °C приводит к значительному снижению селективности по продуктам изомеризации (до 19.7 %) и возрастанию селективности по продуктам ароматизации (до 37.0 %).

Увеличение содержания кобальта в HZSM-5 до 2.0 мас. % (КТ-3) при превращении этанола в интервале температур 300–350 °C способствует росту содержания изопарафинов в продуктах (24.0–25.3 мас. %), что приводит к дальнейшему возрастанию селективности (40.3–42.7 %) по продуктам изомеризации (см. табл. 1), при этом содержание бензола в продуктах реакции не превышает 0.4 мас. %. Повышение температуры (до 450 °C) способствует возрастанию селективности по продуктам ароматизации до 37.4 %, а по алканам C_1–C_3 – до 29.5 %. Дальнейшее увеличение содержания кобальта в HZSM-5 до 3.0 мас. % (КТ-4) не приводит к возрастанию выхода и селективности по продуктам изомеризации. В интервале температур 300–350 °C селективность по продуктам изомеризации уменьшается до 36.4–38.6 % (см. табл. 1). Увеличение температуры реакции до 450 °C приводит к резкому снижению содержания изопарафиновых углеводородов (до 14.5 мас. %), что ведет к существенному уменьшению селективности по продуктам изомеризации (до 24.2 %). Однако, в интервале температур 400–450 °C происходит существенное возрастание селективности по продуктам ароматизации (36.5–40.7 %) и алканам C_1–C_3 (24.7–28.4 %).

Для объяснения влияния модифицирования цеолита HZSM-5 кобальтом на его каталитические свойства были исследованы кислотные характеристики катализаторов методом температурно-программируемой десорбции аммиака (табл. 2).

Видно, что в результате модифицирования по сравнению с HZSM-5 происходит уменьшение слабокислотных льюисовских (с 625 до 338 мкмоль/г) и сильнокислотных бренстедовских (с 538 до 317 мкмоль/г) кислотных центров. Однако на модифицированных катализаторах наблюдается появление третьего пика с высокой энергией удерживания аммиака ($T_{макс}$ = 440–490 °C), что указывает на образование более сильных льюисовских кислотных центров. Постепенное ослабление кислотных свойств HZSM-5 с увеличением содержания кобальта в цеолите можно объяснить замещением части ионов H^+ на ионы Co^{2+} и $Co(OH)^+$ в процессе пропитки, а также образованием оксида CoO в процессе термообработки цеолита, который, в свою очередь, распределяется по

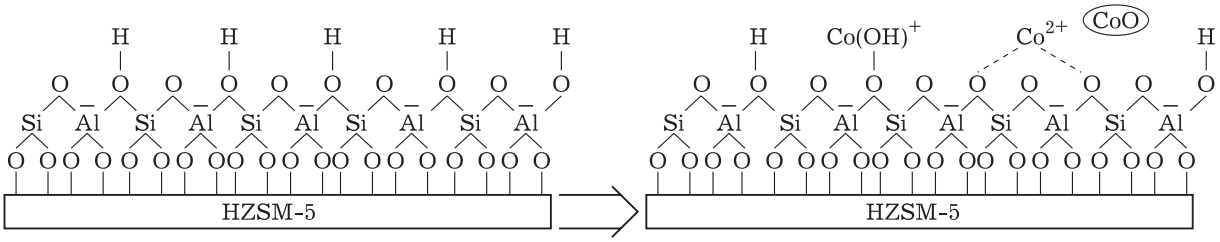

Рис. 2. Процесс образования льюисовских кислотных центров при модификации цеолитов типа HZSM-5 кобальтом.

внешней поверхности и в каналах цеолита [32]. Следовательно, в результате модифицирования происходит образование нескольких типов каталитических центров, что и является причиной изменения кислотных и каталитических свойств цеолита (рис. 2).

На немодифицированном HZSM-5, обладающем сильными бренстедовскими кислотными центрами, в основном протекают крекинг и ароматизация промежуточных интермедиатов, образующихся в процессе превращения этанола. Модифицированные катализаторы, отличающиеся более низкой концентрацией сильных бренстедовских центров, проявляют более высокую селективность по продуктам изомеризации. Согласно литературным данным [25, 27, 33, 34], механизм конверсии состоит из дегидратации этанола на кислотных бренстедовских центрах с последующей олигомеризацией, изомеризацией и циклизацией углеводородных фрагментов или их гидрированием в конечные продукты (рис. 3). Однако образование большого количества углеводородов с нечетным числом атомов углерода указывает также на наличие реакции крекинга [7, 27].

Очевидно, что основной вклад в изомеризующую активность модифицированных цеолитов типа ZSM-5 вносят бренстедовские кислотные центры и сильные льюисовские кислотные центры, включающие ионы кобальта и кислотно-основные пары $Co^{\delta+}–O^{\delta-}$, способные к сильной поляризации C–H-связей интермедиатов [35].

Таким образом, селективность по продуктам изомеризации, ароматизации и по алканам $C_1–C_3$ определяется концентрацией кислотных центров и модифицирующего металла, а также температурой процесса. В интервале температур 300–350 °C наиболее высокую селективность по продуктам изомеризации проявляет катализатор 2 % Co/HZSM-5. Жидкие углеводороды, получаемые на этом катализаторе при температуре 300 °C, обладают высоким октановым числом (103 ИМ) и имеют следующий состав, мас. %: *н*-алканы C_{5+} – 5.8; изоалканы $C_5–C_{14}$ – 56.4; алкены C_{5+} – 1.1; бензол – 0.6; АРУ $C_7–C_8$ – 25.0; АРУ$_{9+}$ – 4.2. По содержанию АРУ (<30 %), бензола (<1.0 %) и олефиновых углеводородов (<1.5 %) бензиновая фракция соответствует требованиям стандарта моторного топлива Евро-5.

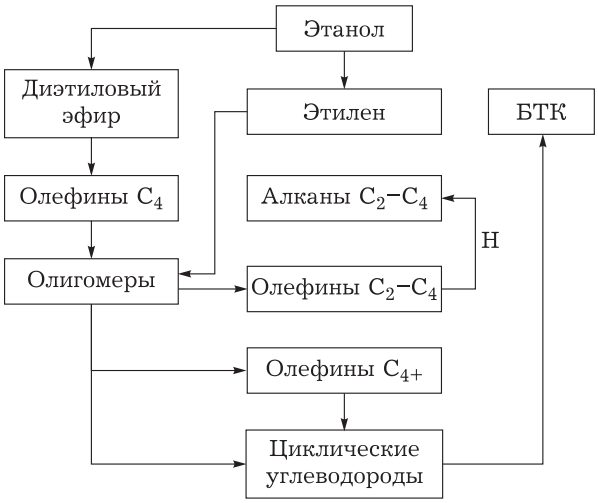

Рис. 3. Продукты конверсии этанола на цеолитном катализаторе. БТК – бензол-толуол-ксилольная фракция.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Модифицирование цеолита HZSM-5 кобальтом в количестве 1.0–3.0 мас. % существенно влияет на состав продуктов превращения этанола. Селективность по продуктам изомеризации, ароматизации и по алканам $C_1–C_3$ определяется кислотными свойствами катализатора, концентрацией модификатора и температурой реакции. При температуре 300 °C катализатор 2 % Co/HZSM-5 демонстрирует высокую селективность по продуктам изомеризации и обеспечивает высокое октановое число катализата (103 ИМ), содержащего <1.0 мас. % бензола и <1.5 мас. % олефинов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 Величкина Л. М., Барбашин Я. Е., Восмериков А. В. Влияние рения на физико-химические свойства цеолита типа MFI и динамику его дезактивации в процессе облагораживания прямогонной бензиновой фракции нефти // Химия уст. разв. 2020. Т. 28, № 3. С. 229–235.

2 Восмерикова Л. Н., Восмериков А. А., Барбашин Я. Е., Восмериков А. В. Превращение компонентов природного и попутного нефтяного газов на модифицированных цеолитных катализаторах // Химия уст. разв. 2020. Т. 28, № 3. С. 236–245.

3 Galadima A., Muraza O. Zeolite catalysts in upgrading of bioethanol to fuels range hydrocarbons: A review // J. Ind. Eng. Chemy. 2015. Vol. 31. P. 1–14.

4 Wang W.-C., Tao L. Bio-jet fuel conversion technologies // Renewable Sustainable Energy Rev. 2016. Vol. 53. P. 801–822.

5 Fan D., Dai D.-J., Wu H.-S. Ethylene formation by catalytic dehydration of ethanol with industrial considerations // Materials. 2013. Vol. 6, No. 1. P. 101–115.

6 Kristiani A., Sudiyarmanto S., Aulia F., Hidayati L. N., Abimanyu H. Metal supported on natural zeolite as catalysts for conversion of ethanol to gasoline // MATEC Web of Conferences. 2017. Vol. 101. Art. 01001.

7 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. 103–108.

8 Inaba M., Murata K., Saito M., Takahara I. Ethanol conversion to aromatic hydrocarbons over several zeolite catalysts // React. Kinet. Catal. Lett. 2006. Vol. 88, No. 1. P. 135–141.
9 Xin H., Li X., Fang Y., Yi X., Hu W., Chu Y., Zhang F., Zheng A., Zhang H., Li X. Catalytic dehydration of ethanol over post-treated ZSM-5 zeolites // J. Catal. 2014. Vol. 312. P. 204–215.
10 Zhang M., Yu Y. Dehydration of ethanol to ethylene // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. Vol. 52. P. 9505–9514.
11 Sousa Z. S. B., Veloso C. O., Henriques C. A., Silva V. T. Ethanol conversion into olefins and aromatics over HZSM-5 zeolite: Influence of reaction conditions and surface reaction studies // J. Mol. Catal. A: Chem. 2016. Vol. 422. P. 266–274.
12 Muraza O. Maximizing diesel production through oligomerization: A landmark opportunity for zeolite research // Ind. Eng. Chem. Res. 2015. Vol. 54. P. 781–789.
13 Silaghi M.-C., Chizallet C., Raybaud P. Challenges on molecular aspects of dealumination and desilication of zeolites // Microporous Mesoporous Mater. 2014. Vol. 191. P. 82–96.
14 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, No. 2. P. 186–198.
15 Ramesh K., Hui L. M, Han Y.-F., Borgna A. Structure and reactivity of phosphorous modified H-ZSM-5 catalysts for ethanol dehydration // Catal. Commun. 2009. Vol. 10, No. 5. P. 567–571.
16 Zhan N., Hu Y., Li H., Yu D., Han Y., Huang H. Lanthanum-phosphorous modified HZSM-5 catalysts in dehydration of ethanol to ethylene: A comparative analysis // Catal. Commun. 2010. Vol. 11, No. 7. P. 633–637.
17 Dumrongsakda P., Ruangpornvisuti V. Theoretical investigation of ethanol conversion to ethylene over H-ZSM-5 and transition metals-exchanged ZSM-5 // Catal. Lett. 2012. Vol. 142. P. 143–149.
18 Klein T., de Oliveira R., Rosset M., Perez-Lopez O. W. Ethanol dehydration to diethyl ether over Cu-Fe/ZSM-5 catalysts // Catal. Commun. 2018. Vol. 104. P. 32–36.
19 Третьяков В. Ф., Макарфи Ю. И., Талышинский Р. М., Французова Н. А., Торховский В. Н., Антонюк С. Н., Третьяков К. В. Каталитическая конверсия биоэтанола в углеводороды // Вестник МИТХТ им. М. В. Ломоносова. 2010. Т. 5, № 4. С. 77–86.
20 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. Art. 16039.
21 Cordero-Lanzac T., Aguayo A. T., Gayubo A. G., Bilbao J. Influence of HZSM-5-based catalyst deactivation on the performance of different reactor configurations for the conversion of bioethanol into hydrocarbons // Fuel. 2021. Vol. 302. Art. 121061.
22 Inaba M., Murata K., Saito M., Takahara I. Ethanol conversion to aromatic hydrocarbons over several zeolite catalysts // React. Kinet. Catal. Lett. 2006. Vol. 88, No. 1. P. 135–141.
23 Глазнева Т. С., Паукштис Е. А. Бренстедовская кислотность стекловолокнистых материалов // Химия уст. разв. 2008. Т. 16, № 4. С. 473–478.
24 Phung T. K., Hernández L. P., Lagazzo A., Busca G. Dehydration of ethanol over zeolites, silica alumina and alumina: Lewis acidity, Brønsted acidity and confinement effects // Appl. Catal., A. 2015. Vol. 493. P. 77–89.
25 Kondo J. N., Ito K., Yoda E., Wakabayashi F., Domen K. An ethoxy intermediate in ethanol dehydration on Brønsted acid sites in zeolite // J. Phys. Chem. B. 2005. Vol. 109. P. 10969–10972.
26 Kuzmina R. I., Pilipenko A. Y. Effect of temperature on ethanol conversion over the surface of Zr-modified zeolite ZSM-5 // Catal. Sustain. Energy. 2015. Vol. 2. P. 83–86.
27 Лунин В. В., Третьяков В. Ф., Кузьмина Р. И., Пилипенко А. Ю. Конверсия этанола на цирконийсодержащем цеолите ZSM-5 // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2015. Т. 56, № 5. Р. 255–260.
28 Machado N. R. C. F., Calsavara V., Astrath N. G. C., Matsuda C. K., Junior A. P., Baesso M. L. Obtaining hydrocarbons from ethanol over iron-modified ZSM-5 zeolites // Fuel. 2005. Vol. 84, No. 6. P. 2064–2070.
29 Мамедов Э. С., Бабаева Б. А., Мамедов С. Э., Ахмедова А. Ф., Керимли Ф. Ш. // Получение высокооктановых бензинов из биоэтанола на циолите HZSM-5, модифицированном цинком // Вестн. Моск. Ун-та, Сер. 2: Химия. 2022. Vol. 77, № 4. P. 222–229.
30 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. 950–956.
31 Мамедов С. Э., Ширинова С. М., Ахмедова Н. Ф., Мамедов Э. С., Ахмедов Э. И., Алиев Т. А. Влияние модифицирования на каталитические свойства и стабильность работы катализаторов на основе цеолита ZSM-5 в процессе получения высокооктановых бензинов из прямогонной бензиновой фракции газоконтенсата // Химия уст. разв. 2022. Т. 30, № 2. Р. 186–191.
32 Ding W., Yang C. Y., Li J. J., Yang Y., Fang W. Promoting effect of dual modification of H-ZSM-5 catalyst by alkali treating and Mg doping on catalytic performances for alkylation of benzene with ethanol to ethylbenzene // RSC Advanses. 2014. Vol. 4, No. 91. P. 50123–50129.
33 Krzywonos M., Tucki K., Wojdalski J., Kupczyk A., Sikora M. Analysis of properties of synthetic hydrocarbons produced using the ETG method and selected conventional biofuels made in Poland in the context of environmental effects achieved // Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection). 2017. Vol. 19. P. 394–410.
34 Sun J., Wang Y. Recent advances in catalytic conversion of ethanol to chemicals // ACS Catalysis. 2014. Vol. 4, No. 4. P. 1078–1090.
35 Kazansky V. B., Serykh A., van Santen R. A., Anderson B. G. On the nature of the sites of dihydrogen molecular and dissociative adsorption in ZnHZSM-5. II. Effects of sulfidation // Catal. Lett. 2001. Vol. 74. P. 55–59.