

На правах рукописи



**Наренков Роман Юрьевич**

**Исследование конверсии  
низших спиртов и n-парафинов  
на цеолитных катализаторах**

05.17.04 – Технология органических веществ

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

**Москва – 2015**

Работа выполнена на кафедре химической технологии основного органического и нефтехимического синтеза федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Научный руководитель доктор химических наук, профессор  
**Сапунов Валентин Николаевич**,  
профессор кафедры химической технологии основного органического и нефтехимического синтеза ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»

Официальные оппоненты: доктор технических наук,  
**Флид Марк Рафаилович**,  
заместитель генерального директора по научно-технической работе ООО НИИЦ Синтез  
кандидат химических наук,  
**Дмитриев Георгий Сергеевич**,  
старший научный сотрудник лаборатории №2 «Химии нефти и нефтехимического синтеза» ФГБУН «Институт нефтехимического синтеза РАН им. А.В. Топчиева»

Ведущая организация: **федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Ярославский государственный технический университет»**

Защита состоится «26» февраля 2016 г. в 13<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.02 в РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047 Москва, Миусская пл., 9) в аудитории 443 (конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре и на сайте РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2016 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
Д 212.204.02



Староверов Д.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** В настоящее время особое внимание уделяется процессам получения углеводов из алифатических спиртов. Это обусловлено как постоянно ужесточающимися экологическими требованиями (подобные источники заведомо не содержат ядовитые или канцерогенные составляющие), так и доступностью данного вида сырья (суммарное мировое производство метанола и этанола превышает 120 миллионов тонн в год), причем значительная его часть производится на основе возобновляемых биоресурсов. Чрезвычайно перспективными являются новые разработки по использованию процессов совмещенного синтеза различных углеводов из низкомолекулярных спиртов и низкосортных углеводов, как, например, газовые фракции C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> на модифицированных и промотированных цеолитных катализаторах типа ZSM-5. Они появляются в основном в патентной литературе. В научной литературе практически отсутствует детальное рассмотрение закономерностей совмещенных процессов. Подобные пионерские работы носят характер накопления научного задела для развития нового направления в нефтехимии. В связи с вышесказанным, выяснение закономерностей конверсии низших спиртов и n-парафинов, особенно в совмещенных процессах, на цеолитных катализаторах является актуальной проблемой развития процессов производства базовых органических химикатов.

Работа проводилась в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности (Задание № 4.2512.2014/К).

**Цель работы.** Целью работы было установление закономерностей каталитической конверсии низших спиртов и n-парафинов на модифицированных цеолитных катализаторах, т.е. проведение исследований, направленных на разработку новых направлений в получении синтетических углеводов, в частности – моторного топлива качества ЕВРО 5.

**Задачи.** В ходе работы решались следующие задачи:

- выбор катализатора и исследование его активности и стабильности;
- исследование кинетических закономерностей конверсии метанола на выбранных катализаторах;

- получение математической модели процесса конверсии метанола;
- исследование качественных закономерностей превращения линейных парафинов C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>;
- исследование совместной конверсии метанола и углеводородов прямогонной бензиновой фракции.

**Научная новизна работы.** В работе впервые показано, что независимо от силикатного модуля цеолита и введения в него различных добавок, процесс протекает по одной и той же схеме, включающей в себя стадии образования диметилового эфира, образования C–C связей, олигомеризацию продуктов и их алкилирование метанолом и первоначально образующимися низшими олефинами.

Впервые изучены превращения высших парафинов C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> и альфа-олефинов C<sub>8</sub>-C<sub>9</sub> в условиях конверсии метанола на цеолитных катализаторах. Показано, что с ростом длины цепи атомов углерода активность углеводорода в процессе его конверсии на цеолите падает. При этом основными продуктами для парафинов являются ароматические углеводороды, циклопарафины и парафины, а для альфа-олефинов – олефины, смолы и поликонденсированные соединения.

Установлено, что при совместном превращении метанола и прямогонных бензиновых фракций имеет место синергетический эффект, приводящий к увеличению выхода жидких углеводородов.

**Практическая значимость работы.**

На основании полученных данных показана перспективность использования модифицированных и промотированных цеолитных катализаторов для совмещенного процесса конверсии метанола и n-парафинов с получением углеводородных соединений основного нефтехимического синтеза, в частности, моторного топлива качества ЕВРО 5. Определено оптимальное соотношение метанол-бензин при котором наблюдается максимальный прирост углеводородов.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

- закономерности превращения метанола на цеолитных катализаторах,

модифицированных различными добавками;

- установление обобщенной модели протекания конверсии метанола;
- закономерности превращения линейных парафинов на цеолитном катализаторе;
- закономерности превращения линейных альфа-олефинов на цеолитном катализаторе;
- закономерности совместного превращения метанола и прямогонных бензиновых фракций и рекомендации для его практической реализации.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались на следующих конференциях: V Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2009» (Москва, 2009), Московский молодежный старт 2010 «БиоХимМаш» по направлению «Химия, новые материалы, химические технологии» (Москва 2010г.), XXV Международная конференция молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2011» (Москва, 2011).

**Вклад автора.** Диссертант участвовал в создании лабораторной установки, выборе методик и условий анализа. Постановка и проведение экспериментальных исследований, а также систематизация, обработка и интерпретация полученных данных осуществлены непосредственно самим диссертантом.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 5 статей, 2 из которых в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы, включающего 92 библиографических ссылки. Диссертация изложена на 143 страницах машинописного текста, содержит 72 рисунка, 27 таблиц и 2 приложения.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность работы и показана ее практическая значимость.

**В первой главе** проведен обзор исследований посвященных конверсии

метанола на цеолитных катализаторах и каталитическому крекингу образующихся продуктов. Обобщены литературные данные по механизмам протекания превращений. Выделены используемые катализаторы, влияние их свойств, а также модифицирующих добавок на показатели процесса. Описаны основные технологические показатели, определяющие условия проведения процессов. На основе литературных данных были определены цели и задачи данной работы.

**Во второй главе** приводятся характеристики используемых веществ, и материалов, методики приготовления каталитических систем. Описана схема и принцип действия лабораторной установки для проведения экспериментов. Приведены методики анализа продуктов.

В работе исследовали следующие каталитические системы, синтезированные в Институте химии нефти СО РАН: HZSM-5 (Si/Al=60), ZrZSM-5 (Si/Al=60), ZnCrZSM-5 (Si/Al=60), GaZSM-5 (Si/Al=60). Также были использованы высококремнистые цеолиты с различными добавками: FeBKЦ + 0,5 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Si/Al=220), FeBKЦ + 0,3 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Si/Al=220), NBKЦ + 0,5 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Si/Al=220).

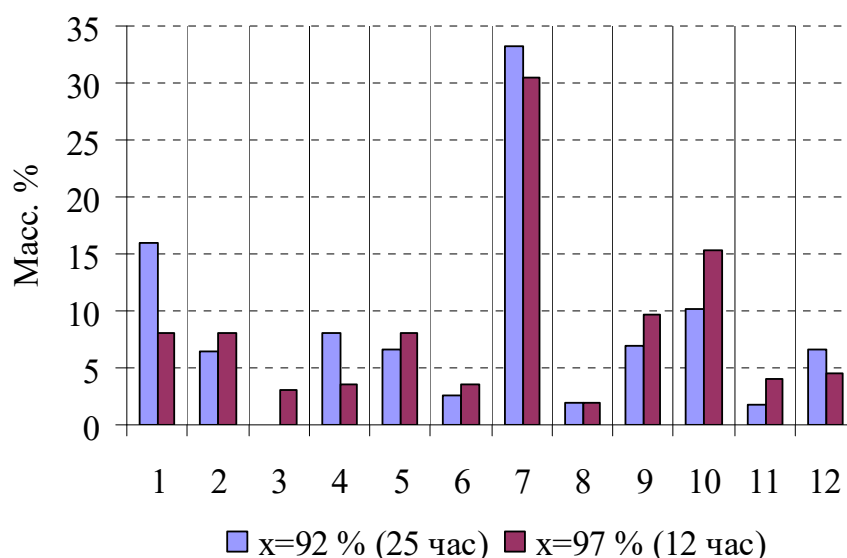
Кинетические исследования проводили на лабораторной установке проточного типа со стационарным слоем катализатора. В качестве исходного сырья использовали метанол и индивидуальные углеводороды, а также прямогонную бензиновую фракцию.

Для анализа газофазных продуктов реакции (углеводородов C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) и водноспиртового слоя жидкофазных продуктов конверсии метанола использовали хроматограф «CHROM 5», оборудованный стеклянными насадочными колонками и детектором по теплопроводности. Определение содержания спирта осуществляли с использованием метода внутреннего стандарта. Состав и содержание жидких углеводородных продуктов определяли на хроматографе «Кристалл 5000.1», масспектрограф TRACE DSQ.

**В третьей главе** представлены и обсуждены результаты экспериментальных исследований конверсии метанола на различных цеолитных каталитических системах.

Было установлено, что активность всех рассмотренных каталитических систем примерно одинакова. Наибольший выход углеводородов (21,7-24,1 % при степени конверсии метанола 97-98 %) и соотношение жидких и газообразных продуктов был получен на GaZSM-5, ZrZSM-5, HZSM-5, ZnCrZSM-5.

С увеличением времени работы катализатора, а соответственно с падением степени конверсии спирта, в газообразных продуктах (ГУВ) росло содержание этилена, при этом снижалось содержание фракции углеводородов C<sub>4</sub>. В жидких продуктах (ЖУВ) наблюдалось увеличение количества легких углеводородов C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>, количество же ароматических углеводородов снижалось, однако доля ксилолов немного выросла (рисунок 1). Подобное перераспределение продуктов объясняется тем, что образующиеся углеводороды вступают в дальнейшие реакции.



1-C<sub>5</sub>, 2-C<sub>6</sub>, 3-бензол, 4-C<sub>7</sub>, 5-толуол, 6-C<sub>8</sub>, 7-ксилолы, 8-этилбензол, 9-ароматические УВ C<sub>9</sub>, 10-триметилбензолы, 11-дурол, 12-остальное

Рис. 1. Состав жидких органических продуктов при разных степенях конверсии метанола (после 12 и 25 часов реакции) на GaZSM-5

Из полученных данных видно, что с ростом степени конверсии метанола растет содержание толуола, триметилбензолов и ароматических углеводородов C<sub>9</sub>, при этом снижается количество ксилолов, что говорит о протекании реакций их алкилирования. Также на катализаторе происходят дальнейшие

превращения парафинов и фракции углеводородов  $C_2$ . Идет рост цепи атомов углерода с дальнейшей циклизацией, что приводит к увеличению количества фракции углеводородов  $C_4$ , толуола и других более высокомолекулярных продуктов.

Исследование кинетических закономерностей показало, что процесс протекает в кинетической области, о чем свидетельствуют результаты экспериментов с изменением массы катализатора (рисунок 2). Условное время контакта определяли как  $\tau = \gamma (\text{кат}) \cdot \text{час} / \text{мл MeOH}$ .

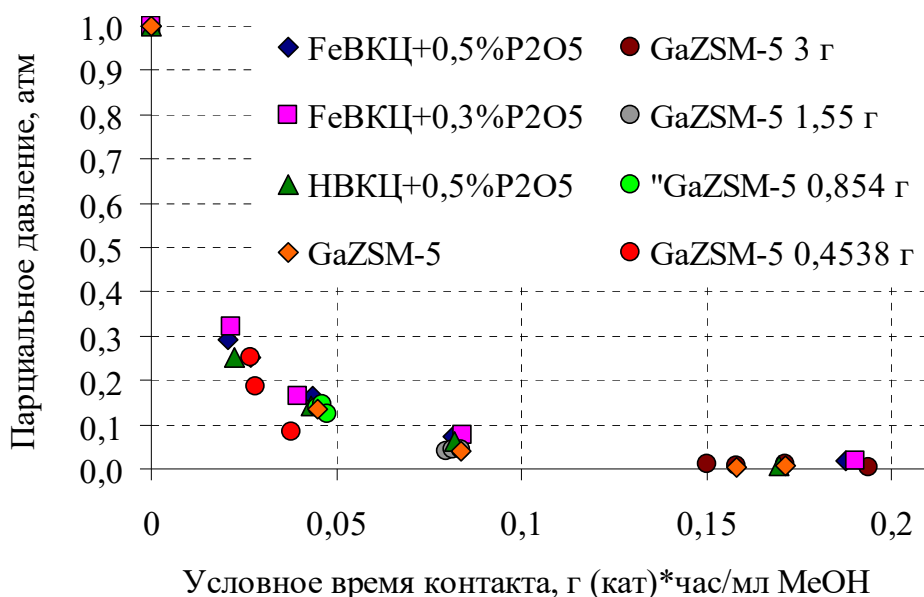
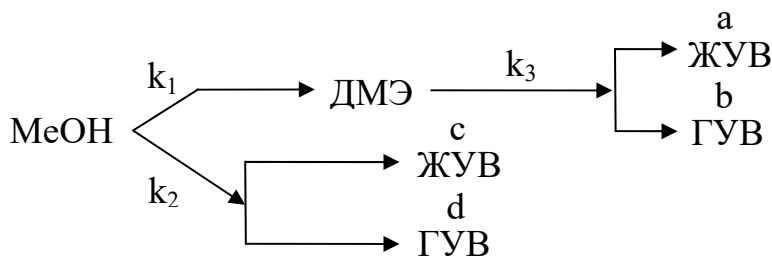


Рис. 2. Экспериментальные данные расходования MeOH для катализаторов FeBKЦ+0,5 %  $P_2O_5$ , FeBKЦ+0,3 %  $P_2O_5$ , HBKЦ+0,5 %  $P_2O_5$ , GaZSM-5, при  $390^\circ C$

На основе полученных экспериментальных данных, а так же анализе литературы, была предложена следующая модель протекания процесса:



где  $k_i$  – константы скоростей процесса; a, b, c, d – коэффициенты, характеризующие долю соответствующей константы, пошедшей на



образование газообразных и жидких углеводородов, включающую в себя стехиометрические соотношения.

Расходование метанола совместно по 1-му и 2-му порядку обуславливается тем, что попытка теоретического описания его расходования только по 1-му или только по 2-му порядку не приводила к удовлетворительному описанию экспериментальных данных. Подтверждением данной теории служат эксперименты с разной начальной концентрацией метанола, результаты которых адекватно описывают уравнения, в которых расходование метанола также описывается 1-м и 2-м порядком по метанолу. Достоверность аппроксимации ( $R^2$ ), определенная по стандартной программе составляла  $R^2 = 0,99$ . Численные значения констант при этом были одинаковы для всех концентраций исходного спирта.

На основе полученных экспериментальных данных для предположенной модели процесса были найдены значения констант и коэффициентов (таблица 1), а также численные значения энергий активации процесса для катализатора GaZSM-5 (таблица 2).

Таблица 1

Значения констант и коэффициентов для предложенной модели протекания процесса

	FeBKЦ +0,5 % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	FeBKЦ +0,3 % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	HBKЦ +0,5 % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	GaZSM-5		
T, °C	390	390	390	350	390	420
k <sub>1</sub> , τ <sup>-1</sup>	22	26	22	22	22	23
k <sub>2</sub> , τ <sup>-1</sup> *атм <sup>-1</sup>	49	40	65	28	75	75
k <sub>3</sub> , τ <sup>-1</sup>	35	46	85	60	120	140
a	0,08	0,09	0,10	0,11	0,14	0,11
b	0,28	0,29	0,24	0,21	0,18	0,20
c	0,04	0,05	0,05	0,05	0,07	0,05
d	0,28	0,28	0,26	0,21	0,18	0,20

Таблица 2

Численные значения энергий активации процесса для катализатора GaZSM-5

Константа	k <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>	k <sub>3</sub>
E <sub>A</sub> , кДж/моль*К	90,1	12,3	136,2

Как видно из полученных констант, несмотря на разные силикатные модули катализаторов и введение различных добавок, процесс протекает по

одной и той же предложенной схеме. При этом активность катализаторов в процессе конверсии метанола практически одинаковая и лишь немного растет с уменьшением силикатного модуля (таблица 1), что, вероятно, объясняется большим количеством кислотных центров.

В еще большей степени, введение в цеолит добавок влияет на скорость реакции расходования ДМЭ. Так, для Ga-модифицированного цеолита скорость расходования ДМЭ в 3–4 раза больше, чем для Fe-модифицированного цеолита. Это можно объяснить большей кислотностью Ga чем Fe.

Введение в цеолит фосфора приводит к изменению селективности расходования ДМЭ в газообразные или жидкие УВ. Так, с ростом содержания фосфора растет доля константы расходования ДМЭ в газообразные УВ, что можно связать с блокированием фосфором кислотных центров цеолита, таким образом замедляя дальнейшую конверсию ДМЭ в УВ с большим числом атомов углерода. По той же причине растет доля константы расходования метанола в газообразные УВ.

Полученные экспериментальные данные показали, что парафиновые углеводороды  $C_5$ - $C_8$  подвергаются дальнейшим превращениям. На фоне проявляющейся тенденции увеличения количества ароматических углеводородов  $C_{9+}$ , с ростом степени конверсии метанола одни фракции легких углеводородов увеличивают свое содержание, тогда как другие – уменьшают. Для выяснения причин таких превращений, было решено определить качественные и количественные закономерности превращения парафиновых углеводородов на цеолитном катализаторе. Для этой цели была проведена серия экспериментов с индивидуальными веществами.

**В четвертой главе** представлены и обсуждены результаты экспериментальных исследований конверсии n-парафинов и олефинов на цеолитном катализаторе.

Из полученных экспериментальных данных видно, что в продуктах реакции преобладали газы, состоящие, в основном, из низших олефинов. Более высокомолекулярные (жидкие) продукты образовались в меньших количествах (таблица 3). В них присутствовали циклические соединения,

количество которых практически не зависело от длины углеводородной цепи исходного сырья.

Таблица 3

Состав полученных продуктов в г/г исходного сырья,  $T = 390\text{ }^{\circ}\text{C}$ , условное время контакта 7 г/г катализатора в час

Состав		гексан	октан	нонан	декан
Газообразные Продукты	$C_2$	0,02	0,02	0,02	0,02
	$C_3$	0,33	0,30	0,22	0,25
	$C_4$	0,24	0,25	0,22	0,26
	$C_5$	0,03	0,04	0,05	0,06
	$C_6$	0,11	0,01	0,01	0,01
Жидкие продукты	парафины	0,11	0,19	0,15	0,15
	циклические соединения	0,03	0,04	0,07	0,04
	ароматические УВ	0,08	0,10	0,23	0,17
	поликонденсированные соединения	0,06	0,06	0,03	0,05

В составе жидких продуктов в экспериментах, проведенных в данной исследовательской работе, были найдены циклоалканы и ароматические углеводороды, которые образовались через олефины, но сами олефины обнаружены не были, хотя согласно литературным данным, олефины являются обязательным продуктом конверсии парафинов, и могут являться одними из ключевых соединений, определяющих состав продуктов.

С целью выявления роли образующихся олефинов в условиях проведения процессов конверсии метанола и н-парафинов, были проведены эксперименты с использованием в качестве исходного сырья октена-1 и нонена-1 для получения сравнительных результатов пар: октан-октен-1 и нонан-нонен-1 (рисунки 3 и 4).

Анализ полученных результатов показал, что замена насыщенного углеводорода на соответствующий олефин не привела к какому-то значительному изменению в выходах ароматических углеводородов. Другим важным показателем проведенного сравнения является тот факт, что скорости конверсии исходного углеводорода в паре олефин-парафин примерно одинаковы. Таким образом, идея о том, что превращения парафинов  $C_6$ - $C_{10}$  протекают через образование высокорекреационного олефина, по-видимому, нуждается в отдельном исследовании.

Оказалось, что для нонена-1, в отличие от всех остальных исходных

углеводородов, в газообразных продуктах реакции наблюдается большое количество метана. При этом, по сравнению с экспериментом на нонане, произошло уменьшение доли фракций C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>, и основными газообразными продуктами являлись фракции C<sub>1</sub> и C<sub>3</sub>.

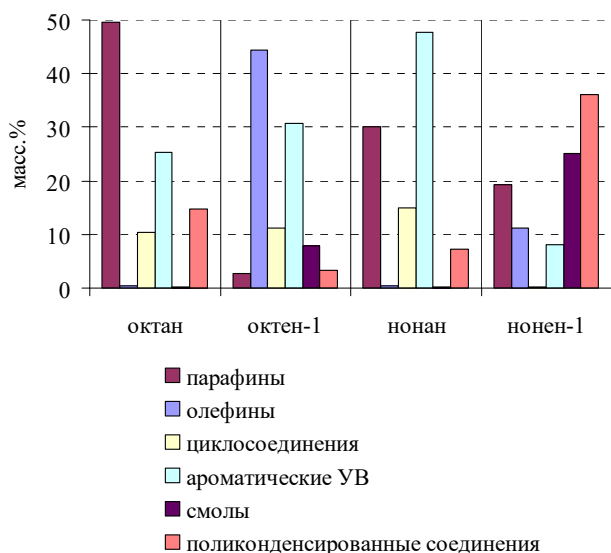


Рис. 3. Состав жидких продуктов конверсии октана, октена-1, нонана и нонена-1. T=390 °C, условное время контакта 7 г/г катализатора в час

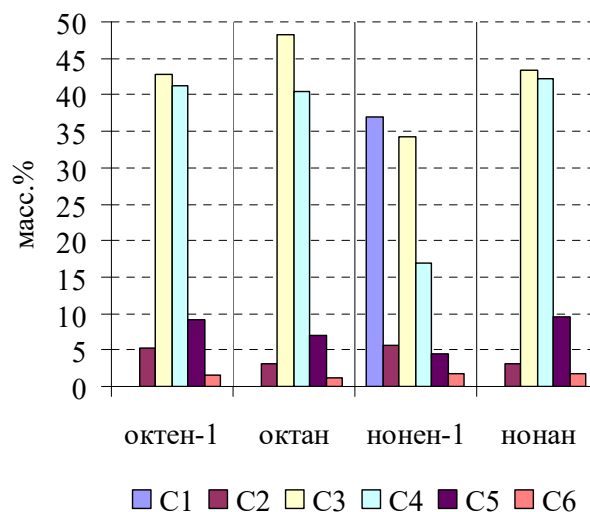


Рис. 4. Состав газообразных продуктов конверсии октана, октена-1, нонана и нонена-1. T = 390 °C, условное время контакта 7 г/г катализатора в час

Более детальное исследование конверсии нонена-1 показало, что использование его в качестве сырья привело, главным образом, к получению жидких продуктов (таблицы 4 и 5). При степени конверсии исходного углеводорода более 65 % массовое соотношение газ-жидкость приблизительно постоянно и составило 1 : 3-5. Рост температуры привел к росту степени конверсии и выхода ЖУВ.

С ростом условного времени контакта возросло содержание фракции C<sub>3</sub> и снизилось содержание метана (таблица 4). При этом с уменьшением температуры и условного времени контакта основным продуктом в газовой фазе становился метан. Отличительной особенностью данного эксперимента является то, что содержание метана в нем с течением времени проходило через максимум. Это означает, что метан не только образовывался, но и расходовался в ходе эксперимента.

В качестве жидких продуктов в основном образуются, парафины,

циклические и ароматические (в частности поликонденсированные) соединения. Низкие выходы олефинов при одновременно высоких выходах смолы и поликонденсированных соединений позволяют предложить проводить конверсию олефинов как альтернативу ряду существующих в химической технологии процессов, таких как, например, получение смолы.

Таблица 4

Зависимость состава ГУВ от времени контакта при разных температурах

Параметры процесса			ГУВ, г/г исходного сырья*10 <sup>-3</sup>						
T, °C	Условное время контакта, г/г катализатора в час	x	Σ	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>
310	9,9	0,54	4,7	4		0,3			
	6,8	0,56	48,5	50					
	3,4	0,56	58,8	50	0,7	4	1	0,8	0,4
350	13,3	0,56	6,6	7					
	10,3	0,59	9,7	8	0,2	9	4	3	2
	6,8	0,64	116,5	100	2	40	20	9	4
	3,3	0,70	156,9	80	6	10	6	2	1
390	13,4	0,64	98,8	70	3	10	6	2	1
	10,2	0,73	118,3	70	4	30	10	5	2
	6,7	0,69	120,0	50	6	40	20	5	2
	3,4	0,78	162,2	40	10	70	40	10	4

Таблица 5

Зависимость состава ЖУВ от времени контакта при разных температурах

Параметры процесса			ЖУВ, г/г исходного сырья*10 <sup>-2</sup>					
T, °C	Условное время контакта, г/г катализатора в час	x	Σ	парафины	олефины	ароматические УВ	смолы	поликонденсированные соединения
310	9,9	0,54	49,75	0,01	0,5		27	22
	6,8	0,56	47,22	0,4	3		22	23
	3,4	0,56	48,29	0,4	6		18	24
350	13,3	0,56	55,44	3	5	0,03	22	26
	10,3	0,59	52,94	3	4	0,04	22	24
	6,8	0,64	47,80	2	3	0,04	22	21
	3,3	0,70	48,67	2	5	0,6	24	14
390	13,4	0,64	82,32	2	4	0,06	20	26
	10,2	0,73	56,19	3	6	0,1	19	28
	6,7	0,69	52,25	4	8	3	17	20
	3,4	0,78	53,23	1	9	11	14	18

Для установления взаимопревращений образующихся ароматических углеводородов, были проведены эксперименты с использованием в качестве

исходного сырья ксилола и диэтилбензола. При условном времени контакта 0,1 моль УВ/г катализатора в час, степень конверсии для ксилола и диэтилбензола составила 46,0 и 24,2 % соответственно. Селективность по газообразным продуктам составила 98,3 % для ксилола и 83,3 % для диэтилбензола. В полученных жидких продуктах, главным образом, содержался исходный непрореагировавший углеводород (91,93 % для ксилола и 84,26 % для диэтилбензола). В газообразных продуктах конверсии ксилола, главным образом, содержались фракции C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>, и содержание их было примерно одинаково, тогда как в продуктах полученных из диэтилбензола преобладали фракции углеводородов C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>.

Полученные экспериментальные данные показали, что в условиях проведения процесса конверсии метанола на цеолитных катализаторах образующиеся ароматические углеводороды относительно устойчивы.

Чтобы оценить перспективность получения ароматических углеводородов из парафинов, конверсии была подвергнута фракция прямогонного бензина. Выход жидких продуктов составил 38 %. Результаты эксперимента показали, что газообразные продукты содержат преимущественно фракции C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> (рисунок 5), а в жидких продуктах наблюдалось снижение содержания циклопарафинов при увеличении содержания ароматических углеводородов (с 11,9 до 24,9 масс. %) и парафинов (рисунок 6).

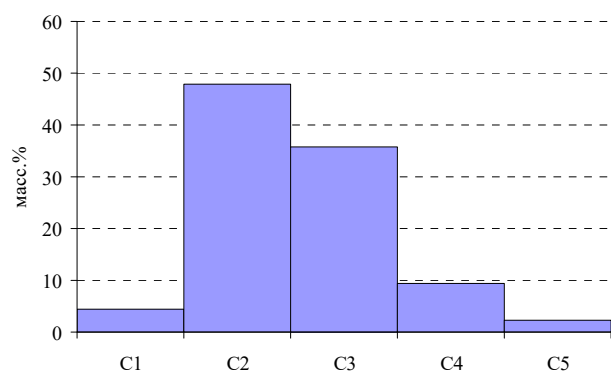


Рис. 5. Состав ГУВ, полученных при конверсии прямогонного бензина; T=390 °C, условное время контакта 15,6 г (бензина)/г (кат)

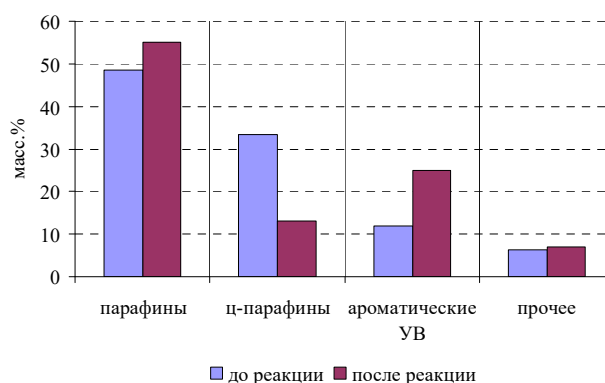


Рис. 6. Изменение состава ЖУВ в процессе конверсии прямогонного бензина; T=390 °C, условное время контакта 15,6 г (бензина)/г (кат)

Таким образом, данный процесс представляется довольно перспективным в качестве альтернативного способа получения ароматических углеводородов. Для подтверждения целесообразности применения данного процесса, в дальнейшем имеет смысл проведение экспериментов совместной конверсии метанола и углеводородов прямогонных бензиновых фракций.

**В пятой главе** представлены и обсуждены результаты экспериментальных исследований совместного превращения метанола и углеводородов бензиновой фракции.

По проведенным экспериментам было установлено, что реальный выход жидких углеводородов больше, чем при суммировании выхода жидких углеводородов отдельно для метанола и для бензина, рассчитываемом по аддитивности (рисунок 7), т.е. наблюдается синергетический эффект. По полученным экспериментальным данным был вычислен относительный прирост выхода жидких углеводородов в зависимости от содержания метанола в исходной смеси (рисунок 8).

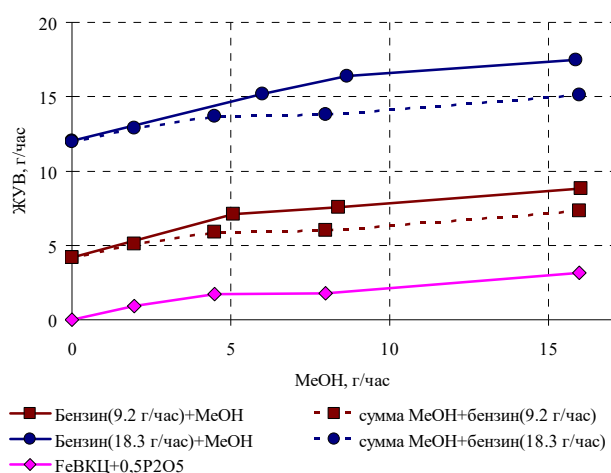


Рис. 7. Расчетный и экспериментальный выход ЖУВ в зависимости от подачи метанола

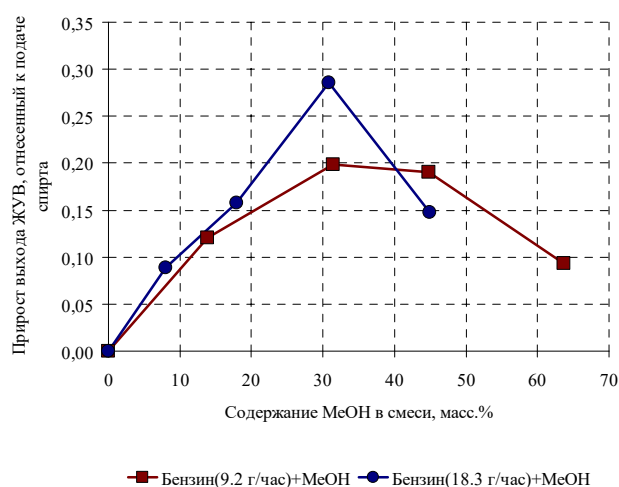


Рис. 8. Зависимость прироста выхода ЖУВ от содержания метанола в исходной смеси

Чтобы установить какие фракции углеводородов изменились в результате совместной конверсии метанола и прямогонного бензина, из полученных данных состава жидких углеводородов были последовательно вычтены вклады конверсии чистого бензина и чистого метанола, с учетом их содержания в

исходной смеси, подаваемой в реактор. Оказалось, что происходит уменьшение выхода ароматических соединений, но увеличивается количество циклических и ациклических насыщенных углеводородов.

Сопоставление составов жидких углеводородов, полученных из различного сырья (таблица 6), показало, что во всех случаях конверсии метанола, н-парафинов и прямогонной бензиновой фракции основными продуктами являются изопарафины и ароматические соединения. Однако при совмещенном процессе конверсии метанола и прямогонного бензина происходит снижение выхода ароматических соединений и увеличение количества циклических и ациклических насыщенных углеводородов. В целом, выход жидкой фракции на модифицированном катализаторе FeVKЦ + 0,5 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> увеличивается на ≈ 30–40 %.

Таблица 6

Состав и выход ЖУВ полученных из метанола и различных углеводородов

Компонент	Исходное сырье				
	метанол		парафины	бензин	бензин +метанол
	GaZSM-5	FeVKЦ +0,5 % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	FeVKЦ +0,5 % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	FeVKЦ +0,5 % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	FeVKЦ +0,5 % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Выход углеводородов, % (от теоретического)	55,1	31,5	27,3-48,7	38,0	74,0
Парафины, масс. %	18,6	37,2	39,0	37,3	42,8
Олефины, масс. %	9,9	25,2	0,0	16,0	15,9
Циклосоединения, масс. %	13,4	0,0	11,3	15,2	21,0
Ароматические соединения, масс. %	48,4	32,4	35,9	26,0	15,4
Смолы и поликонденсированные соединения, масс. %	0,6	0,0	13,8	2,9	2,8
Неидентифицированные, масс. %	9,2	5,2	0,0	2,5	2,1

По содержанию серы, олефиновых и ароматических углеводородов, полученные углеводороды соответствуют предъявляемым к автомобильным бензинам требованиям ГОСТ Р 51866-2002 (ЕН 228-2004).



## ВЫВОДЫ

1. Установлено, что каталитические системы, полученные на основе цеолитов с различными силикатными модулями ( $\text{Si}/\text{Al}=60, 220$ ) и модифицированные добавками Fe, Ga, Zr и  $\text{P}_2\text{O}_5$  являются активными и стабильными в процессе превращения метанола в газообразные ( $\text{C}_1\text{-C}_6$ , в основном  $\text{C}_3\text{-C}_4$ ) и жидкие ( $\text{C}_{6+}$ ) углеводороды.
2. Показано, что, независимо от силикатного модуля катализаторов и модифицирующих добавок, на всех катализаторах расходование спирта протекает практически с одной и той же скоростью с образованием жидких (парафины, циклопарафины и ароматические соединения) и газообразных (в основном фракций  $\text{C}_3\text{-C}_4$ ) продуктов.
3. Превращение метанола на всех катализаторах происходит по двум путям – (1) через стадию образования диметилового эфира с последующим его превращением в углеводороды, и (2) через стадию не идентифицированных высокоактивных промежуточных продуктов непосредственно из метанола.
4. Установлено, что расходование метанола сопровождается превращением образующихся линейных углеводородов в изо- или циклопарафины и ароматические углеводороды.
5. Показано, что на исследуемых катализаторах из линейных парафинов образуются циклопарафины и ароматические соединения и в отсутствие метанола.
6. Показано, что в случае совместного превращения метанола и прямогонного бензина на цеолитном катализаторе имеет место синергетический эффект, максимум которого проявляется при содержании метанола 25-35 масс. %.
7. Показано, что состав продуктов при совместном превращении метанола и прямогонного бензина отличается от того состава, который соответствует их индивидуальной переработке. В совмещенном процессе увеличивается соотношение алифатических к ароматическим углеводородам.
8. Установлено, что при совместном превращении метанола и прямогонного бензина дополнительно образуются изо- и циклоалканы, что значительно повышает моторные свойства исходного прямогонного бензина.

## ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Наренков Р.Ю., Кладова Д.Ю., Сапунов В.Н. Катализ модифицированными цеолитами процесса конверсии метанола в углеводороды // Химическая промышленность сегодня. 2014. №3. С. 11-19.
2. Наренков Р.Ю., Кладова Д.Ю., Сапунов В.Н. Превращения линейных углеводородов на цеолитном катализаторе // Химическая промышленность сегодня. 2014. №8. С. 18-24.
3. Куркина А.М., Горбунов А.В., Наренков Р.Ю., Витюк А.Д., Ханикян В.Л., Сапунов В.Н. Исследование конверсии биоэтанола на модифицированных алюмосиликатах // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXIII, №6 (99). РХТУ им. Д.И. Менделеева. Москва. 2009. С. 18-21.
4. Балдина М.Н., Наренков Р.Ю., Шибанова А.А., Ханикян В.Л., Сапунов В.Н. Изучение конверсии метанола на пентасиловых цеолитах // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXIII, №6 (99). РХТУ им. Д.И. Менделеева. Москва. 2009. С. 30-33.
5. Ключкова С.Ю., Ермолаева Н.Ю., Наренков Р.Ю., Ханикян В.Л., Сапунов В.Н. Исследование активности ряда цеолитных катализаторов в процессе получения пропилена из метанола // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXV, №5 (121). РХТУ им. Д.И. Менделеева. Москва. 2011. С. 37-42.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность сотрудникам Института химии нефти СО РАН за синтезированные образцы катализаторов, а также сопутствующее описание к ним.

Хромато-масс-спектрометрический анализ проводился на оборудовании ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева.