

На правах рукописи



ДОЛУДА ВАЛЕНТИН ЮРЬЕВИЧ

КАТАЛИЗАТОРЫ ТРАНСФОРМАЦИИ ДИМЕТИЛОВОГО
ЭФИРА/МЕТАНОЛА В ЖИДКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Специальность *02.00.15* – Кинетика и катализ

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени доктора химических наук

Москва
2019

Работа выполнена на кафедре биотехнологии и химии
и кафедре стандартизации, сертификации и управления качеством
федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего
образования «Тверской государственный технический университет»

Научный консультант: доктор химических наук, профессор
Сульман Эсфирь Михайловна,
заведующая кафедрой биотехнологии и химии
федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
«Тверской государственный технический университет»

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Максимов Антон Львович,
директор ФГБУН Институт нефтехимического синтеза
имени А. В. Топчиева Российской академии наук

доктор химических наук
Коган Виктор Миронович,
заведующий лабораторией катализа переходными
металлами и их соединениями
ФГБУН Институт органической химии
имени Н. Д. Зелинского Российской академии наук

доктор химических наук, доцент
Красных Евгений Леонидович,
заведующий кафедрой «Технология органического и
нефтехимического синтеза» ФГБОУ ВО «Самарский
государственный технический университет»

Ведущая организация: федеральное государственное бюджетное учреждение
науки «Федеральный исследовательский центр
«Институт катализа имени Г. К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук».

Защита состоится « 27 » августа 2019 г. в ____ часов на заседании диссертационного
совета Д 212.204.02 при РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047 Москва, Миусская пл., д. 9)
в ауд. ____

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре
РХТУ им. Д.И. Менделеева и на сайте университета <https://diss.muctr.ru/author/1106/>.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.204.02



Староверов Д.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Одним из современных трендов мировой научной мысли является поиск альтернативных источников углеводородов. Несмотря на то, что разработка научных и технологических решений в этой области ведется уже несколько десятков лет, задача не потеряла своей актуальности. Более того, в последние годы интерес к исследованиям в данной сфере только усилился, так как в перспективе возможно истощение природных запасов нефти и газа. В основном, проводимые исследования находятся в энергетическом, экологическом и экономическом контексте, то есть, направлены на получение топлива из альтернативных источников или на утилизацию отходов органического происхождения. Получение углеводородов, которые могут быть сырьем для последующего химического синтеза, является не менее актуальной задачей, однако научных работ в данном направлении существенно меньше, чем в области энергетики. Актуальность представленного исследования заключается в том, что полученные результаты заполняют пробел, имеющийся в области знаний о катализаторах получения синтетических углеводородов из неископаемого сырья.

Основными методами получения синтетических углеводородов на сегодняшний день являются процесс Фишера-Тропша, то есть получение углеводородов из синтез-газа, и получение углеводородов путем трансформации диметилового эфира/метанола. Диметиловый эфир и метанол также могут быть получены из синтез-газа, что позволяет использовать для их синтеза неископаемое сырье или малоценные виды ископаемых топлив. При этом каталитическая трансформация диметилового эфира/метанола позволяет получать широкий спектр углеводородов, включая олефины, алифатические и ароматические углеводороды. Получение жидких углеводородов путем каталитической трансформации диметилового эфира представляет особый интерес в связи с возможностью использования синтезируемых углеводородов в качестве топлива, добавок, повышающих октановое число, а также в качестве товарной продукции в общем органическом синтезе, в синтезе полимеров и фармацевтических препаратов. При этом эффективность используемых катализаторов являются одним из основных факторов, обеспечивающих необходимые технико-экономические показатели этих процессов. Применяемые в процессе каталитической трансформации диметилового эфира в жидкие углеводороды в качестве катализаторов цеолиты обладают широким перечнем недостатков, среди которых необходимо отметить как их быструю дезактивацию, так и малую продуктивность по жидким углеводородам. В связи с чем, разработка новых и модификация существующих катализаторов с целью увеличения как сроков их службы, так и активности является важной научно задачей, имеющей как фундаментальное, так и прикладное значение. Детальное исследование синтеза катализаторов трансформации диметилового эфира/метанола в углеводороды, влияния модификации, структуры,

условий проведения реакции является актуальной задачей, которая решена в рамках данного диссертационного исследования.

Степень разработанности темы исследования. Синтез углеводородов путем трансформации диметилового эфира широко исследуется с 70-х годов прошлого столетия как российскими, так и зарубежными научными коллективами. При этом были достигнуты значительные успехи в оптимизации процесса трансформации диметилового эфира в углеводороды с целью преимущественного получения этилена, пропилена, а также жидких углеводородов. Так, компания «Mobil» в середине 80-х годов прошлого столетия осуществила первую попытку коммерциализации процесса получения жидких углеводородов путем трансформации диметилового эфира, однако технические проблемы, связанные с быстрой дезактивацией и низкой производительностью катализатора, не позволили выйти на требуемые экономические показатели производства. Это, вместе с энергетическим кризисом, стало причиной быстрого прекращения производства жидких углеводородов вышеуказанным методом. На сегодняшний день возобновился значительный интерес к промышленному внедрению технологии трансформации диметилового эфира/метанола в углеводороды. Так Jincheng Anthracite Mining Co. построила в 2015 году Китае установку газификации угля с получением синтез-газа, с последующей его переработкой в диметиловый эфир/метанол и трансформацией метанола в жидкие углеводороды. Пусковая мощность установки составила 100 000 тонн в год. Компания Exxon Mobil построила промышленную установку трансформации метанола в углеводороды в г. Медисин-Боу, штат Вайоминг (США) мощностью 15 000 баррелей в сутки.

В качестве основных теоретических вопросов синтеза углеводородов из диметилового эфира/метанола, широко изучаемых в настоящее время, можно выделить: получение новых более эффективных катализаторов, повышение удельной скорости образования углеводородов для уже используемых катализаторов, увеличение стабильности используемых каталитических систем, разработку методов восстановления активности катализаторов после их дезактивации. С практической точки зрения в настоящее время интересна разработка технологий получения более активных каталитических систем и технологических схем с высокой удельной производительностью и низкими капитальными затратами.

Цели и задачи. Целью диссертационного исследования является формирование научно-технического задела по созданию новых катализаторов и разработки методов модификации, существующих катализаторов технологии трансформации диметилового эфира/метанола в жидкие углеводороды.

Для достижения поставленной цели в диссертационном исследовании решались следующие задачи:

- анализ морфологических особенностей и каталитических свойств материалов, применяемых для трансформации диметилового эфира/метанола в углеводороды;
- выявление структурных особенностей существующих каталитических систем, положительно влияющих на увеличение выхода жидких углеводородов и увеличение стабильности используемых каталитических систем;
- определение технологических особенностей процесса трансформации диметилового эфира/метанола в углеводороды, способствующих повышению выхода жидких углеводородов;
- анализ технологических схем и реакторов, применяемых в процессе трансформации диметилового эфира/метанола в углеводороды, с целью определения возможности их оптимизации и увеличения выхода жидких углеводородов;
- термодинамический анализ реакции каталитической трансформации диметилового эфира/ метанола в жидкие углеводороды;
- проведение модификации промышленных образцов цеолитов с целью увеличения их активности и стабильности в процессе получения жидких углеводородов;
- разработка методов синтеза микро-мезопористых цеолитов с улучшенной стабильностью и каталитическими свойствами;
- скрининг каталитической активности модифицированных и синтезированных цеолитов с целью определения материалов, обладающих наибольшей активностью и стабильностью;
- исследование условий проведения процесса трансформации диметилового эфира/метанола в углеводороды для наиболее активных каталитических систем;
- определение влияния модификации цеолитов металлами, а также изменением структуры пор цеолитов на процесс трансформации метанола в жидкие углеводороды;
- составление математической модели трансформации диметилового эфира/метанола в углеводороды;
- математическое моделирование реактора трансформации диметилового эфира/метанола в углеводороды с целью выявления особенностей его функционирования, увеличения выхода жидких углеводородов и уменьшения скорости дезактивации используемого цеолита;
- разработка теоретических подходов к синтезу активных и стабильных систем получения жидких углеводородов путем каталитической трансформации диметилового эфира/метанола в углеводороды;
- сравнение технологических схем и их технико-экономических показателей с целью выявления их функциональных особенностей и определения возможностей увеличения удельной производительности;

- апробация наиболее активных катализаторов на пилотной установке каталитической трансформации диметилового эфира/метанола в жидкие углеводороды.

Научная новизна. Проведено фундаментальное комплексное исследование, направленное на создание каталитических систем для процесса трансформации диметилового эфира/метанола в жидкие углеводороды. В рамках диссертационного исследования получены новые данные о составе равновесных фаз в процессе каталитической трансформации диметилового эфира/ метанола в углеводороды, о способах синтеза и модификации цеолитов. Определены особенности влияния кислотности и структуры пор цеолита на выход жидких углеводородов. Разработаны теоретические положения по созданию каталитических систем для процесса трансформации диметилового эфира/метанола в углеводороды с заданной структурой. Получены новые данные о влиянии условий (давления, температуры, времени контакта, концентрации диметилового эфира) на процесс трансформации диметилового эфира/метанола. Впервые проведено моделирование процесса трансформации диметилового эфира в жидкие углеводороды с применением модели Элея-Риделя. В процессе моделирования получены новые данные, позволяющие оптимизировать каталитический реактор. Показано, что выравнивание температурного поля каталитического реактора уменьшает дезактивацию цеолита в процессе трансформации диметилового эфира и увеличивает выход жидких углеводородов. В ходе технико-экономического анализа возможных технологических схем получены данные, позволяющие определить перспективные направления оптимизации работы опытных и промышленных установок трансформации диметилового эфира/метанола в жидкие углеводороды. С использованием полученных в результате исследования экспериментальных и теоретических данных была создана пилотная установка для трансформации диметилового эфира в жидкие углеводороды с пластинчатым изотермическим реактором. Экспериментальные исследования, теоретические расчеты и проведенные испытания на пилотной установке дали возможность определить технико-экономические показатели процесса трансформации диметилового эфира в углеводороды для наиболее активного катализатора.

Теоретическая и практическая значимость работы. В процессе выполнения диссертационного исследования были получены новые данные о составе равновесных фаз в процессе каталитической трансформации диметилового эфира/метанола в углеводороды, кинетические зависимости, актуализирующие теоретические закономерности процесса трансформации диметилового эфира в углеводороды. Теоретически и практически обосновано влияние структурных характеристик цеолита (длина пор, диаметр пор, соотношение микропор и мезопор) на скорость каталитического процесса и состав образующихся продуктов. На основании механизма

Элея-Риделя предложена математическая модель трансформации диметилового эфира в углеводороды, адекватно описывающая кинетические закономерности образования углеводородов и открывающая новые особенности механизма образования углеводородов в процессе реакции. Определены новые аспекты влияния кислотности и пористости цеолитов на процесс образования углеводородов. Установлены закономерности процесса дезактивации цеолита, позволяющие сформулировать теоретические подходы к уменьшению скорости дезактивации цеолитов. Проведенные физико-химические исследования, включающие исследования катализаторов методами низкотемпературной адсорбции азота, хемосорбции аммиака, рентгенфотозлектронной спектроскопии, ИК-спектроскопии, исследования тонкой структуры в спектрах рентгеновского поглощения, позволили получить новые данные о структуре активных центров цеолита и их изменении в процессе реакции.

Практическая значимость заключается в формировании научно-технического задела по созданию высокоэффективных катализаторов для получения жидких углеводородов путем трансформации диметилового эфира или метанола. По итогам реализации диссертационного исследования также была решена важная народнохозяйственная задача по созданию катализаторов синтеза жидких углеводородов. Проведена серия опытно-промышленных испытаний процесса трансформации диметилового эфира/метанола в углеводороды на базе Тверского государственного технического университета, Института микротехники (Майнц, Германия). Определены технико-экономические и технологические показатели эффективности возможного производства по получению жидких углеводородов методом каталитической трансформации с использованием разработанных катализаторов. Реализация указанного процесса в промышленном масштабе позволит получать как высококачественное топливо, так и отдельные компоненты, ценные в общем органическом синтезе, синтезе полимеров и фармацевтических субстанций.

Диссертационное исследование проводилось при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 17-08-00568 и 15-08-00522) и 7-й Рамочной программы Европейского союза (проект BIOGO-for-Production "Catalytic Partial Oxidation of Bio Gas and Reforming of Pyrolysis Oil (Bio Oil) for an Autothermal Synthesis Gas Production and Conversion into Fuels").

Методология и методы исследования. В ходе выполнения диссертационного исследования широко использовались современные физико-химические методы анализа, включая исследования методами низкотемпературной адсорбции азота, хемосорбции аммиака, рентгенфотозлектронной спектроскопии, ИК-спектроскопии, электронной микроскопии, исследования тонкой структуры в спектрах рентгеновского поглощения. Определение состава получаемых углеводородов проводилось в соответствии с ГОСТ Р

52714-2007 с применением газовой хроматографии и хроматомасс-спектрологии. Тестирование катализаторов в процессе трансформации диметилового эфира в углеводороды осуществлялось на специально разработанном стенде, позволяющем варьировать условия протекания процесса. Математическое моделирование кинетических закономерностей процесса трансформации диметилового эфира в углеводороды и реактора трансформации диметилового эфира в углеводороды проводилось с использованием программного обеспечения MathCad и COMSOL. Составление технико-экономического обоснования процесса проводилось в соответствии с рекомендациями организации объединенных наций по промышленному развитию United Nations Industrial Development Organization (UNIDO).

Положения, выносимые на защиту. На защиту диссертации выносятся следующие положения:

- результаты термодинамических расчетов равновесного состава реакционной массы;
- способ модификации и синтеза катализаторов трансформации диметилового эфира в жидкие углеводороды;
- теоретическое и практическое обоснование структуры цеолита, способствующей повышению активности и стабильности цеолита в процессе каталитической трансформации диметилового эфира/метанола в углеводороды;
- условия проведения процесса трансформации диметилового эфира/метанола в углеводороды, обеспечивающие максимальный выход продуктов реакции;
- математическая модель процесса трансформации диметилового эфира/метанола в углеводороды;
- результаты моделирования реактора трансформации диметилового эфира в углеводороды;
- научные основы технологии каталитической трансформации диметилового эфира в жидкие углеводороды;

Степень достоверности и апробация результатов. Для обеспечения достоверности результатов экспериментов диссертационные исследования выполнялись с использованием поверенного лабораторного и технологического оборудования с установленными значениями погрешностей. Каждый эксперимент воспроизводился как минимум три раза. Планирование проведения экспериментов и определение их ошибок производились в соответствии с основными положениями теории планирования экспериментов.

Основные положения диссертационной работы были доложены на следующих конференциях и конгрессах: 26 конференция общества органических и каталитических реакций, 26-th ORCS (США, 2016), 16-ая мультидисциплинарная конференция SGEM 2016 (Болгария, 2016), XXII международная конференция по химическим реакторам,

CHEMREACTOR-22 (Великобритания, 2016), II Российский конгресс по катализу (Россия, 2017 г.), 253-ая встреча американского химического общества (США, 2017), 8-й международный симпозиум ЮПАК “Макро и супрамолекулярные структуры и материалы”, МАМ-17 (Россия, 2017), 13-й Европейский конгресс по катализу, 13-th EUROPACAT (Италия, 2017), 10-й международный конгресс по химической технологии, WCSE 10 (Испания, 2017), 4-й международный симпозиум по химической технологии трансформации, сохранения и получения энергии, ChemEner2018 (Германия, 2018), 23-й международный конгресс химической технологии, CHISA 2018, (Чехия, 2018), 21-ая конференция по интеграции, моделированию и оптимизации химико-технологических процессов для энергосбережения и уменьшения загрязнения окружающей среды PRES 2018, (Чехия 2018).

Полученные данные и сделанные выводы широко обсуждались в ходе выполнения отчетов и отчетных конференций при выполнении проекта Европейского Союза BIOGO-for-Production "Catalytic Partial Oxidation of Bio Gas and Reforming of Pyrolysis Oil (Bio Oil) for an Autothermal Synthesis Gas Production and Conversion in to Fuels" (grant 604296).

Публикации. Основное содержание работы изложено в 34 публикациях и патентах (из них 19 – в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК для публикации результатов диссертаций). Полученные данные, предложенные кинетические модели и технологические решения легли в основу изобретений "Способ получения гетерогенного катализатора синтеза углеводородов из метанола" и "Катализатор термokatалитической переработки тяжелого и остаточного углеводородного сырья ", которые были защищены охраняемыми документами РФ.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, семи глав, выводов, списка литературы и приложений. Текст изложен на 529 страницах, включает 298 рисунков и 166 таблицы. Список литературы содержит 471 наименование.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, изложены цель, научная новизна и практическая значимость проведенных исследований.

В первой главе "Обзор литературных источников" определено современное состояние предмета диссертационного исследования. Наиболее часто в качестве катализаторов трансформации диметилового эфира в углеводороды используются цеолиты и цеотипы различной структуры и строения, активность которых, в основном, определяется количеством кислотных центров, их типом, силой, а также структурой пор, а именно, соотношением микро-, мезо- и макропор. Использование цеолитов и цеотипов с мелкими микропорами с характеристическими диаметрами пор около 4.5 Å и

восьмиатомными структурными кольцами (шабазит, эрионит, цеолит-Т, ZK-5, ZSM-34, цеолит А, SAPO-17, SAPO-18, SAPO-34, SAPO-35, SAPO-44) способствует преимущественному образованию газообразных углеводородов с числом углеродных атомов от одного до четырех, включая олефины и парафины, что является прямым следствием ситового эффекта цеолитов. При этом более крупные углеводороды, образующиеся внутри пор, остаются в них не имея возможности диффундировать в поток реагентов и продуктов реакции, следствием чего является быстрое накопление полиароматических соединений в порах цеолита, их закупоривание и потеря активности. Использование среднепористых цеолитов с характеристическим размером пор около 5-6 Å и десятиатомными структурообразующими кольцами цеолита (ZSM-5, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-48) способствует значительному снижению диффузионных торможений, в результате чего образующиеся более крупные углеводороды, преимущественно ароматического строения, имеют возможность покинуть активную поверхность цеолита. Следствием этого является накопление большого количества жидких углеводородов, в состав которых преимущественно входят ароматические соединения различного строения, а также разветвленные парафины и олефины. Кроме того, в результате облегчения диффузии крупных органических соединений, образующихся в процессе реакции каталитической трансформации диметилового эфира в углеводороды, значительно замедляется скорость дезактивации среднепористых цеолитов. Крупнопористые цеолиты и цеотипы (Н-У, Н-beta, морденит, SAPO-5), характеризуются диаметром пор 6-7 Å. Столь крупные поры позволяют крайне легко покидать реакционные ячейки цеолита полупродуктам реакции, вследствие чего основными продуктами трансформации диметилового эфира/метанола в углеводороды становятся газообразные олефины и парафины с числом углеродных атомов от одного до четырех. При этом крупнопористые цеолиты характеризуются минимальными скоростями дезактивации. Таким образом, использование среднепористых цеолитов является наиболее рациональным для получения жидких углеводородов в связи с их большей активностью и приемлемой стабильностью. Количество кислотных центров цеолита и их сила определяют как скорость образования углеводородов, так и скорость дезактивации цеолита. Как следствие, определение оптимального соотношения Si/Al и количества активных центров является первостепенной задачей повышения эффективности процесса трансформации диметилового эфира/метанола в углеводороды.

Одним из возможных путей повышения активности и стабильности цеолитов в реакции трансформации диметилового эфира/метанола в углеводороды является модификация активных центров цеолита различными металлами, однако результаты модификации имеют крайне неоднозначный характер. Зачастую наблюдается как уменьшение активности цеолита вследствие адсорбции металлов на поверхности

активных центров, так и изменение селективности процесса по основным продуктам реакции. Кроме того, необходимо отметить положительное влияние модификация цеолитов ионами металлов на стабильность каталитической системы вследствие уменьшения процесса образования углеродных отложений на поверхности цеолита.

В качестве еще одного способа увеличения активности и стабильности цеолитов в процессе трансформации диметилового эфира или метанола в углеводороды рассматривается создание мезо- или макропористой структуры цеолитов как постсинтетическими методами, так и непосредственно в процессе синтеза цеолитов с получением иерархической микро-, мезо-, макропористой структуры цеолитов. Это позволяет существенно уменьшить диффузионные торможения продуктов реакции и исходных соединений в порах цеолита, а тем самым увеличить скорость образования углеводородов и понизить скорость дезактивации цеолита.

Повышение продуктивности используемых каталитических систем и увеличение выхода целевых продуктов невозможно без проведения математического моделирования протекающих в процессе трансформации диметилового эфира/метанол в углеводороды процессов. Большая часть представленных в литературе моделей имеет достаточно упрощенный характер и учитывает только суммарное образование газообразных и жидких углеводородов, что затрудняет использование подобных математических моделей с целью оптимизации выхода определенных целевых продуктов реакции. Более полные математические модели, включающие индивидуальные компоненты и продукты протекающих реакций, характеризуются значительно большей точностью, однако требуют значительно большего времени проведения вычислений. В связи с этим, требуется разработка модели, индивидуально учитывающей наиболее ценные компоненты реакционной среды. При этом, остальные углеводороды могут быть учтены отдельными укрупненными группами.

Во второй главе "Методы, методики и материалы" приведены основные методы и методики проводимых исследований, включая методики синтеза и модификации катализаторов, методики проведения каталитической трансформации диметилового эфира/метанола в углеводороды, методики физико-химических исследований и т.д. В этой же главе приведены рассчитанные значения максимальных ошибок экспериментов, а также список и основные характеристики используемых материалов.

Третья глава "Термодинамические характеристики процесса трансформации диметилового эфира/метанола в углеводороды" содержит результаты расчетов констант равновесия и равновесного состава углеводородов при различных температурах (Рисунок 1). При температуре выше 370°C заметно существенное увеличение содержания парафинов, полиметилбензолов и олефинов в составе реакционной среды. Максимальное количество фракции содержащей бензол, толуол, ксилолы наблюдается в области

температуры 350-370°C. В результате чего можно считать вышеуказанную область температур оптимальной для достижения максимального выхода жидких углеводородов, состоящих, в основном, из вышеуказанных соединений.

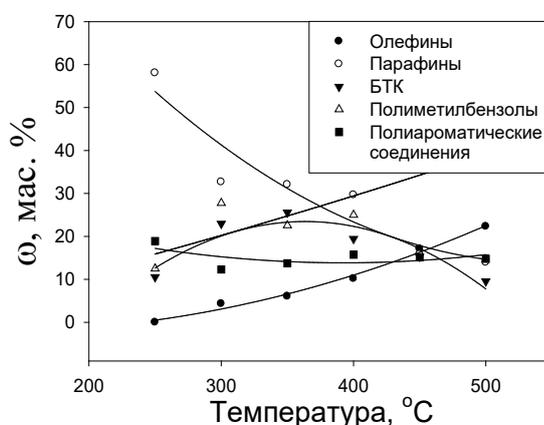


Рисунок 1 Состав углеводородов реакционной массы процесса трансформации диметилового эфира в углеводороды в условиях равновесия (P=101325 Па)

Четвертая глава "Каталитическая трансформация диметилового эфира/метанола в углеводороды" включает результаты синтеза и исследования каталитической активности промышленных образцов цеолитов до и после модификации, а также лабораторных образцов цеолитов в реакции трансформации диметилового эфира в углеводороды. Для определения реферативных значений активности цеолитов в процессе трансформации диметилового эфира в углеводороды были использованы коммерческие образцы цеолитов: 1) ЦВН, Нижегородские сорбенты (Россия), Si/Al=70, 2) ЦВМ, Нижегородские сорбенты (Россия), Si/Al=90, 3) ZSM-5, Acros (Switzerland), Si/Al=400-570, 4) ZSM-5, HKS Corp. Hong Kong (Китай), Si/Al=90, 5) ZSM-5, CBV-2314, Zeolyst international (USA), Si/Al=23, 6) ZSM-5, CBV-8014, Zeolyst international (USA), Si/Al=80, которые обладали физико-химическими характеристиками, приведенными в таблице 1.

Все образцы характеризуются высокой микропористостью 145-303 м²/г, а также наличием некоторого количества мезопор 47-105 м²/г, соотношение Si/Al варьируется в широких пределах от 23 до 400, что также выражается в существенно разном количестве активных центров, которое меняется от 0.05 до 1.24 ммоль/г. По данным исследований катализаторов методом хемосорбции аммиака все цеолиты характеризуются наличием двух основных типов активных центров – слабого (с характеристической температурой около 301°C) и сильного (с характеристической температурой около 560°C).

Таблица 1 – Физико-химические характеристики образцов катализаторов

Наименование образца	Площадь поверхности, м ² /г		Si/Al ^б	Количество активных центров ^в , ммоль/г	
	микропоры	мезопоры		t=310°C	t=560°C
ZSM-5-ЦВН	248	71	72	0.47	0.34
ZSM-5-ЦВМ	288	48	92	0.72	0.52
ZSM-5-Acros	269	105	400	0.04	0.01
ZSM-5-НКС	303	55	90	0.84	0.4
ZSM-5-CBV2314-Zeolyst	145	47	23	0.26	0.12
ZSM-5-CBV8014-Zeolyst	295	88	80	0.14	0.07

^а- площадь поверхности, рассчитанная по кривым адсорбции азота в соответствии с моделью t-графика; ^б- мольное соотношение Si/Al(определено по данным РФЭС); ^в- количество активных центров (определено по данным хемосорбции аммиака).

Максимальная достигнутая скорость трансформации диметилового эфира составила 0.06 кг(ДМЭ)/(кг(Кат)×ч) для образца ZSM-5-НКС (рисунок 2), характеризующегося наличием наибольшего количества слабых кислотных центров, при этом образец характеризовался небольшим количеством мезопор 55 м²/г. Образец ZSM-5-Acros, обладающий наименьшим количеством слабых кислотных центров, ожидаемо показал минимальную активность трансформации диметилового эфира в углеводороды – 0.01 кг(ДМЭ)/(кг(Кат)×ч), при этом площадь мезопор в этом образце составляла порядка 105 м²/г.

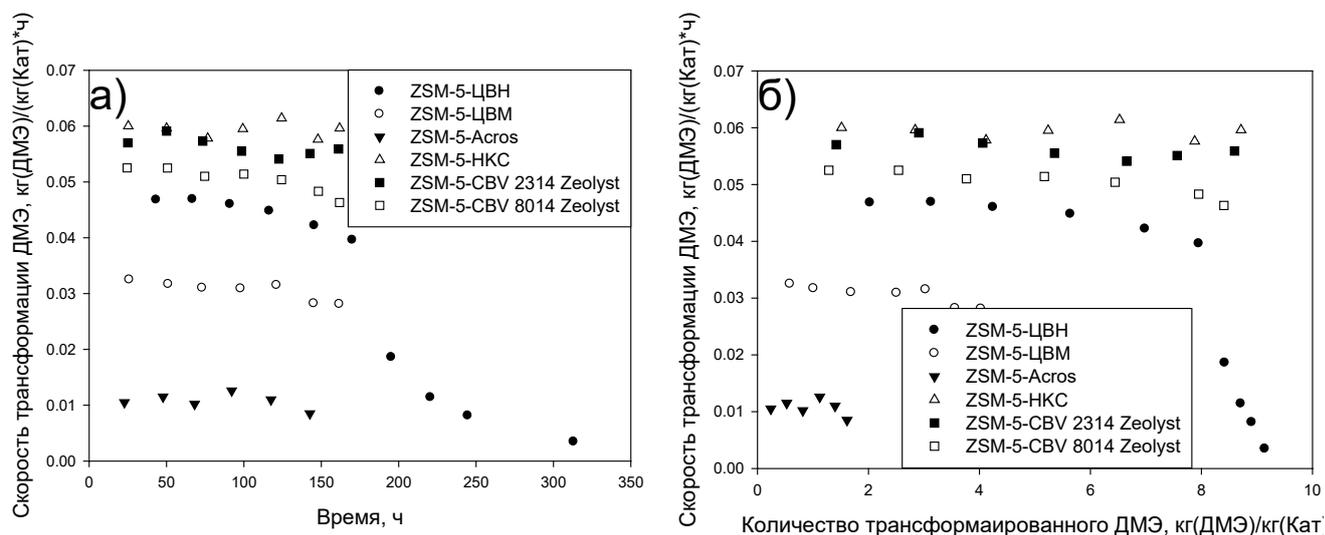


Рисунок 2– Зависимость скорости трансформации ДМЭ от: а) времени, б) удельного количества конвертированного ДМЭ при тестировании различных образцов цеолита H-ZSM-5 (t=350°C, W(ДМЭ)=0.16 кг(ДМЭ)/(кг(Кат)×ч))

Отношение количества слабых кислотных центров наиболее и наименее активных образцов цеолитов составляет порядка двадцати раз, при этом наблюдаемая разница в

скоростях трансформации диметилового эфира для этих образцов составляет не более шести раз, что может быть объяснено значительным вкладом внутридиффузионных торможений для образцов с небольшим количеством мезопор. Селективность процесса по жидким углеводородам для исследуемых образцов составляет 35-40% (рисунок 3) в начальный период реакции. В процессе реакции наблюдается уменьшение селективности накопления жидких углеводородов практически до нуля при конвертировании более 8 кг(ДМЭ)/кг(Кат), при этом скорость трансформации диметилового эфира в углеводороды уменьшается только на 5-15% (рисунок 3), а селективность процесса смещается в сторону образования газообразных углеводородов.

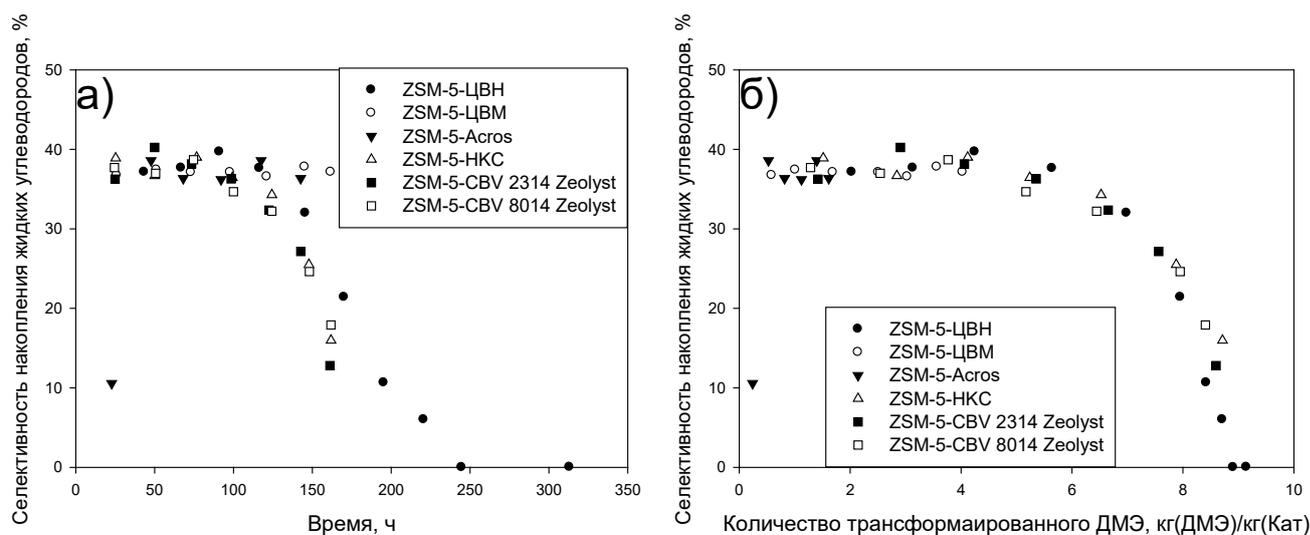


Рисунок 3– Зависимость селективности накопления жидких углеводородов от: а) времени, б) удельного количества конвертированного ДМЭ при тестировании различных образцов цеолита H-ZSM-5 ($t=350^{\circ}\text{C}$, $W(\text{ДМЭ})=0.16 \text{ кг(ДМЭ)/(кг(Кат)} \times \text{ч})$)

Состав образующихся углеводородов достаточно традиционен (таблица 2) и представлен олефинами (этилен, пропилен, бутилен, пентен и пр.), парафинами нормального и разветвленного строения с числом углеродных атомов от 1 до 11 и ароматическими углеводородами (бензол, толуол, этилбензол, ксилолы, полиметилбензолы, нафталин, метилнафталин). При этом пропан, пропилен, бутан и полиметилбензолы с числом углеродных атомов от 9 до 11 составляют более 50 масс. % от общего количества всех углеводородов. Общее количество образующихся парафинов составило 45-60 масс. % от общего количества синтезированных углеводородов, количество образовавшихся олефинов составило 10-20 масс. %, а различные ароматические соединения составляют от 20 до 60 масс. %. Жидкая органическая фаза состоит из 1-7 масс. % парафинов, 1-2 масс. % олефинов и 90-95 масс. % различных ароматических соединений. При этом состав жидкой органической фазы не постоянен и варьируется в зависимости от количества трансформированного диметилового эфира в процессе реакции. Для определения скорости дезактивации катализаторов были

проведены эксперименты с длительностью проведения реакции в 300 часов (рисунок 4). Необходимо выделить два основных этапа дезактивации катализатора.

Таблица 2 – Состав углеводородов, образовавшихся в процессе трансформации диметилового эфира в углеводороды на цеолитах H-ZSM-5, выпущенных различными производителями ($W(\text{ДМЭ})=0.16 \text{ кг(ДМЭ)}/(\text{кг(Кат)} \times \text{ч})$, $t=350^\circ\text{C}$).

Наименование	ЦВН	ЦВМ	Acros	НКС	CBV2314	CBV8014
Метан, масс. %	1.8	1.5	1.4	1.4	1.7	1.7
Этан, масс. %	1.9	1.9	1.5	1.4	1.3	0.6
Этилен, масс. %	0.1	0.1	0.2	0.3	0.2	0.3
Пропан, масс. %	32.2	40.8	12.0	34.2	37.1	15.7
Пропилен, масс. %	13.6	8.3	13.4	14.0	13.4	13.2
Бутан, масс. %	9.2	11.1	16.7	8.5	6.4	19.6
Бутилен, масс. %	1.2	1.2	1.4	0.5	0.1	9.2
Пентан, масс. %	1.8	1.5	15.0	1.2	1.4	1.8
Пентен, масс. %	0.1	0.1	0.1	0.1	1.9	0.4
C_6^+ алифатические углеводороды, масс. %	5.5	1.9	6.7	7.3	2.1	6.4
Бензол, масс. %	0.1	0.8	0.1	0.6	0.7	0.1
Толуол, масс. %	2.4	3.6	1.6	6.1	6.1	2
Этилбензол, масс. %	0.7	0.2	0.5	0.7	0.6	0.7
Ксилолы, масс. %	9.4	3.7	6.4	9.4	9.6	8.6
C_9 ароматические углеводороды, масс. %	11.1	5.3	12.6	7.2	5.2	5.3
C_{10} ароматические углеводороды, масс. %	7.1	12.6	8.6	4.5	8.7	14.5
C_{11}^+ ароматические углеводороды, масс. %	1.8	6.4	1.4	2.5	3.5	1.6

Первый (стационарный этап дезактивации) наблюдается при количестве трансформированного диметилового эфира до 8-12 $\text{кг}(\text{CH}_3\text{OCH}_3)/\text{кг}(\text{Кат})$, при этом происходит равномерное плавное уменьшение активности катализатора, что можно связать с постепенным заполнением пор углеродом, а размеры пор обеспечивают диффузию исходных веществ и продуктов реакции к активным центрам. Скорость дезактивации катализатора в первой фазе варьируется в диапазоне 0.0005-0.001 $\text{кг}(\text{CH}_3\text{OCH}_3)/(\text{кг}(\text{Кат)} \times \text{ч})$. Второй (экспоненциальный этап дезактивации катализатора) наблюдается при количестве трансформированного диметилового эфира от 8 до 12 $\text{кг}(\text{CH}_3\text{OCH}_3)/\text{кг}(\text{Кат})$ и характеризуется резким уменьшением скорости трансформации диметилового эфира с 0.05-0.06 $\text{кг}(\text{CH}_3\text{OCH}_3)/(\text{кг}(\text{Кат)} \times \text{ч})$ до 0.005-0.012 $\text{кг}(\text{CH}_3\text{OCH}_3)/(\text{кг}(\text{Кат)} \times \text{ч})$, что может быть объяснено практически полной блокировкой пор цеолита образовавшимися отложениями углерода. При этом полная дезактивация катализатора достигается при накоплении 8-10 масс. % углерода на поверхности цеолита.

Скорость дезактивации катализатора во второй фазе варьируется в диапазоне 0.02-0.04 кг(CH₃OCH₃)/(кг(Кат)×ч).

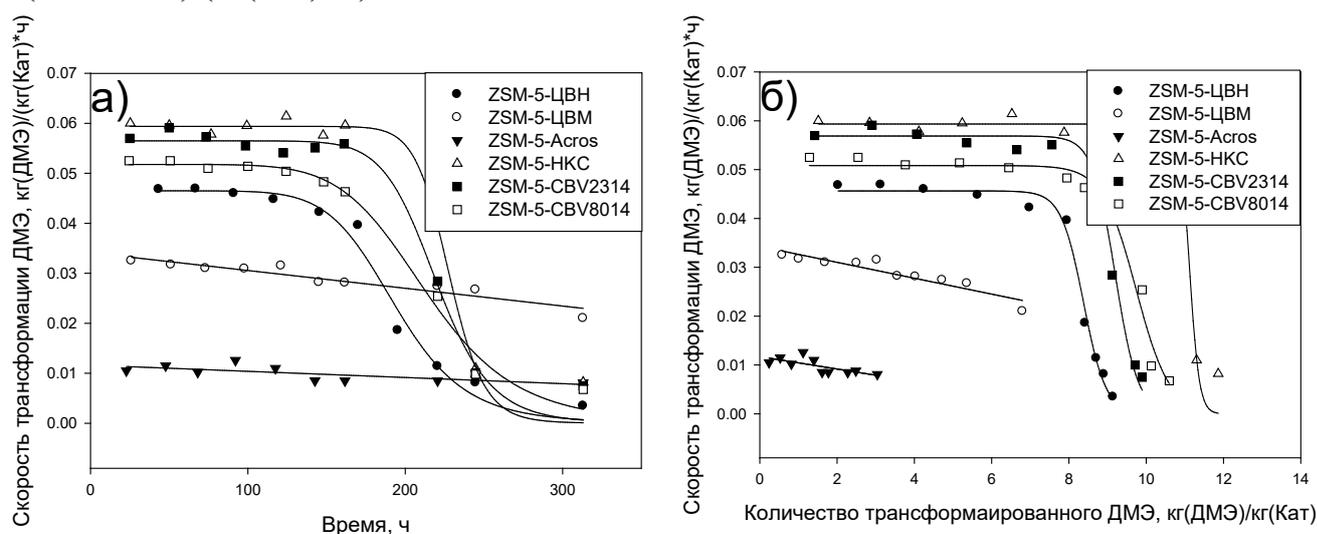


Рисунок 4– Зависимость скорости трансформации диметилового эфира: от а) времени, б) удельного количества конвертированного ДМЭ при тестировании различных коммерческих образцов цеолита H-ZSM-5 ($t=350^{\circ}\text{C}$, $W(\text{ДМЭ})=0.16$ кг(ДМЭ)/(кг(Кат)×ч))

После проведения процесса трансформации метанола в углеводороды для всех образцов цеолитов характерна практически полная закупорка микропор, при этом мезопоры остаются практически не блокированными (таблица 3).

Таблица 3 – Физико-химические характеристики образцов катализаторов после проведения процесса трансформации метанола в углеводороды

Наименование образца	Площадь поверхности, м ² /г		Si/Al ^б	Количество активных центров ^в , ммоль/г	
	микропоры	мезопоры		$t=310^{\circ}\text{C}$	$t=560^{\circ}\text{C}$
ZSM-5-ЦВН	25	34	95	0.24	0.21
ZSM-5-ЦВМ	8	12	104	0.28	0.75
ZSM-5-Acros	12	24	450	0.039	0.009
ZSM-5-HKC	16	44	115	0.24	0.41
ZSM-5-CBV2314-Zeolyst	12	38	124	0.14	0.1
ZSM-5-CBV8014-Zeolyst	10	34	95	0.12	0.04

^а- площадь поверхности, рассчитанная по кривым адсорбции азота в соответствии с моделью t-графика; ^б - мольное соотношение Si/Al(определено по данным РФЭС); ^в – количество активных центров (определено по данным хемосорбции аммиака).

Соотношение Si/Al увеличивается на 10-30%, а также наблюдается практически двукратное уменьшения количества доступных активных центров в цеолите. Таким

образом, основной причиной дезактивации цеолита является блокировка микропор образующимся в процессе трансформации диметилового эфира в углеводороды углеродным остатком, а также dealюминирование цеолита, способствующее общему уменьшению числа активных центров.

Для увеличения скорости образования углеводородов была проведена модификация цеолитов различными способами, включая щелочную модификацию, модификацию кислотами, модификацию металлами (Co, Ni, Fe, Ce) и модификацию при совместном воздействии нескольких модифицирующих агентов, кроме того были синтезированы микро-мезопористые образцы цеолита (таблица 4).

Таблица 4 – Физико-химические и каталитические свойства модифицированных катализаторов

Наименование образца	Площадь поверхности, м ² /г		Количество активных центров, ммоль/г		Скорость трансформации ДМЭ, кг(ДМЭ)/(кг(Кат)×ч)	Селективность образования жидких углеводородов/ксилолов, %
	Микро-поры	Мезо-поры	t=310°C	t=560°C		
1	2	3	4	5	6	7
ZSM-5 исходный	303	55	0.84	0.4	0.06	38/6
Щелочная модификация						
ZSM5-NaOH-0.01M	300	56	0.83	0.40	0.065	35/8
ZSM-5-NaOH-0.05M	275	59	0.76	0.36	0.08	32/10
ZSM-5-NaOH-0.1M	261	67	0.72	0.34	0.086	30/12
ZSM-5-NaOH-0.2M	251	87	0.70	0.33	0.09	28/10
ZSM-5-NaOH-0.6M	244	113	0.68	0.32	0.04	27/8
ZSM-5-NaOH-1.1M	200	50	0.55	0.26	0.02	25/8
Щелочная модификация под воздействием УЗВ						
ZSM-5-NaOH-0.1M-Узв 5 мин	213	85	0.65	0.30	0.09	30/14
ZSM-5-NaOH-0.1M-Узв 10 мин	187	105	0.51	0.28	0.11	28/16
ZSM-5-NaOH-0.1M-Узв 30 мин	168	126	0.50	0.24	0.14	26/18
ZSM-5-NaOH-0.1M-Узв 60 мин	154	148	0.48	0.22	0.15	20/15
Кислотная модификация						
ZSM-5-CH ₃ COOH-0.07M	290	56	0.80	0.36	0.05	24/7
ZSM-5-CH ₃ COOH-0.3M	283	53	0.79	0.34	0.08	22/9
ZSM-5-CH ₃ COOH-0.7M	279	54	0.76	0.30	0.09	20/8
ZSM-5-CH ₃ COOH-3.3M	273	58	0.46	0.21	0.09	18/7
ZSM-5-(COOH) ₂ -0.07M	284	56	0.76	0.32	0.07	25/7

Продолжение таблицы 4

1	2	3	4	5	6	7
ZSM-5-(COOH) ₂ -0.3M	275	53	0.61	0.28	0.08	24/8
ZSM-5-(COOH) ₂ -0.7M	261	54	0.54	0.25	0.09	23/6
ZSM-5-(COOH) ₂ -3.3M	254	58	0.41	0.18	0.05	22/4
ZSM-5-HCl-0.07M	280	50	0.72	0.30	0.07	25/13
ZSM-5-HCl -0.3M	271	48	0.52	0.25	0.08	20/8
ZSM-5-HCl -0.7M	255	42	0.42	0.21	0.11	15/5
ZSM-5-HCl -3.3M	240	35	0.35	0.12	0.018	15/4
ZSM-5-HF-0.01M	265	67	0.86	0.42	0.07	35/12
ZSM-5-HF-0.05M	250	79	0.79	0.31	0.12	32/16
ZSM-5-HF-0.1M	240	84	0.65	0.28	0.13	30/14
ZSM-5-HF-0.5M	234	95	0.72	0.25	0.14	25/11
Модификация металлами						
ZSM-5-Co-0.002 масс. %	291	61	0.76	0.32	0.10	30/15
ZSM-5-Co-0.005 масс. %	272	66	0.64	0.28	0.09	32/18
ZSM-5-Co-0.012 масс. %	263	62	0.51	0.24	0.09	35/24
ZSM-5-Co-0.029 масс. %	251	64	0.48	0.18	0.08	30/14
ZSM-5-Ni-0.002 масс. %	300	33	0.76	0.34	0.07	28/11
ZSM-5-Ni-0.004 масс. %	259	68	0.71	0.31	0.08	25/10
ZSM-5-Ni-0.011 масс. %	212	72	0.54	0.26	0.06	25/9
ZSM-5-Ni-0.024 масс. %	156	70	0.35	0.14	0.06	25/10
ZSM-5-Fe-0.004 масс. %	280	75	0.72	0.36	0.06	30/13
ZSM-5- Fe-0.007 масс. %	276	69	0.61	0.32	0.08	36/26
ZSM-5- Fe-0.017 масс. %	266	106	0.58	0.30	0.07	42/29
ZSM-5- Fe-0.032 масс. %	245	73	0.51	0.28	0.05	44/31
ZSM-5- Fe-0.081 масс. %	216	70	0.45	0.25	0.04	31/13
ZSM-5- Fe-0.24 масс. %	190	45	0.48	0.24	0.03	24/8
ZSM-5-Ce-0.003 масс. %	221	110	0.81	0.36	0.11	25/10
ZSM-5- Ce-0.006 масс. %	260	67	0.75	0.32	0.09	22/6

Продолжение таблицы 4

1	2	3	4	5	6	7
ZSM-5- Ce-0.015 масс. %	260	58	0.51	0.3	0.08	20/4
ZSM-5- Ce-0.027 масс. %	275	60	0.42	0.24	0.07	18/4
ZSM-5-Fe/Ni- 0.002/0.004 масс. %	219	75	0.81	0.36	0.07	32/12
ZSM-5-Fe/Ni- 0.009/0.012 масс. %	196	73	0.72	0.24	0.06	28/14
ZSM-5-Fe/Ni-- 0.015/0.021 масс. %	197	60	0.61	0.18	0.05	25/9
Лабораторно синтезированный образец микро микро-мезопористого цеолита H-ZSM-5, модифицированного наночастицами никеля и оксида железа						
Fe ₃ O ₄ -ZSM-5-N2 кальцинированный- Ni	134	216	0.95	0.36	0.17	45/32

В случае щелочной модификации цеолита как под воздействием, так и без воздействия ультразвука наблюдается образование дополнительного количества мезопор, способствующих снижению диффузионных торможений, что существенно облегчает отвод продуктов реакции, что приводит к повышению скорости трансформации диметилового эфира до 0.11-0.15 кг(ДМЭ)/(кг(Кат)×ч), однако при этом селективность процесса по жидким углеводородам уменьшается до 25-30%.

Модификация цеолита H-ZSM-5 различными кислотами, включая уксусную, щавелевую и соляную, приводит к вымыванию алюминия с поверхности цеолита, что в свою очередь приводит к некоторому уменьшению количества кислотных центров и уменьшению скорости трансформации диметилового эфира до 0.02-0.05 кг(ДМЭ)/(кг(Кат)×ч), селективность по жидким углеводородам при этом составляет 20-25%. Однако модификация цеолита раствором плавиковой кислоты приводит к образованию мезопор, при этом также наблюдается увеличение скорости трансформации диметилового эфира до 0.13-0.15 кг(ДМЭ)/(кг(Кат)×ч), что является следствием уменьшения диффузионных торможений.

Модификация цеолита металлами (Co, Ni, Fe, Ce) приводит к некоторому уменьшению числа кислотных центров вследствие адсорбции металлов на их поверхности, при этом происходит снижение скорости трансформации диметилового эфира до 0.07-0.08 кг(ДМЭ)/(кг(Кат)×ч), однако наблюдается рост селективности процесса по жидким углеводородам до 50-52%. Кроме того, модификация цеолита Ni и Fe способствует уменьшению скорости дезактивации цеолита вследствие меньшего количества образующихся тяжелых ароматических соединений.

Для исследования совместного влияния мезопор и модификации металлами были синтезированы лабораторные микро-мезопористые образцы цеолитов,

модифицированные никелем и железом. Для наиболее активного образца (таблица 4) наблюдалось увеличение скорости трансформации диметилового эфира в углеводороды до $0.17 \text{ кг(ДМЭ)/(кг(Кат)} \times \text{ч)}$, что является следствием большого количества кислотных центров, а также значительного количества мезопор, наличие которых облегчает диффузию продуктов реакции с поверхности активных центров. Наличие наночастиц никеля и железа в составе лабораторного образца катализатора также способствует практически двукратному уменьшению скорости дезактивации цеолита, а также ускоряет процесс его регенерации.

В пятой главе "Влияние условий проведения процесса на скорость трансформации диметилового эфира/метанола, построение математической модели процесса и разработка каталитической ячейки" приводятся результаты исследования влияния температуры, концентрации субстрата, удельной скорости подачи диметилового эфира, общего давления в системе на скорость трансформации диметилового эфира и распределения продуктов реакции. На основании полученных данных была создана математическая модель процесса по типу Элея-Риделя, позволившая определить выход основных продуктов реакции, а также выполнить расчет каталитической ячейки трансформации диметилового эфира в углеводороды.

Увеличение температуры проведения процесса (рисунок 5) с 250 до 350°C способствует линейному увеличению скорости трансформации диметилового эфира с 0.01 до $0.065 \text{ кг(ДМЭ)/(кг(Кат)} \times \text{ч)}$ и линейному увеличению скорости образования жидких углеводородов с 0 до $0.011 \text{ кг(Угл.)/(кг(Кат)} \times \text{ч)}$.

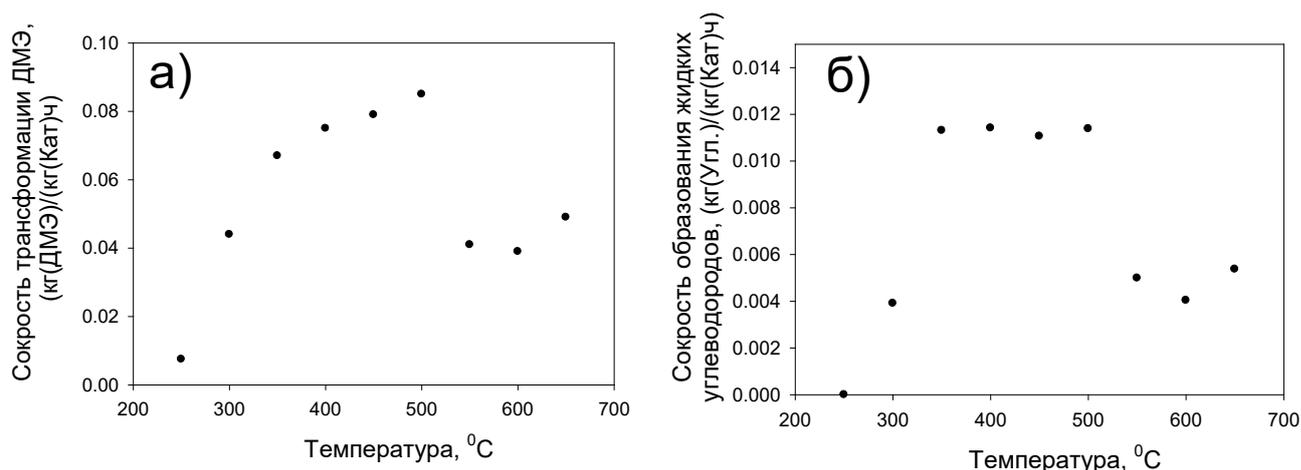


Рисунок 5– Зависимость скорости: а) трансформации диметилового эфира, б) образования жидких углеводородов при различной температуре ($W_{\text{подачи}}=0.16 \text{ кг(ДМЭ)/(кг(Кат)} \times \text{ч)}$, $p_{\text{общ}}=1 \text{ атм}$)

Дальнейшее увеличение температуры до 500°C приводит к замедлению роста скорости трансформации диметилового эфира в углеводороды, а при 500°C достигается

максимальная скорость трансформации диметилового эфира в углеводороды, которая составляет $0.09 \text{ кг(ДМЭ)/(кг(Кат)} \times \text{ч)}$, при этом скорость образования жидких углеводородов практически не изменяется и составляет $0.011 \text{ кг(Угл.)/(кг(Кат)} \times \text{ч)}$, что является следствием диффузионных торможений. Дальнейшее увеличение температуры до 650°C приводит к существенному уменьшению скорости трансформации диметилового эфира в углеводороды и значительному уменьшению скорости накопления жидких углеводородов, что является следствием значительного вклада реакций крекинга жидких углеводородов. Таким образом, температуру 350°C можно считать оптимальной для получения жидких углеводородов при трансформации диметилового эфира в углеводороды как с позиции получения максимального количества жидких углеводородов, так и с позиции минимизации температуры проведения каталитического процесса.

Увеличение удельной скорости подачи диметилового эфира с 0.06 до $0.16 \text{ кг(ДМЭ)/(кг(Кат)} \times \text{ч)}$ (рисунок 6) приводит к увеличению скорости трансформации диметилового эфира до $0.07 \text{ кг(ДМЭ)/(кг(Кат)} \times \text{ч)}$, при этом также происходит увеличение скорости образования жидких углеводородов с $0.002 \text{ кг(Угл.)/(кг(Кат)} \times \text{ч)}$ до $0.01 \text{ кг(Угл.)/(кг(Кат)} \times \text{ч)}$. Дальнейшее увеличение удельной скорости подачи диметилового эфира до $0.3 \text{ кг(ДМЭ)/(кг(Кат)} \times \text{ч)}$ не приводит к увеличению скорости трансформации диметилового эфира, однако наблюдается увеличение скорости образования жидких углеводородов до $0.016 \text{ кг(Угл.)/(кг(Кат)} \times \text{ч)}$.

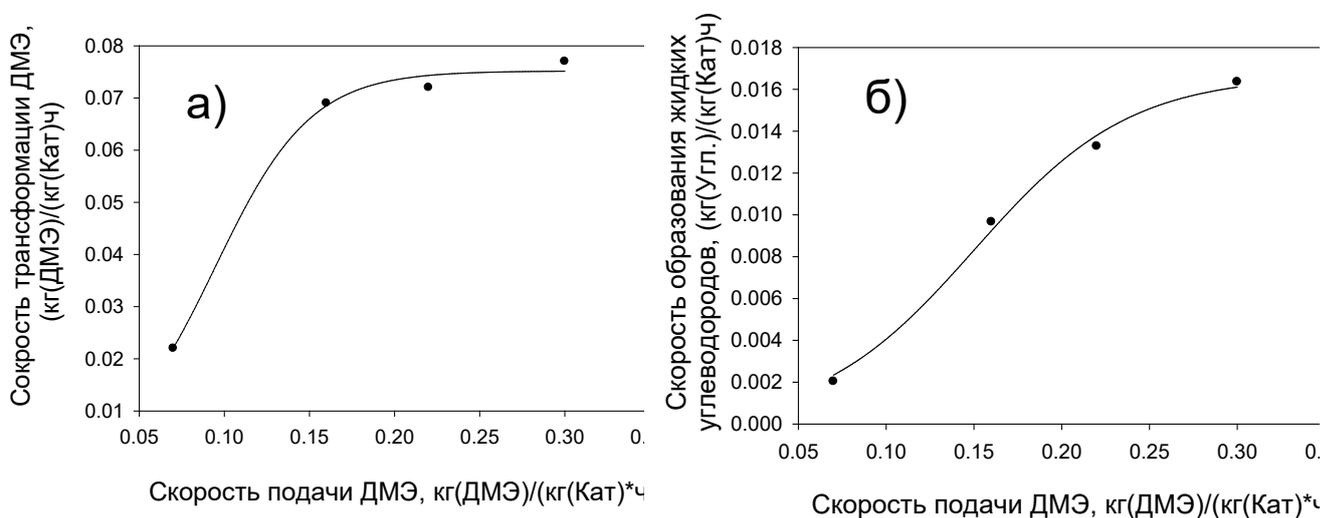


Рисунок 6– Зависимость скорости: а) трансформации диметилового эфира, б) образования жидких углеводородов при варьировании удельной скорости подачи диметилового эфира ($t=350^\circ\text{C}$, $p(\text{CH}_3\text{OCH}_3)=1 \text{ атм}$)

Парциальное давление реагирующих веществ оказывает определяющее влияние как на скорость трансформации диметилового эфира, так и на скорость образования жидких углеводородов (рисунок 7). При увеличении парциального давления диметилового эфира

в реакционной системе от атмосферного до 5 атм наблюдается увеличение скорости трансформации диметилового эфира с 0.06 до 0.12 кг(ДМЭ)/(кг(Кат)×ч), а при дальнейшем увеличении парциального давления до 21 атм наблюдается уменьшение скорости трансформации диметилового эфира. При этом скорость образования жидких углеводородов равномерно возрастает с 0.0005 до 0.012 кг(Угл.)/(кг(Кат) ×ч). Также увеличение парциального давления диметилового эфира с 1 атм до 21 атм приводит к значительному изменению состава образующихся углеводородов. Так, при увеличении парциального давления с 1 атм до 7 атм наблюдается увеличение содержания алифатических соединений в продуктах реакции с 1.6 мас. % до 19.2 мас. %, возможной причиной чего является ускорение процессов роста углеводородной цепи при увеличении давления. При дальнейшем увеличении давления до 21 атм происходит значительное увеличение содержания полиметилбензолов в составе продуктов реакции с 1-2 мас. % до 28-30 мас.%, что является результатом ускорения процессов метилирования образующихся ароматических соединений.

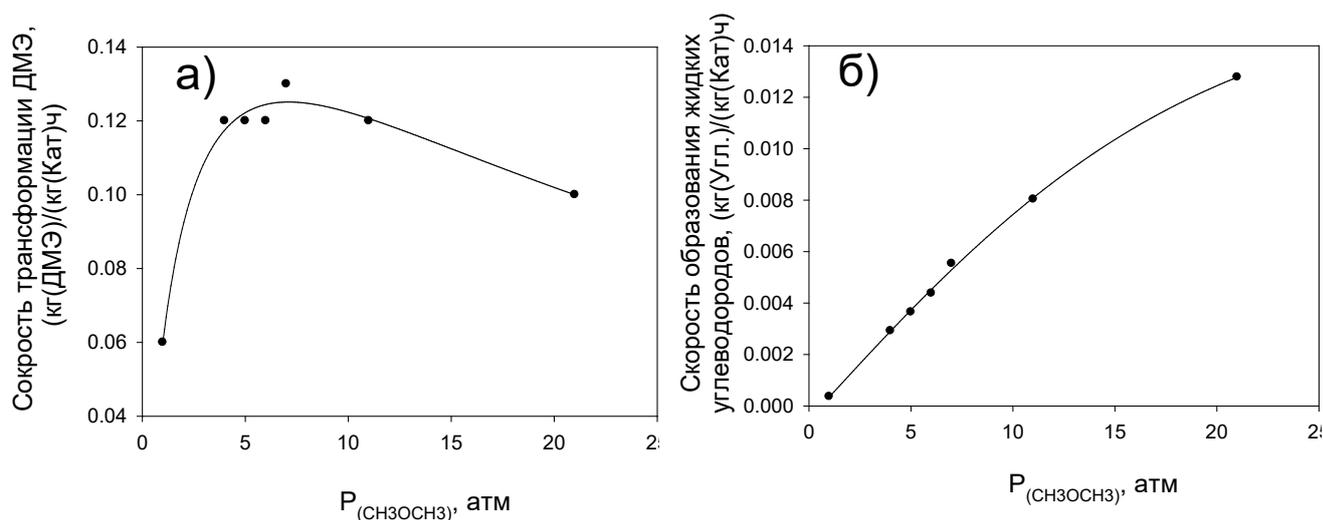


Рисунок 7 –Зависимость скорости: а) трансформации диметилового эфира, б) образования жидких углеводородов при варьировании парциального давления диметилового эфира в системе($t=350^\circ\text{C}$, $W_{\text{подачи}}=0.16\text{кг(ДМЭ)}/(\text{кг(Кат)} \cdot \text{ч})$)

Для определения оптимальной области протекания реакции трансформации диметилового эфира в углеводороды были построены зависимости скорости трансформации диметилового эфира и скорости накопления углеводородов от скорости подачи диметилового эфира и парциального давления (рисунок 8) диметилового эфира. При этом максимальная скорость образования углеводородов $0.12 \text{ кг(Угл.)}/(\text{кг(Кат)} \cdot \text{ч})$ наблюдается при давлении 1-2 атм и удельной скорости подачи углеводородов в $0.5-0.55 \text{ кг(ДМЭ)}/(\text{кг(Кат)} \cdot \text{ч})$.

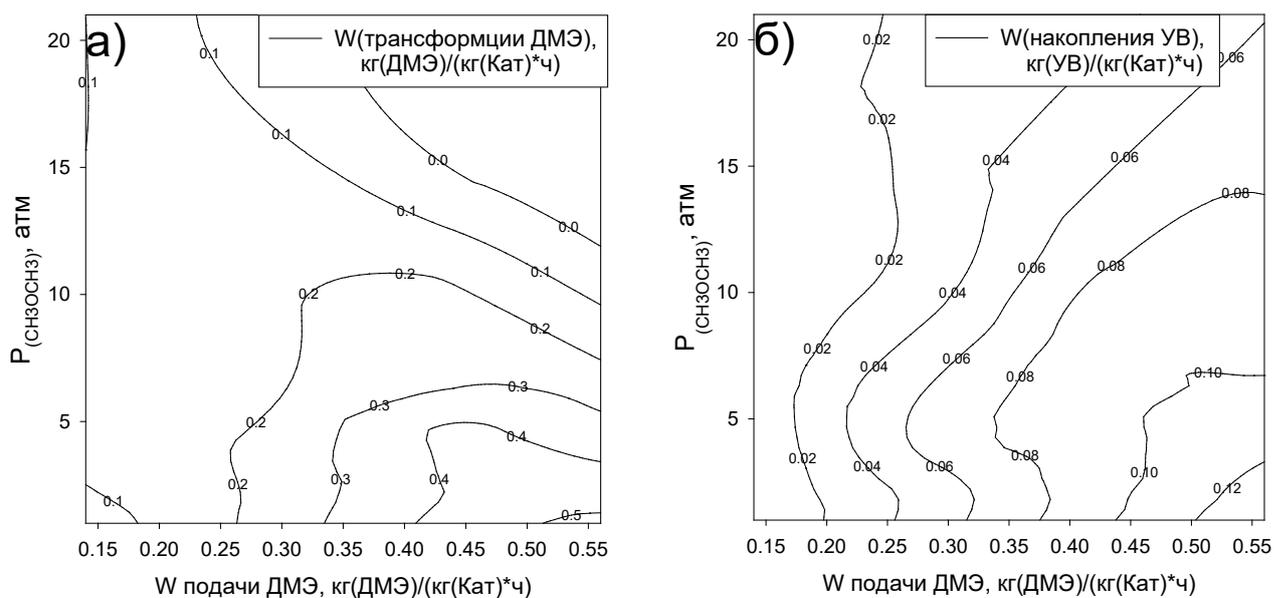


Рисунок 8 –Зависимость: а) скорости трансформации ДМЭ, б) скорости образования углеводородов от давления и скорости подачи диметилового эфира ($t=350^{\circ}\text{C}$, $W_{\text{подачи}}=0.14-0.56\text{кг(ДМЭ)/(кг(Кат)}\times\text{ч}$, $P_{\text{(CH}_3\text{OCH}_3)}=1-21\text{атм}$))

Для проведения математического моделирования каталитического превращения диметилового эфира в углеводороды было использовано несколько моделей, в том числе была использована наиболее простая и часто применяемая модель проф. Чена и Реагана, а также модель «углеводородного пула». Также для оптимизации выхода целевых продуктов и моделирования температурных полей каталитической пластины химического реактора и для учета тепловых эффектов химических превращений была использована более сложная модель Элея-Риделя, включающая адсорбцию реагента на поверхности активных центров цеолита, атаку образовавшегося комплекса реагент-активный центр новой молекулой реагента с последующей диффузией продуктов реакции с поверхности катализатора. Протекающие при этом поверхностные реакции можно подразделить на следующие типы: а) образование первичных олефинов из диметилового эфира и метанола, б) образование олефинов конденсацией первичных олефинов, в) образование ароматических соединений из олефинов, г) метилирование ароматических углеводородов, д) гидрирование олефинов. Для проведения моделирования была разработана схема реакций с участием диметилового эфира, метанола, основных и промежуточных продуктов реакции (рисунок 9).

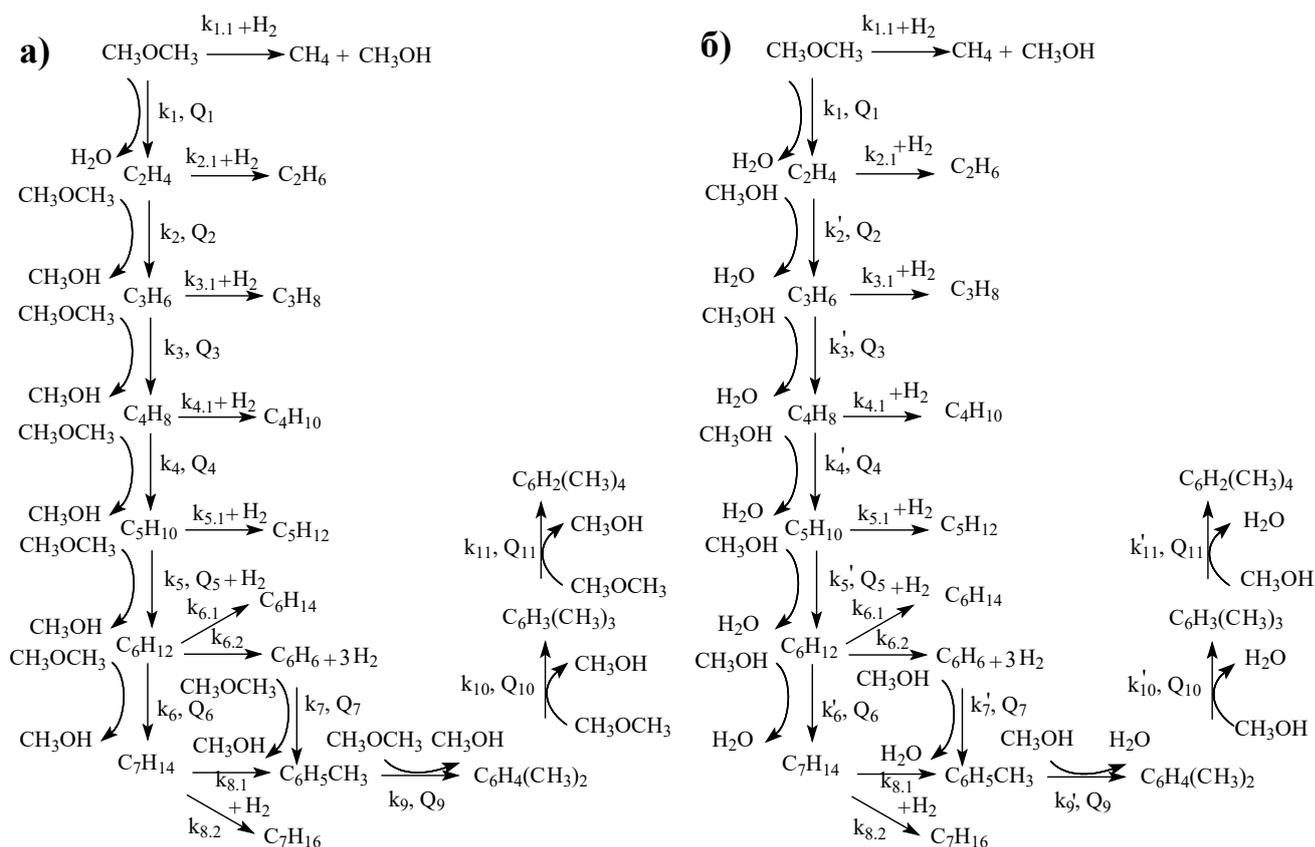


Рисунок 9– Схема превращения образования углеводородов в процессе трансформации диметилового эфира в углеводороды: а) из диметилового эфира и б) метанола, где k – константа скорости соответствующей реакции, Q –константа адсорбции соответствующего соединения на поверхности активного центра.

Схема превращений исходных соединений и продуктов реакции включает основные превращения олефинов, парафинов и ароматических соединений, но с целью оптимизации времени расчета из расчетов были исключены реакции изомеризации, не влияющие на выход жидких углеводородов. Образование ароматических углеводородов происходит в результате серии последовательных реакций образующихся олефинов и диметилового эфира/метанола. Парафины (метан, этан, пропан, бутан, пентан и гексан) преимущественно образуются в результате гидрирования олефинов на поверхности активных центров катализатора. Для определения констант реакций были использованы системы дифференциальных уравнений. Решение систем дифференциальных уравнений производилось методом Левенберга-Марквардта в системе Math-Lab по экспериментальным данным, полученным для соответствующих углеводородов в процессе трансформации диметилового эфира в углеводороды в следующих условиях: $t=350-500^\circ\text{C}$, $W_{\text{подачи}}(\text{ДМЭ})=0.07, 0.14, 0.28, 0.42, 0.56, 0.7\text{кг}(\text{ДМЭ})/(\text{кг}(\text{Кат})\times\text{ч})$, $P_{\text{общ}}=4-20\text{атм}$. Было принято во внимание формирование продуктов реакции как из диметилового

эфира, так и из метилового спирта. Рассчитанные константы модели приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Полученные значения математических параметров модели

№	Константа	Размерность	Значение	σ	Fr	$E_{\text{акт}}$, кДж/моль	σ
1	2	3	4	5	7	8	9
2	k_1	τ^{-1}	362.7	18.32	120.4	49.6	2.42
3	$k_{1.1}$	τ^{-1}	5.1	0.28	59.84	42.1	2.84
4	Q_1	τ^{-1}	0.29	0.032	142.84	3.6	0.27
5	k_2	τ^{-1}	22456.4	1129.36	184.89	61.4	3.26
6	k_2'	τ^{-1}	13597.9	742.4	142.76	59.7	2.92
7	$k_{2.1}$	τ^{-1}	2415.7	114.9	124.7	62.2	3.18
8	Q_2	τ^{-1}	0.14	0.016	127.32	4.8	0.26
9	k_3	τ^{-1}	1274.29	59.35	120.4	49.3	2.6
10	k_3'	τ^{-1}	1139.7	51.9	187.3	31.9	1.72
11	$k_{3.1}$	τ^{-1}	262.7	10.24	95.36	25.3	1.52
12	Q_3	τ^{-1}	1.26	0.15	52.19	4.20	0.26
13	k_4	τ^{-1}	32416	196.22	62.17	55.9	3.12
14	k_4'	τ^{-1}	20946.38	1157.3	79.16	60.14	3.26
15	$k_{4.1}$	τ^{-1}	472.9	27.62	92.49	32.15	1.24
16	Q_4	τ^{-1}	0.54	0.04	93.62	1.88	0.05
17	k_5	τ^{-1}	12.9	0.62	53.12	22.7	1.19
18	k_5'	τ^{-1}	1749.62	96.3	63.91	38.14	1.29
19	$k_{5.1}$	τ^{-1}	8874.15	426.19	92.48	44.36	2.15
20	$k_{5.2}$	τ^{-1}	2056.92	126.35	79.19	48.46	2.72
20	Q_5	τ^{-1}	5.26	0.14	134.95	3.95	0.21
21	k_6	τ^{-1}	12.45	0.47	89.41	26.72	1.25
22	k_6'	τ^{-1}	78.24	3.12	30.18	17.51	0.78
23	$k_{6.1}$	τ^{-1}	2879.15	136.27	44.15	52.1	2.71
24	$k_{6.2}$	τ^{-1}	3945.24	201.14	61.19	38.95	1.96
25	Q_6	τ^{-1}	55.73	0.2865	51.59	5.20	0.26
26	k_7	τ^{-1}	5.83	0.32	58.72	21.14	1.26
27	k_7'	τ^{-1}	88.14	4.29	60.15	19.26	0.75
28	Q_7	τ^{-1}	2.98	0.14	37.48	1.75	0.12
29	$k_{8.1}$	τ^{-1}	42.3	2.12	38.15	16.45	0.85
30	$k_{8.2}$	τ^{-1}	19.26	0.38	52.12	24.18	1.42
31	Q_8	τ^{-1}	3.48	0.32	60.19	3.85	0.29
32	k_9	τ^{-1}	736.85	36.54	78.95	47.15	2.48
33	k_9'	τ^{-1}	759.24	35.16	72.14	35.78	1.24
34	Q_9	τ^{-1}	3.96	0.14	86.34	3.78	0.17
35	k_{10}	τ^{-1}	1424.36	75.26	94.57	60.58	3.49
36	k_{10}'	τ^{-1}	241.95	15.78	39.42	55.3	2.72
37	Q_{10}	τ^{-1}	4.34	0.25	27.15	4.24	0.26
38	k_{11}	τ^{-1}	1249.15	62.37	27.15	63.17	3.26
39	k_{11}'	τ^{-1}	2387.34	124.35	40.62	31.27	1.86
40	Q_{11}	τ^{-1}	0.24	0.12	41.75	5.2	0.24

Полученные в процессе математического моделирования константы скорости и адсорбции продуктов реакции позволили произвести моделирование пластинчатого реактора трансформации диметилового эфира в углеводороды. Для проведения моделирования была выбрана ячеистая модель реактора Липидуса, учитывающая радиальный массоперенос, реализованная в пакете программ Comsolmultiphysics.

Шестая глава "Теоретические основы синтеза катализаторов трансформации диметилового эфира/метанола в углеводороды" посвящена определению основных структурных характеристик катализатора, определяющий преимущественный выход того или иного продукта. Длина микропор цеолита оказывает решающее влияние как на диффузию реагирующих соединений и, как следствие, определяет преимущественное формирование продуктов каталитической трансформации диметилового эфира/метанола в углеводороды. Химическое взаимодействие в одномерных каналах цеолита тип H-ZSM-5 может осуществляться в условиях Кнудсеновской диффузии, где доминируют столкновения между молекулами и стенками, газовой диффузией, где доминируют бимолекулярные столкновения, и конфигурационной диффузии реагентов, когда молекулы и стенки канала находятся в постоянном контакте. Граница между режимами диффузии в одномерном канале цеолита определяется вероятностью бимолекулярного столкновения как доли всех столкновений. Когда несколько молекул движутся и сталкиваются в канале, молекула может столкнуться как со стенкой, так и с другой молекулой. С увеличением молекулярной плотности в канале вероятность столкновений молекул со стенками, уменьшается, а вероятность бимолекулярных столкновений, увеличивается. Для определения количества числа соударений в объёме канала цеолита возможно воспользоваться формулой 1.

$$C_{MM} = Z_{MM} V_c = \frac{\rho_n \pi d_m^2}{\sqrt{2}} \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} \frac{\pi d_k^2 L_k}{4} \quad (1)$$

Где ρ_n – концентрация молекул в единице объема, молекул/м³,

\bar{u} – средняя скорость молекул, м/с,

d_m – кинетический диаметр молекулы, м

m – масса молекулы, кг

k – постоянная Больцмана, 1.38×10^{-23} Дж/К

T – температура, К

d_k – диаметр канала цеолита, м

L_k – длина канала цеолита, м

Для определения общего числа соударений молекул об стенку канала цеолита воспользуемся формулой 2.

$$C_{MC} = Z_{MC} A_{\Pi} = \frac{\rho_n}{4} \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} \pi d_{\text{поры}} L_{\text{поры}} \quad (2)$$

Где Z_{MC} - скорость соударений молекул со стенкой,

A_n - площадь поверхности поры,

ρ_n – концентрация молекул в единице объема, молекул/м³,

$d_{\text{поры}}$ – диаметр поры, м,

$L_{\text{поры}}$ – длина поры, м

Для определения числа соударений молекул с активными центрами, расположенными на стенках канала цеолита можно воспользоваться формулой 3.

$$C_{\text{мср}} = Z_{\text{мст}} A_n \gamma = \frac{\rho_n}{4} \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} \pi d_{\text{поры}} L_{\text{поры}} \quad (3)$$

Где $Z_{\text{м-ст}}$ - скорость соударений молекул со стенкой,

A_n - площадь поверхности поры,

ρ_n – концентрация молекул в единице объема, молекул/м³,

$d_{\text{поры}}$ – диаметр поры, м,

$L_{\text{поры}}$ – длина поры, м

γ – доля поверхности цеолита занятая активными центрами

Соотношение числа соударений об стенку цеолита и межмолекулярных соударений может быть вычислено по формуле 4.

$$\frac{C_{\text{м-с}}}{C_{\text{м-м}}} = \frac{d_m}{3\sqrt{2}d_k\rho_v} \quad (4)$$

Где d_m – кинетический диаметр молекулы, м

d_k – кинетический диаметр поры, м,

ρ_v - молекулярная объемная плотность

А соотношение числа соударений молекул с активными центрами можно вычислить по формуле 5.

$$\frac{C_{\text{м-ац}}}{C_{\text{м-м}}} = \frac{\gamma d_m}{3\sqrt{2}d_k\rho_v} \quad (5)$$

Где d_m – кинетический диаметр молекулы, м

d_k – диаметр поры, м,

ρ_v - молекулярная объемная плотность заполнения канала,

γ – доля поверхности цеолита занятая активными центрами.

Таким образом, можно определить зависимость соотношения числа межмолекулярных столкновений и столкновений молекул с поверхностью поры и активными центрами (Рисунок 10). При значениях объемной молекулярной плотности до 0.05 преобладают соударения диметилового эфира со стенкой и с активными центрами, расположенными на поверхности цеолита. В то время как при превышении объемной молекулярной плотности более 15% наблюдается преимущественное межмолекулярное соударение реагирующих частиц. При этом в пристеночном молекулярном слое будет происходить преимущественное взаимодействие реагентов со стенкой цеолита. Что приводит к затруднению диффузии реагирующих молекул из пристеночных областей

поры цеолита, что в свою очередь способствует преимущественному образованию тяжелых полиметилбензолов и полиароматических соединений.

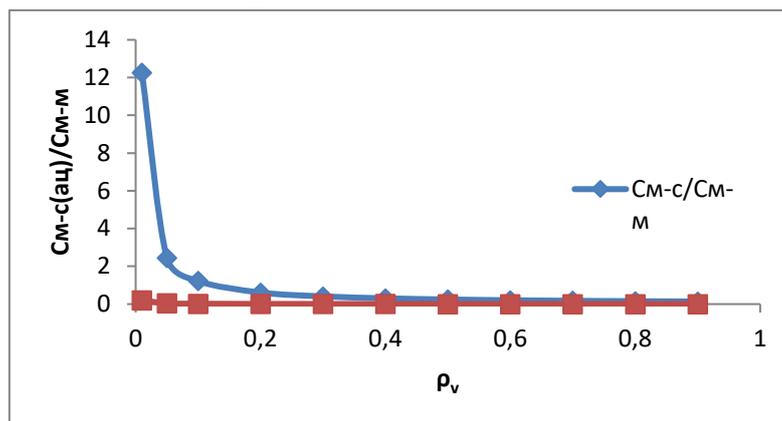


Рисунок 10 Соотношения количества столкновений молекула-молекула, молекула-стенка, молекула-активный центр для диметилового эфира

Напротив, снижение объемной молекулярной плотности заполнения пор до 0.05, приводит к значительному превышению числа соударений молекул со стенкой поры цеолита и с активными центрами, по сравнению с бимолекулярными столкновениями, что в свою очередь, способствует увеличению содержания легких олефинов в потоке. При этом, для преимущественного образования жидких углеводородов фракции бензол, толуол, этилбензол, ксилолы можно выделить переходную область молекулярного заполнения поры 0.05-0.2, что для цеолита H-ZSM-5 со средней концентрацией активных центров 1 ммоль/г соответствует области удельных расходов диметилового эфира 0.1-0.4 кг(ДМЭ)/(кг(Кат)×ч). Это хорошо коррелирует с найденными оптимальными значениями удельного расхода диметилового эфира в 0.32 кг(ДМЭ)/(кг(Кат)×ч).

Для оценки среднего свободного пробега молекулы до столкновения с активным центром в канале цеолита возможно использовать уравнение 6.

$$\lambda_{\text{акт}} = \frac{1}{\frac{(1-\rho_v)6\sqrt{2}\rho_v}{d_M} + \frac{8\rho_v}{\pi^2 \frac{1}{\gamma}(d_K-d_M)}} \quad (6)$$

Где γ – доля поверхности цеолита занятая активными центрами,

ρ_v - молекулярная объемная плотность заполнения канала,

d_K – диаметр канала, м

d_M – кинетический диаметр молекулы, м

Общая длина единичной поры, достаточной для, для образования соответствующей молекулы может быть рассчитана по формуле 7.

$$L_{\text{эфф}} = \frac{\lambda n}{\cos\beta \varphi_{\text{эфф}}} \quad (7)$$

Где λ – эффективный пробег молекулы до занятия активными центрами,

β - угол встречи с поверхностью,

n – число соударений необходимых для формирования молекулы, m
 $\varphi_{эфф}$ – коэффициент эффективности соударений, m

Из полученных результатов (Рисунок 11) видно, что для преимущественного образования фракции бензола, толуола, этилбензола, ксилолов при коэффициенте объемного молекулярного заполнения каналов 10-20% достаточно длинны канала поры 50-80 нм. Увеличение длины поры более 80 нм способствует образованию полиметилбензолов и полиароматических соединений.

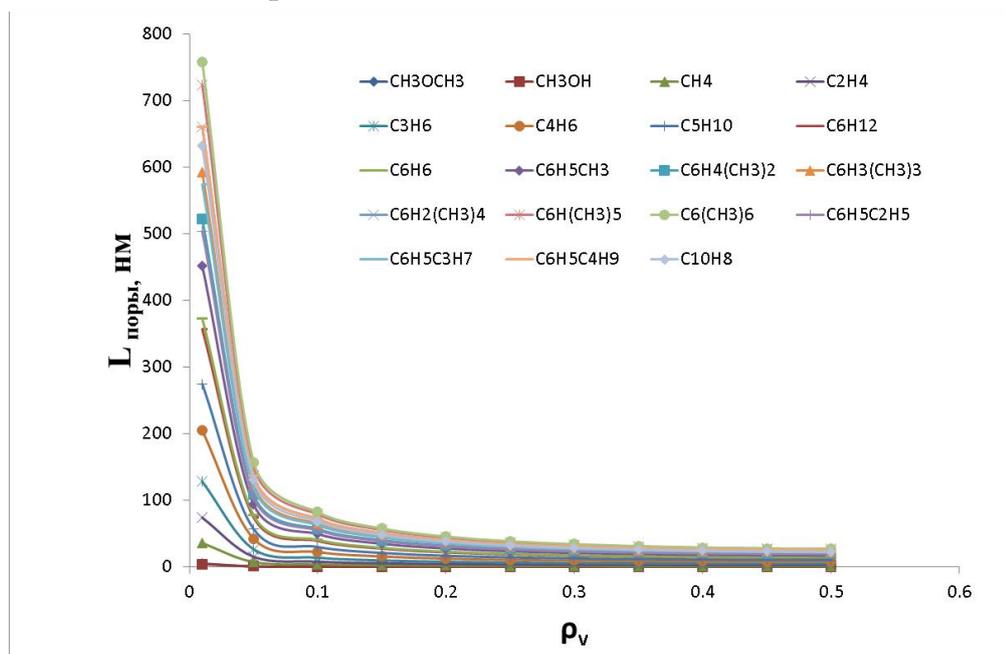


Рисунок 11. Эффективный диаметр поры цеолита H-ZSM-5 необходимых для образования соответствующих соединений

В седьмой главе "Научные основы технологии каталитической трансформации диметилового эфира/метанола в углеводороды" были рассмотрены основные варианты промышленной реализации процесса трансформации диметилового эфира в углеводороды и синтеза катализаторов для проведения вышеуказанного процесса. Приведены полученные технико-экономические показатели для наиболее активного образца синтезированного катализатора (таблице 6). Достигнутые эксплуатационные показатели соответствуют или превосходят запланированные показатели для разработанной установки и катализатора, что показывает возможность использования полученных результатов для разработки более крупных установок трансформации метанола в углеводороды и возможность применения разработанного катализатора в промышленности.

Таблица 6– Технические показатели катализатора Fe₃O₄-ZSM-5-Ni, достигнутые при тестировании на пилотной установки каталитической трансформации диметилового эфира в углеводороды

Наименование показателя	Ед. изм	Плановое значение	Достигнутое значение
Производительность по жидким углеводородам	кг/сутки	10	10.12
Время работы катализатора до регенерации	ч	350	375
Количество регенераций катализатора до потери 50% исходной активности	шт	7	12
Затраченное количество электроэнергии	кВт×ч/кг(Угл)	0.15	0.15

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- Разработаны принципы модификации промышленно выпускаемых цеолитов различными постсинтетическими методами – щелочная, кислотная модификации под воздействием и без воздействия ультразвука, модификация металлами и т.п., что позволяет изменять структуру пор цеолитов, количество кислотных центров и их силу с целью повышения выхода жидких углеводородов и уменьшения скорости дезактивации.
- Разработаны условия синтеза новых структурированных никель-железосодержащих цеолитов с целью увеличения количества мезо- и макропор для увеличения выхода жидких углеводородов и уменьшения скорости дезактивации.
- Установлены наиболее активные и стабильные образцы (образцы мезо-микропористого никель-железосодержащего цеолита), полученные как методом постсинтетической модификации промышленного цеолита гидроксидом натрия, так и при помощи гидротермального синтеза. Осуществлен скрининг каталитической активности синтезированных и модифицированных образцов цеолита.
- Показана корреляция каталитической активности синтезированных и модифицированных цеолитов с количеством Бренстедовских кислотных центров и площадью поверхности мезопор.
- С использованием различных физико-химических методов показаны основные причины дезактивации катализатора – обуглероживание поверхности вследствие адсорбции тяжелых ароматических углеводородов и отложения углерода в результате крекинга олефинов и деалюминирования кислотных центров цеолитов.
- Физико-химическими методами установлено положительное влияние мезо- и микропор в структуре цеолита на его активность и стабильность. Наиболее стабильные образцы характеризовались соотношением объемов микро- и мезопор как 60/40.

- Показано, что наличие наночастиц никеля и железа в мезопорах цеолита типа H-ZSM-5 способствует практически значительному уменьшению скорости дезактивации цеолита, а также ускоряет процесс его регенерации.
- Разработан метод восстановления активности отработанных цеолитов путем ступенчатого отжига цеолита в токе кислорода или воздуха, позволяющий возвращать до 85% от начальной активности.
- Для наиболее стабильного и активного образца модифицированного щелочью в поле ультразвуковых волн цеолита определено влияние условий проведения процесса (температуры в области 300-500°C, общего давления в системе от 0.1 до 50 атм, удельной скорости подачи метанола от 0.01ч⁻¹ до 10 ч⁻¹) на выход жидких углеводородов.
- Определена область оптимальных условий, обеспечивающих максимальную активность и стабильность цеолита. Максимальная скорость образования углеводородов 0.11-0.12 кг(Угл)/(кг(Кат)×ч) наблюдается при общем давлении в системе 1-2 атм, температуре 340-360°C и удельной скорости подачи диметилового эфира в 0.5-0.55 кг(ДМЭ)/(кг(Кат)×ч).
- Впервые проведено математическое моделирование процесса трансформации диметилового эфира в углеводороды с применением модели Эля-Риделя, позволившей определить как константы реакций, протекающих в процессе трансформации диметилового эфира в жидкие углеводороды, так и адсорбционные параметры.
- Проведенные теоретические расчеты показали что для преимущественного образования жидких углеводородов - фракции бензол, толуол, этилбензол, ксилолы необходимо проведение реакции в переходной области молекулярного заполнения пор - 0.05-0.2, что для цеолита H-ZSM-5 со средней концентрацией активных центров 1 ммоль/г соответствует области удельных расходов диметилового эфира 0.1-0.4 кг(ДМЭ)/(кг(Кат)×ч).
- Для преимущественного образования жидкой фракции углеводородов - бензола, толуола, этилбензола, ксилолов при коэффициенте объемного молекулярного заполнения каналов 10-20% расчетная длина канала поры должна составлять 50-80 нм.
- Для подтверждения рассчитанных показателей катализаторов разработана опытно-промышленная контейнерная установка синтеза углеводородов из диметилового эфира, испытания процесса синтеза углеводородов показали достижение расчетных значений.
- На основании анализа результатов проведенных исследований были разработаны технологии синтеза никель-железосодержащих микро-мезопористых цеолитов и модификации коммерческих образцов цеолитов для получения микро-мезопористой структуры, способствующей увеличению их активности и стабильности.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

В изданиях, входящих в перечень ВАК

- 1) Долуда В.Ю. Исследование каталитической трансформации метанола с целью получения напряженных углеводородов в реакторе с нестационарным температурным полем / Долуда В.Ю., Лакина Н.В., Бровко Р.В., Михайлов С.П. // Научно-технический вестник Поволжья. – 2018- № 9. С. 22-24.
- 2) Stepacheva A.A. Catalytic performance of the modified H-ZSM-5 zeolite in methanol transformation to hydrocarbons / Stepacheva A.A., Doluda V.Y., Lakina N.V., Molchanov V.P., Sidorov A.I., Matveeva V.G., Sulman M.G., Sulman E.M. // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. -2018 - Т. 124. № 2. С. 807-822.
- 3) Doluda V. Influence of the reactor system on the transformation of methanol to gasoline over H-ZSM-5 / Doluda V., Lakina N., Sidorov A., Stepacheva A., Matveeva V., Sulman M., Sulman E. // Chemical Engineering Transactions. - 2018- Т. 70. С. 1357-1362.
- 4) Долуда В.Ю. Каталитический синтез 1,1' – бициклопропана конденсацией 1,3-бутадиена и диметилового эфира на поверхности цеолита H-ZSM -5 / Долуда В.Ю., Лакина Н.В., Бровко Р.В., Михайлов С.П. // Научно-технический вестник Поволжья. - 2018 - № 10. С. 35-38.
- 5) Doluda V.Y. Comparison of methanol to gasoline conversion in one-step, two-step, and cascade mode in the presence of H-ZSM-5 zeolite / Doluda V.Y., Stepacheva A.A., Lakina N.V., Manaenkov O.V., Molchanov V.P., Demidenko G.N., Matveeva V.G., Sulman M.G., Sulman E.M., Panfilov V.I. // International Journal of Sustainable Energy. -2018- С. 970-977.
- 6) Долуда В.Ю. Особенности формирования малых напряженных алициклических соединений в процессе каталитической трансформации метанола на цеолите H-ZSM-5 / Долуда В.Ю., Быков А.В., Сульман М.Г., Сидоров А.И., Лакина Н.В., Сульман Э.М. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. -2018- Т. 59. № 12. С. 74-80.
- 7) Долуда В.Ю. Особенности формирования углеводородов на поверхности цеолита H-ZSM-5 / Долуда В.Ю., Лакина Н.В., Бровко Р.В., Михайлов С.П. // Научно-технический вестник Поволжья. – 2018 - № 12. С. 35-38.
- 8) Doluda, V.Y. Correction to: Catalytic performance of the modified H-ZSM-5 zeolite in methanol transformation to hydrocarbons (Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, (2018) / Doluda, V.Y., Stepacheva, A.A., Lakina, N.V., Molchanov, V.P., Sidorov, A.I., Matveeva, V.G., Sulman, M.G., Sulman, E.M. // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, -2018 - Т. 124. № 2. С. 823.
- 9) Chatterjee, S. Thermal Behavior of a Catalytic Packed-Bed Milli-reactor Operated under Radio Frequency Heating / Chatterjee, S., Houlding, T.K., Doluda, V.Y., Molchanov,

V.P., Matveeva, V.G., Rebrov, E.V. // Industrial and Engineering Chemistry Research, - 2017- T. 56. № 45, C. 13273-13280.

10) Oracko T. Metal-ion distribution and oxygen vacancies that determine the activity of magnetically recoverable catalysts in methanol synthesis / Oracko T., Jaquish R., Losovyj Y.B., Morgan D.G., Pink M., Bronstein L.M., Stein B.D., Doluda V.Yu., Grigoriev M.E., Sidorov A.I., Sulman E.M., Tkachenko O.P., Shifrina Z.B. // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2017 - T. 9. № 39. C. 34005-34014.

11) Sidorov A.I. X-ray absorption spectroscopy study of ZnO-CuO-HPS catalyst / Sidorov A.I., Tkachenko O.P., Sulman E.M., Doluda V.Yu., Stepacheva A.A. // Chemical Engineering Transactions. – 2017–. T. 61. C. 607-612.

12) Tsybulevski A.M. Reactive adsorption of sulfur compounds on transition metal polycation-exchanged zeolites for desulfurization of hydrocarbon streams / Tsybulevski A.M., Weston K.C., Tkachenko O.P., Kustov L.M., Greish A.A., Rode E.J., Sulman E.M., Doluda V.Y. // Energy Technology. – 2017–. T. 5. № 9. C. 1627-1637.

13) Mann J. Metal oxide–zeolite composites in transformation of methanol to hydrocarbons: do iron oxide and nickel oxide matter? / Mann J., Doluda V., Leonard C., Losovyj Y., Morgan D., Bukalov S., Shifrina Z., Stein B., Cherkasov N., Rebrov, E., Harms Z., Pink M., Sulman E., Bronstein L. // RSC Adv., - 2016 -, №6, C. 75166-75177,

14) Долуда В.Ю. Модификация алюмосиликата H-ZSM-5 и исследование его каталитической активности в процессе трансформации метанола в углеводороды / Долуда В.Ю., Сульман М.Г., Матвеева В.Г., Лакина Н.В., Сульман Э.М. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. -2016-. Т. 59. № 2. С. 79-82.

15) Sulman E. Adsorption processes for the synthesis of catalytically active metal nanoparticles in polymeric matrices / Sulman E., Sulman M., Tyamina I., Doluda V., Nikoshvili L., Lyubimova N., Sidorov A., Matveeva V. // Chemical Engineering and Technology. – 2015 – T. 38. № 4. C. 683-689.

16) Chalov K.V. Influence of metals chlorides on oil-slime thermocatalytic processing / Chalov K.V., Lugovoy Y., Doluda V., Sidorov A.I., Sulman M.G., Kosivtsov Y., Tkachenko O.P., Sulman E.M. // Chemical Engineering Journal. -2014-. Т. 238. С. 219-226.

17) Sulman, E.M. Nanosized catalysts as a basis for intensifications of technologies / Sulman E.M., Valetsky P.M., Sulman M.G., Bronstein L.M., Sidorov A.I., Doluda V.Y., Matveeva V.G. // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, - 2011- T. 50. № 10, pp. 1041-1053.

18) Сульман Э.М. Перспективы развития окислительного катализа / Сульман Э.М., Сульман М.Г., Долуда В.Ю. // Катализ в промышленности. -2010- № 1. С. 71-74.

19) Nanostructured catalysts for the synthesis of vitamin intermediate products Sulman E., Matveeva V., Doluda V., Nicoshvili L., Bronstein L., Valetsky P., Tsvetkova I. Topics in Catalysis. 2006. Т. 39. С. 187.

Патенты

20) Патент РФ на изобретение № 2632467/2016143653 Катализатор термokatалитической переработки тяжелого остаточного углеводородного сырья // Патент РФ на изобретение № 2632467 Заявка: 2016143653 Дата подачи заявки: 07.11.2016 Опубликовано: 05.10.2017 Бюл. № 28 / Сульман Э.М., Луговой Ю.В., Чалов К.В., Тихонов Б.Б., Долуда В.Ю., Молчанов В.П.

21) Патент РФ на изобретение № 2597269/2015134634/04 Способ получения гетерогенного катализатора синтеза углеводов из метанола Бронштейн Людмила Михайловна // Патент РФ на изобретение № 2597269 Заявка: 2015134634/04 Дата подачи заявки: 18.08.2015 Опубликовано: 10.09.2016 Бюл. № 25 / Бронштейн Л. М., Шифрина З.Б., Сульман Э. М., Матвеева В.Г., Сульман М.Г., Долуда В.Ю., Ребров Е.В.

В прочих изданиях

22) Doluda V., Lakina N., Sidorov A., Grigorev M., Matveeva V., Sulman E. Strained hydrocarbons formation in catalytic transformation of methanol over H-ZSM-5 // The 4th International Symposium on Chemistry for Energy Conversion and Storage (ChemEner'2018): scientific program and book of abstracts (Berlin, Germany, January 28-31, 2018). – Berlin, 2018. – С20 – 70.

23) Doluda V., Lakina N., Sidorov A., Stepacheva A., Matveeva V., Sulman M., Sulman E. Influence of the reactor system on the transformation of methanol to gasoline over H-ZSM-5 // 23rd International Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA 2018) and 21st Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction (PRES 2018): - Prague. 2018. proceedings С. 3.72 – 2.

24) Долуда В.Ю., Сульман М.Г., Матвеева В.Г., Лакина Н.В., Сульман Э.М. Исследование каталитической активности модифицированного алюмосиликата H-ZSM-5 в процессе трансформации метанола в углеводороды // РОСКАТАЛИЗ: сб. тез. II Российского конгресса по катализу (Нижний Новгород, 22-26 мая 2017 г.). – Нижний Новгород, 2017. – С. 339-340.

25) Sulman E., Doluda V., Lakina N., Sulman M. Methanol to gasoline transformation study over modified zeolite // 253rd ACS National Meeting & Exposition: abstracts (San Francisco, USA, April 2-6, 2017). – San Francisco, 2017. – С. 1 pp.

26) Долуда В.Ю., Бровка Р.В., Гиниатуллина Н.Ф., Сульман М.Г., Синтез напряженных углеводородов в процессе каталитической трансформации метанола // В сборнике: Современные технологии. Сборник статей XXI Международной научно-технической конференции. Под редакцией Е.А.Чуфистова.–Пенза, 2017. С. 71-74.

- 27) Doluda V.Yu., Sulman E.M., Matveeva V.G., Sulman M.G. Investigation of methanol to hydrocarbons transformation process over H-ZSM-5 in different type reactor systems // 8th International IUPAC Symposium “Macro- and Supramolecular Architectures and Materials”: book of abstracts of MAM-17 (Sochi, Russia, June 6-10, 2017). – Сочи, 2017. - С. 76.
- 28) Doluda V.Yu., Sulman M.G., Matveeva V.G., Sulman E.M. Methanol to gasoline transformation process over Co modified H-ZSM-5 // 13th European Congress on Catalysis (13th EUROPACAT): book of abstracts (Florence, Italy, August 27-31, 2017), Флоренция, 2017.– С. 2.
- 29) Rebrov E., Fernández J., Doluda V., Hu G. Design of a microstructured reactor for a single step methanol-to hydrocarbons process // 10th World Congress of Chemical Engineering (WCCE 10): program (Barcelona, Spain, October 1-5, 2017). – Барселона, 2017– С. 92.
- 30) Долуда В.Ю. Кинетические закономерности формирования напряженных алициклических соединений в процессе каталитической трансформации метанола в углеводороды / Долуда В.Ю., Бровко Р.В., Гиниатуллина Н.Ф., Сульман М.Г. // Бюллетень науки и практики. – 2017 -. № 12 (25). С. 105-112.
- 31) Doluda V.Yu. Sulman E.M. Matveeva V.G. Investigation of methanol to gasoline synthesis process over modified H-ZSM-5 zeolites // The 26th Organic Reactions Catalysis Society Conference: book of abstracts of 26th ORCS (Miami, USA, March 27-31, 2016). – Майами, 2016. -С. 16.
- 32) Doluda V., Sulman E., Matveeva V., Lakina N., Sulman M. Methanol to gasoline transformation process study in one and two steps reactor set up // 16th International Multidisciplinary Scientific Geoconference (SGEM 2016): conference proceedings (Albena, Bulgaria, 30 June – 6 July, 2016). –Албена, 2016. Book 4 “Energy and Clean Technologies”, Вып. I – С. 497-502
- 33) Sulman M., Doluda V., Sulman E., Lakina N., Matveeva V. Methanol to gasoline transformation study in one and two steps reactor set up // XXII International conference on Chemical Reactors (CHEMREACTOR-22): book of abstracts (London, UK, 19-23 September, 2016). – Лондон. 2016. – С. 163-164.
- 34) Долуда В.Ю. Каталитическая трансформация метанола в углеводороды / Долуда В.Ю., Сульман М.Г., Матвеева В.Г., Лакина Н.В., Быков А.В., Сульман Э.М. // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. – 2015.- № 4. С. 60-66.