

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

На правах рукописи

Наренков Роман Юрьевич

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

05.17.04 – Технология органических веществ

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор Сапунов В.Н.

Москва – 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	6
1.1 Процессы превращения спиртов в углеводороды.....	6
1.1.1 Выбор катализатора.....	8
1.1.2 Механизм процессов превращения метанола в углеводороды	15
1.1.3 Исследование влияния свойств катализатора (размера частиц, размера пор, силикатного модуля) на показатели процесса	25
1.1.4 Исследование условий проведения процесса (температуры, давления, парциального давления метанола, степени конверсии метанола, состава исходного потока)	29
1.1.5 Исследование влияния модифицирующих добавок в катализатор	34
1.1.6 Подведение итогов литературного обзора по процессам превращения спиртов в углеводороды	41
1.2 Каталитический крекинг продуктов конверсии метанола	41
1.2.1 Технологические показатели и условия проведения процесса	42
1.2.2 Механизм крекинга продуктов конверсии метанола.....	45
1.2.3 Подведение итогов литературного обзора по процессам каталитического крекинга продуктов конверсии метанола.....	50
1.3 Выводы и цели	50
Глава 2. ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ	52
2.1 Характеристики исходных веществ и материалов.....	52
2.1.1 Характеристики исходных веществ.....	52
2.1.2 Катализаторы.....	56
2.1.3 Прочие материалы	57
2.2 Методики экспериментов	57

2.2.1 Конверсия спиртов в проточном реакторе со стационарным слоем катализатора	57
2.2.2 Конверсия углеводородов в проточном реакторе со стационарным слоем катализатора	59
2.2.3 Регенерация катализатора.....	59
2.3 Методики анализа.....	60
2.3.1 Анализ газофазных продуктов реакции	60
2.3.2 Анализ жидкофазных продуктов реакции	62
2.3.3 Обработка результатов.....	66
Глава 3. ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗА МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ЦЕОЛИТАМИ ПРОЦЕССА КОНВЕРСИИ МЕТАНОЛА	67
3.1 Предварительные эксперименты	67
3.2 кинетические закономерности	71
3.3 Обсуждение результатов.....	92
Глава 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОНВЕРСИИ УГЛЕВОДОРОДОВ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТАХ.....	94
4.1 Превращения парафинов	94
4.2 Превращения олефинов	95
4.3 Обсуждение результатов.....	104
Глава 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СОВМЕСТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНОЛА И УГЛЕВОДОРОДОВ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТАХ.....	107
ВЫВОДЫ	119
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	121
ПРИЛОЖЕНИЕ А	132
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	134

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день основным источником углеводородов является нефть. Однако ее мировые запасы весьма неравномерно распределены по различным регионам планеты и не столь велики, как ресурсы твердого и газообразного органического сырья, а также биоресурсы.

Так мировые запасы каменного угля оцениваются приблизительно в 890 млрд. тонн, природного газа – 200 трлн. м³, а биоресурсы вообще относятся к т.н. возобновляемым источникам.

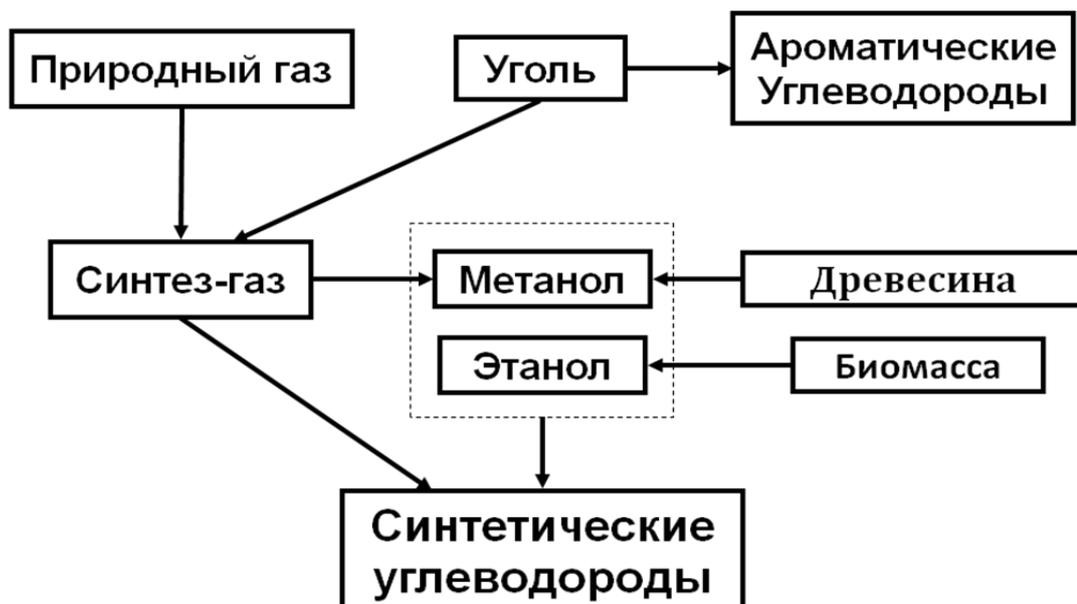
Именно поэтому, весьма актуальным является поиск новых способов получения углеводородов из альтернативных источников, таких как уголь, метан и биовозобновляемое сырье.

В настоящее время основными методами получения углеводородов из альтернативных источников сырья являются:

- коксование угля при $\sim 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ с получением ароматических углеводородов;
- процесс Фишера-Тропша, в котором синтез-газ, получаемый из угля или метана, на кобальтовых или железосодержащих катализаторах при 200-300 $^{\circ}\text{C}$ и давлении 1,5–2,5 МПа конвертируют в жидкие углеводороды;
- процессы МТО (Methanol-To-Olefins), МТП (Methanol-To-Propylene), МТГ (Methanol-To-Gasoline), в которых в качестве исходного сырья могут быть использованы низшие алифатические спирты, получаемые, как из синтез-газа, так и из биовозобновляемого углеводсодержащего сырья (древесина, меласса, сахар и др.).

Сразу следует отметить, что целевым назначением процесса коксования угля является получение кокса, а выход жидких углеводородов (главным образом, ароматических) не превышает 4–5 масс. %.

Процесс Фишера-Тропша ограничен использованием только твердого и газообразного сырья (угля и природного газа) и требует достаточно жестких условий.



В связи с этим, в настоящее время особое внимание уделяется процессам получения углеводородов из алифатических спиртов, суммарное мировое производство которых превышает 120 млн. тонн в год. Это направление исследований обусловлено, прежде всего, экологическими требованиями, поскольку подобные источники заведомо не содержат ядовитые или канцерогенные составляющие. Чрезвычайно перспективными являются новые разработки по использованию процессов совмещенного синтеза различных углеводородов из низкомолекулярных спиртов и низкосортных углеводородов, как, например, газовые фракции C_3 - C_4 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 вышеизложенным, выяснение закономерностей конверсии низших спиртов и n-парафинов на цеолитных катализаторах является актуальной задачей сегодняшней нефтехимической промышленности.

Работа проводилась при финансовой поддержке Минобрнауки России (Задание № 4.2421.2014/К).

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 ПРОЦЕССЫ ПРЕВРАЩЕНИЯ СПИРТОВ В УГЛЕВОДОРОДЫ

Исследования процессов переработки спиртов в углеводороды были развернуты еще в начале 70-х годов XX века, поскольку уже к этому времени способы получения метанола из угля или природного газа были хорошо отработаны. Было установлено, что переработка спиртов в углеводороды позволяет получать не только олефины и низшие парафины, но и углеводороды с числом атомов углерода большим, чем в исходном спирте. Чтобы отвечать требованиям рыночной конъюнктуры, были разработаны процессы: МТО фирмами «UOP» и «Norsk Hydro», МТР фирмой «Lurgi», MTG фирмой «Mobil» [1], целью которых является получение олефиновых углеводородов (МТО), пропилена (МТР) и парафиновых и ароматических углеводородов (MTG).

При проведении процессов по вышеуказанным технологиям, на первой стадии метанол при катализе, например, $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ дегидратируется в диметилвый эфир (ДМЭ). На второй стадии происходит дальнейшая потеря воды с получением этилена и пропилена, которые, участвуя в последующих реакциях полимеризации и изомеризации, дают широкий спектр продуктов (олефинов, парафинов и алкилароматических соединений), выход и состав которых зависит от условий проведения процесса, но главное, от типа используемого катализатора. Обычно, в качестве катализаторов используют цеолиты, выбором структуры и размером пор которых, в зависимости от целевого назначения процесса, можно регулировать селективность процесса, например, по олефинам (МТО – процесс), по пропилену (МТР – процесс) или по углеводородам (MTG – процесс).

Поскольку этилен и пропилен являются наиболее крупнотоннажными нефтехимическими продуктами, а область их применения постоянно расширяется, то и объемы их потребления в мире в последние десятилетия стремительно растут (рисунок 1.1) [2].

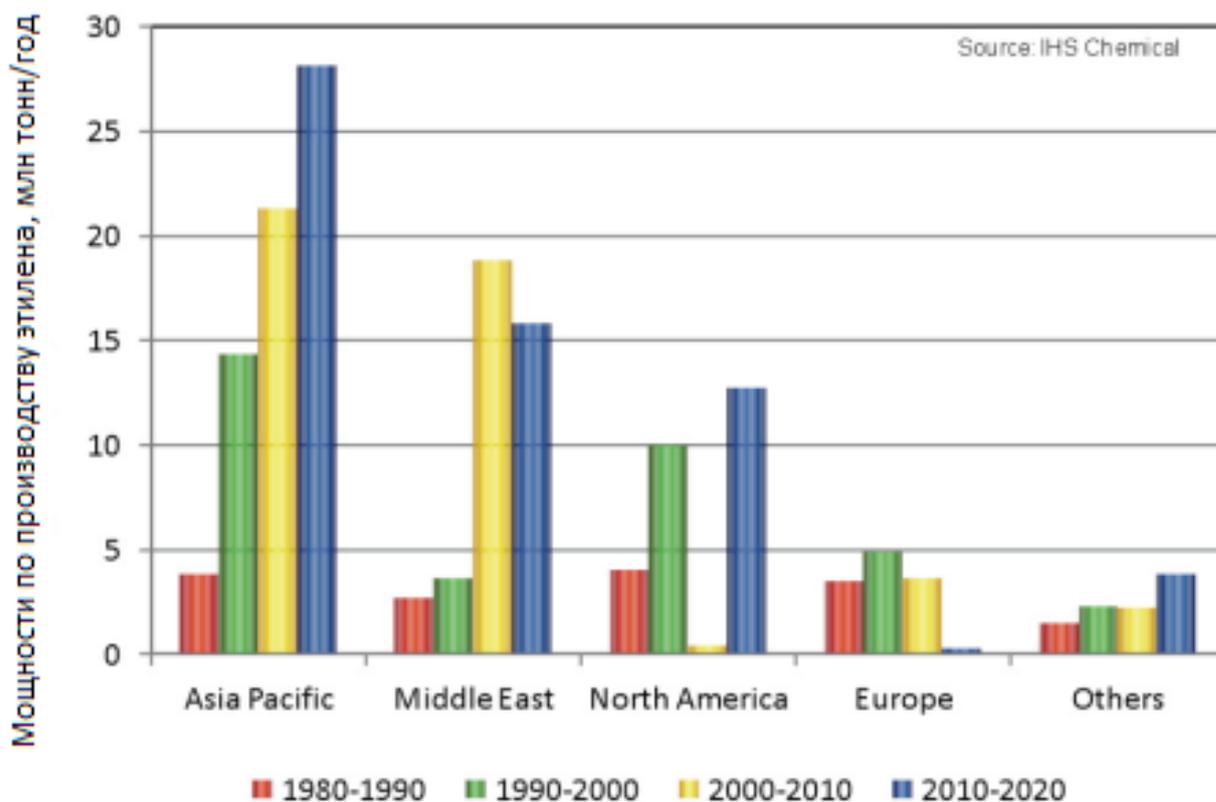


Рисунок 1.1 – Распределение мощностей производства этилена в мире [2]

На данный момент практически весь этилен и до 55 % выпускаемого в мире пропилена производится по технологии парового крекинга сырья нефтяного происхождения – нефти [3], который требует применения высоких температур (800–900 °С). В отличие от вышеуказанного процесса, МТО- и МТР- процессы являются альтернативой для получения C_2 – C_3 -углеводородов и имеют важное преимущество, т.к. в качестве сырья в данных технологиях применяется дешевый метанол, который можно производить газификацией древесины, угля, переработкой попутного и природного газов через стадию получения синтез-газа [4].

Другой, немаловажный продукт органического синтеза – ароматические углеводороды, которые являются исходным сырьем для промышленного получения большого ряда различных синтетических материалов, красителей и др.

Основными источниками их получения в настоящий момент являются энергоемкие и капиталоемкие процессы риформинга, платформинга и др., а также

процессы коксования. В связи с этим процессы MTG, предназначенные для получения углеводородов (в т.ч. и ароматических), представляются довольно перспективным альтернативным путем получения ароматических углеводородов.

1.1.1 Выбор катализатора

На практике процессы конверсии спиртов в углеводороды можно осуществлять на различных катализаторах. Традиционными катализаторами таких процессов являются цеолиты [5-9]. В литературе представлены результаты исследования процесса в присутствии цеолитов таких как: цеолит Y; цеолит β ; морденит; SAPO-11; AlPO₄-5, SAPO-5 и MeAPO-5; цеолит EU-2 и SAPO-34 [10-13], H-ZSM-22 [13-15]; а также ZSM-5 и его различные модификации [10, 16-33].

Отмечается, что проведение процесса на катализаторе SAPO-34 при низких значениях парциального давления метанола (разбавление парами воды) позволяет увеличить селективность по олефинам и, главным образом, по пропилену [34].

Эксперименты по конверсии метанола в углеводороды в присутствии стационарного слоя кремнийалюмофосфата SAPO-34 показали, что максимальная селективность (90 %) по углеводородам C₂-C₄ при 100 %-ной степени конверсии метанола, достигается при 400 °C при подаче в реактор метанола, содержащего 70 % паров воды, и приведенной объемной скорости подачи сырья, равной 5,5-7,7 г сырья/Г_{кт}*час [35].

Показано, что при низких температурах степень конверсии метанола мала и с высокой селективностью образуются CO, CO₂, CH₄ [36]. С ростом температуры до определенного значения селективность процесса по олефинам увеличивается, но затем начинает постепенно снижаться вследствие дезактивации катализатора [37, 38].

Проведение процесса на пилотной установке UOP/Norsk Hydro в присутствии псевдоожиженного слоя катализатора SAPO-34 позволяет получать углеводороды C₂-C₃ с селективностью 75-80 % и при отношении этилен : пропилен в продуктах 0,5-1,5 [27, 34].

В отличие от катализатора SAPO-34 на катализаторе ZSM-5 при температуре 370 °С и степени конверсии метанола 85 % основными продуктами являются пропилен, бутены и различные углеводороды C₅–C₁₀ [27]. Суммарная селективность по легким углеводородам C₂–C₃ составляет 39 %.

При 450 °С и подаче смеси метанола с водой с мольным соотношением 1:4 использование цеолитов типа ZSM-5 (MFI) позволяет получать продукт с селективностью по пропилену, бутилену и C₅₊ углеводородам 51 %, 21,5 % и 15,5 % соответственно [39]. При этом соотношение пропилена к этилену в продуктах реакции равно 12.

При температуре 450 °С и атмосферном давлении, с использованием в качестве исходного потока смеси метанол-азот с парциальным давлением метанола 20 кПа, селективность по олефинам C₂–C₄ составляет 69 %, в т.ч. по пропилену 40 %. Соотношение пропилен : этилен в продуктах реакции равно 5. Отмечена высокая устойчивость катализатора к дезактивации. Степень конверсии метанола оставалась на уровне 99 % после 100 часов работы [40].

Выход ароматических соединений на цеолите ZSM-5 при использовании метанола (без разбавления парами воды) составляет 21 %, а при использовании катализатора, модифицированного ZnO и CuO, достигает 69 % [22].

Также показано, что цеолиты типа ZSM-5 активны не только в процессе конверсии метанола, но и других спиртов [19, 30]. Зависимость выхода углеводородов бензинового ряда от вида используемого спирта представлена на рисунке 1.2.

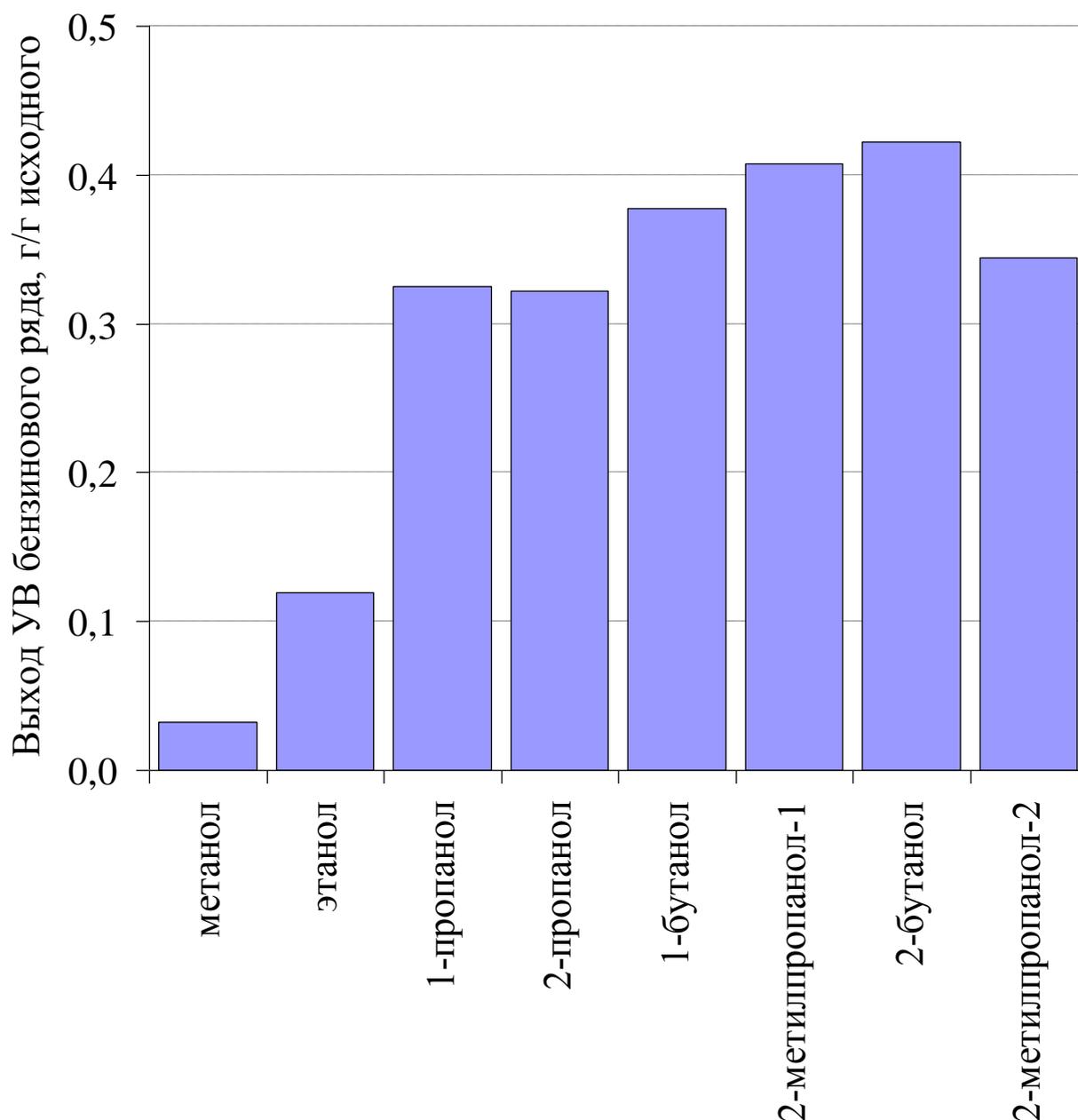


Рисунок 1.2 – Выход углеводородов бензинового ряда для различных спиртов при 350 °С, времени реакции 2 часа и 1,46 моль «С» в виде спирта [19]

Таким образом, можно сделать вывод, что проведение процесса в присутствии катализатора SAPO-34 приводит к образованию, главным образом, легких олефинов, а ароматические соединения на данных катализаторах практически не образуются [35].

Это объясняют, тем, что меньший размер пор цеолита SAPO-34 по сравнению с ZSM-5 (рисунок 1.3) препятствует диффузии тяжелых или

разветвленных углеводородов, что ведет к увеличению селективности по легким линейным олефинам (рисунок 1.4) [34].

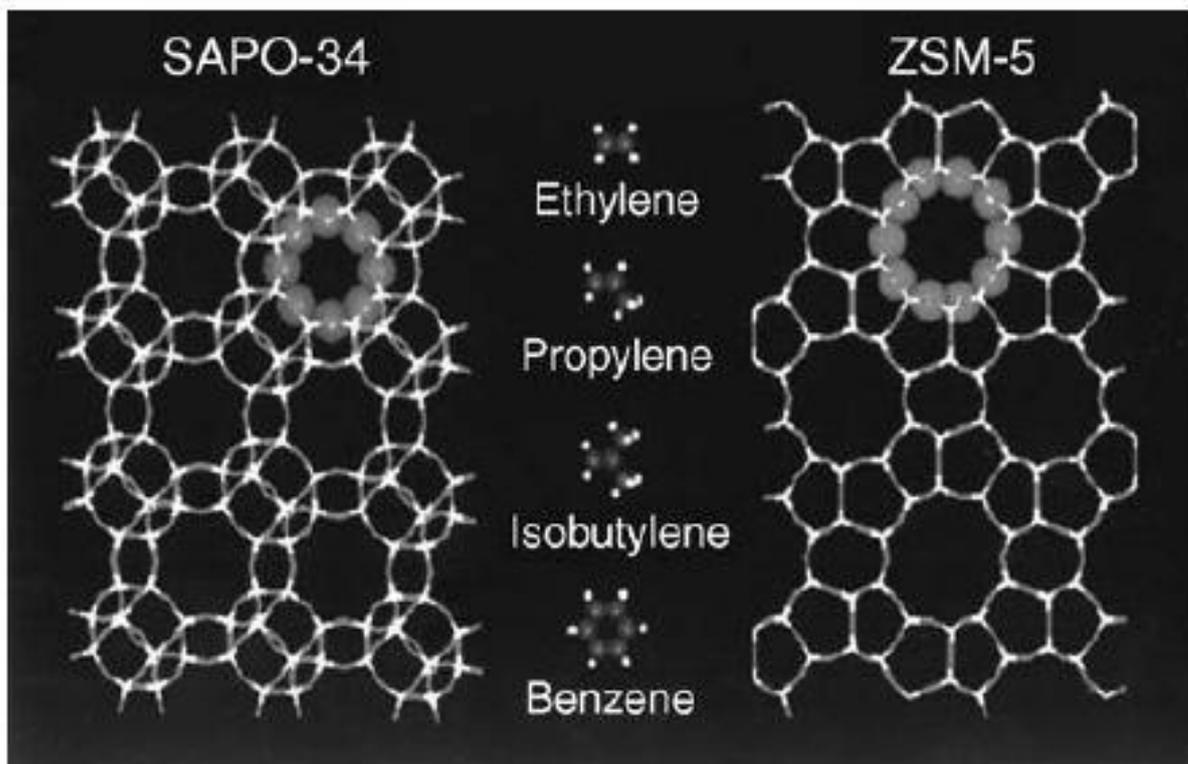


Рисунок 1.3 – Структура цеолитных катализаторов SAPO-34 и ZSM-5 [34]

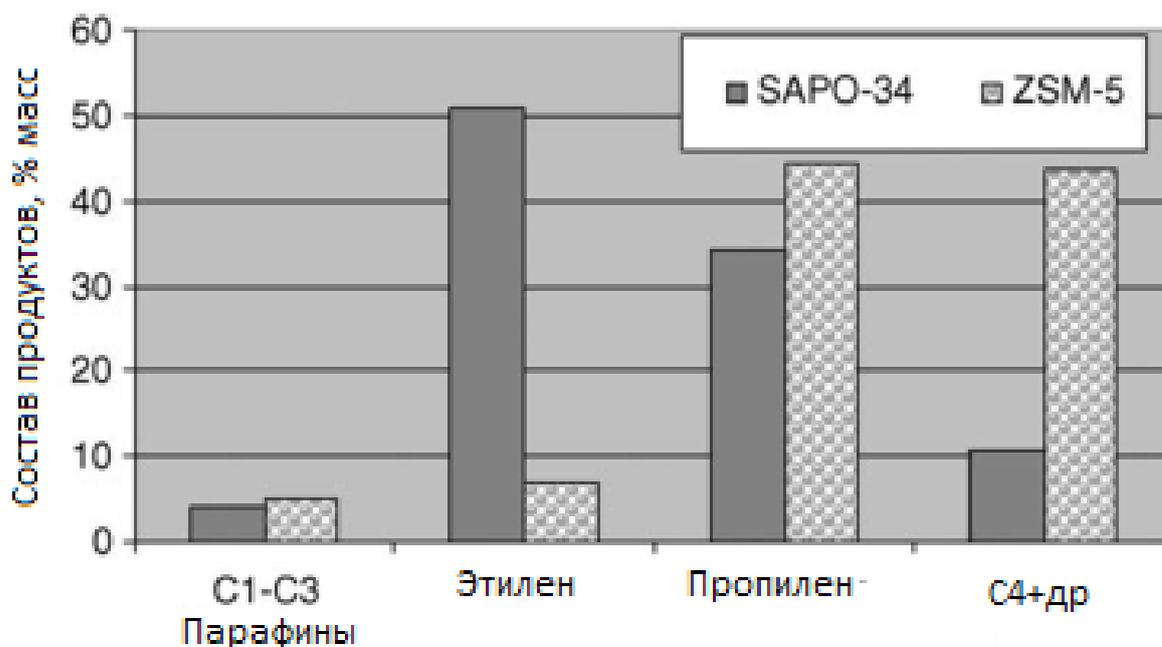


Рисунок 1.4 – Сравнительный состав продуктов конверсии метанола в условиях максимального выхода легких олефинов, получаемых на катализаторах SAPO-34 и ZSM-5 [34]

В работе [41] исследованы каталитические свойства цеолитов ZSM-58 с различным силикатным модулем $\text{Si/Al}=64\div 392$.

Показано, что превращение метанола протекает, главным образом, в сторону образования низших олефинов (аналогично катализатору SAPO-34), а углеводороды с длиной цепи больше C_4 не образуются, при этом содержание в продуктах бутенов меньше, чем в случае использования катализатора SAPO-34.

Отношение пропилен : этилен в продуктах возможно регулировать изменением условий процесса. Так, при температуре 350–400 °С с высоким выходом (до 40 %) образуется пропилен, а с увеличением температуры до 450 °С выход пропилена уменьшается и растет выход этилена. При этом проведение процесса при минимальной (300 °С) и максимальной (450 °С) температурах дезактивация катализатора происходит быстрее, чем при средних значениях. Наименьшая дезактивация катализатора наблюдалась при температуре 400 °С.

В присутствии воды наблюдается почти 100 % селективность по пропилену и этилену. Авторы полагают, что это связано с более быстрой десорбцией олефинов в присутствии воды, конкурирующей за те же сорбционные центры катализатора, уменьшая, таким образом, скорость реакции превращения низших олефинов.

Отмечается, что с ростом силикатного модуля катализаторы быстрее дезактивируются. Оптимальным с точки зрения селективности по легким олефинам и устойчивости к дезактивации является катализатор ZSM-58 с силикатным модулем $\text{Si/Al}=110$.

Исследование процесса превращения метанола на катализаторе ZSM-48 [40] показало, что при температуре 450 °С и объемной скорости подачи метанола $1,5 \text{ ч}^{-1}$ степень конверсии составила 100 %. Селективность по олефинам $\text{C}_2\text{-C}_4$ составила 71 %, при соотношении пропилена к этилену в продуктах равным 9. Селективность по ароматическим соединениям составила 1,5 %.

В работе [42] приведены результаты исследования процесса конверсии метанола на катализаторах MCM-22 ($\text{Si/Al}=18$) и MCM-36 ($\text{Si/Al}=54$).

Установлено, что конверсия метанола при температурах ниже 450 °С была неполной. Для МСМ-36 при 450 °С и объемной скорости подачи равной 1 и 2 ч⁻¹ время работы катализатора составляет 18 и 7 часов соответственно.

Показано, что в начальный момент (приблизительно первые 60 минут работы), на обоих катализаторах образуется значительное количество насыщенных углеводородов C₁–C₄ и этилен, количество которых затем постепенно снижается с одновременным ростом содержания пропилена и углеводородов C₅₊.

Основное отличие данных катализаторов заключается в селективности по ароматическим соединениям. На МСМ-36 (Si/Al=54) она составляет 19 % в начале работы катализатора и 11 % после часа работы катализатора и выхода на стабильный режим, а для МСМ-22 (Si/Al=18) 9 % и 30 %, соответственно. Авторы объясняют это тем, что в катализаторе МСМ-36 в 3 раза меньше кислотных центров, чем в МСМ-22, что препятствует вторичным реакциям ароматизации и реакции переноса водорода, необходимой для процессов ароматизации и коксообразования. Именно по этому, на катализаторе МСМ-22 (Si/Al=18) в большей степени, по сравнению с МСМ-36, образуются ароматические соединения (такие как толуол, ксилолы, триметилбензолы и тетраметилбензолы) и кокс, что способствует быстрой потере каталитической активности цеолита.

В работе [40] приведены результаты исследования процесса превращения метанола в углеводороды на катализаторе EU-1. При температуре 450 °С и объемной скорости подачи метанола 1,5 ч⁻¹ степень конверсии метанола в начальный момент времени составила 100 %, а после 20 часов работы катализатора снизилась всего на 2 %.

Селективность по низшим олефинам C₂–C₄ составила 82 %, в т.ч. селективность по пропилену – 52 %, а соотношение пропилена к этилену в продуктах – 15:1. Селективность по углеводородам C₅₊ была на уровне 13 %, в том числе 1 % по ароматическим соединениям.

В статье [43] процесс превращения метанола осуществляли в стальном реакторе с неподвижным слоем катализатора Fe-Zn-Zr при 280–360 °С и атмосферном давлении. В реактор подавали газ, содержащий 8 % метанола, остальное – азот. При повышении температуры с 280 до 300 °С степень превращения метанола увеличивалась с 88,95 до 92,62 %, а дальнейшее повышение температуры до 360 °С приводило к снижению степени конверсии метанола до 88,6 %. Селективность образования углеводородов C₂-C₄ менялась аналогично степени конверсии метанола. Максимальное ее значение (19 %) имело место при 300 °С, а продукты реакции, содержали, в основном, метан и углеводороды C₄ (рисунок 1.5).

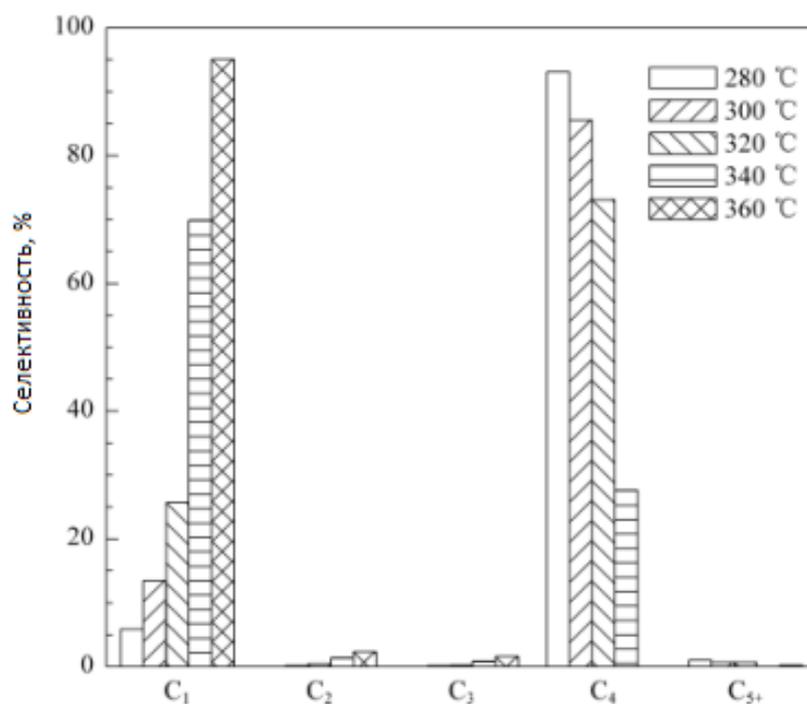
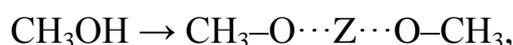
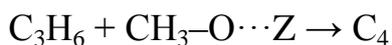
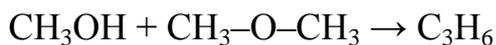


Рисунок 1.5 – Селективности образования углеводородов на катализаторе Fe-Zn-Zr [43]

Авторы полагают, что пропилен и этилен – продукты первичных реакций крекинга, метан – образуется из метоксигруппы, а бутилен – взаимодействием пропилена с метоксигруппой.



где Z – кристаллическая решетка цеолита.



Обобщая вышеизложенное, можно сделать вывод, что из всех рассмотренных катализаторов конверсии метанола наибольшего внимания заслуживают катализаторы на основе цеолитов ZSM-5. Данные катализаторы обладают достаточно высокой активностью и стабильностью и легко подвергаются модифицированию. Кроме того, в присутствии данных катализаторов путем изменения условий процесса (температуры, парциального давления, времени контакта и т.п.) можно легко менять состав получаемых продуктов.

1.1.2 Механизм процессов превращения метанола в углеводороды

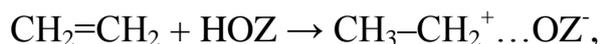
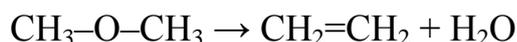
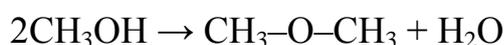
Данные по конверсии метанола в углеводороды на цеолите ZSM-5, опубликованные С. Chang и А. Silvestri инициировали цикл исследований по установлению механизма образования первичных С–С связей [44]. Были предложены различные схемы [44-47], однако механизм образования олефинов из метанола и природа интермедиатов по-прежнему остаются предметом дискуссий.

Показано, что для метанола реакция явно протекает последовательно [48]. При температурах ниже 300 °С метанол превращается, главным образом, в диметилвый эфир. При температурах выше 350 °С, степень конверсии метанола достигает 100 % с соотношением парафина : ароматика в диапазоне 1,5–2,3; зависящем от объемной скорости и температуры. Увеличение температуры с 300 до 400 °С ведет к снижению содержания неароматических соединений C₅₊ и олефинов.

Главным продуктом конверсии этанола при температурах ниже 300°С является этилен. С увеличением температуры до 300–350°С образуются алифатические углеводороды с большим содержанием фракции C₄, чем

наблюдается для метанола (для которого главным образом наблюдалась фракция углеводородов C₃). При температурах свыше 350 °С образуются ароматические соединения, доля этилбензола и метилэтилбензола растет с увеличением температуры (по сравнению с о-ксилолом и триметилбензолом в случае метанола).

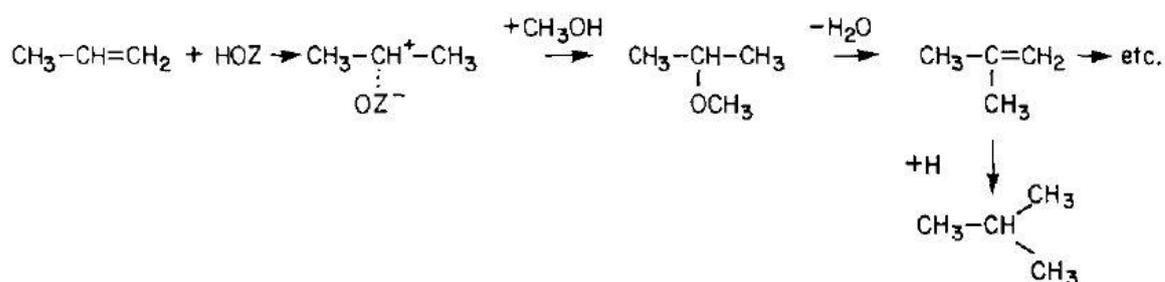
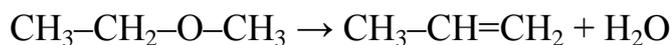
На основании различия в распределении продуктов при низкой температуре конверсии и схожести при повышенной температуре, наблюдаемых для метанола и этанола, авторы предполагают, общий путь протекания процесса конверсии спиртов, который возможно включает этилен как промежуточный продукт, и предлагают механизм протекания процесса с участием карбениевого иона:



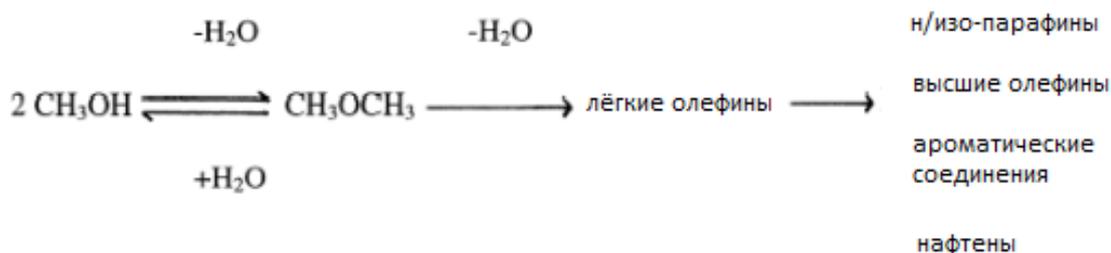
где Z – кристаллическая решетка цеолита.



Процесс А более вероятен из-за разницы в основности спирта и олефина. Образующийся метилэтиловый эфир, в свою очередь, также может подвергаться дегидратации:



Общая схема конверсии метанола выглядит следующим образом [49]:



Более подробная схема процесса конверсии метанола может быть представлена следующим образом (рисунок 1.6):

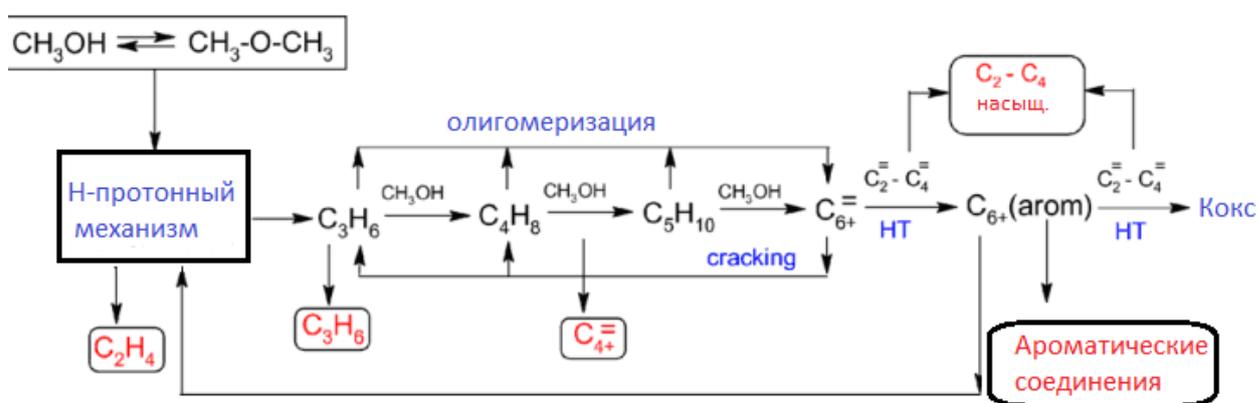


Рисунок 1.6 – Подробная схема конверсии метанола [42]

Потеря каталитической активности HZSM-5 в процессах конверсии метанола в углеводороды происходит в результате коксообразования на цеолитах [50]. На механизм процесса в некоторой степени влияют пространственные затруднения. По мере протекания реакции состав продуктов меняется. При 270–300 °С происходит образование первых ненасыщенных продуктов и метана, являющегося побочным. Затем скорость реакции автоматически возрастает, пока не заполнятся все поры катализатора. На данной стадии полученный жидкий продукт содержит, в основном, этилбензол, триметилбензол, кумол и диметилбензол. Алкилирование бензольного кольца этиленом и пропиленом приводит к получению дезактивирующих молекул, которые блокируют поры катализатора. При 350–400 °С алкилирование замедляется вследствие смещения равновесия в сторону исходных продуктов, коксообразование замедляется, происходит активация пор катализатора. Данному процессу препятствует

образование ароматических соединений с двумя бензольными кольцами. Выявлено, что на цеолитах с широкими порами Н-У дезактивация происходит быстрее, так как образующиеся молекулы ароматических соединений в большей степени застревают в порах катализатора. Отложение кокса в порах HZSM-5 происходит гораздо медленнее, чем для других цеолитов, его рабочее время преобладает по сравнению с ZSM-58, EU-1 и бета-цеолитами почти в 70 раз. Предположительно, зона старения цеолита является наиболее выгодной для протекания реакции.

Согласно кинетической модели реакции, константа скорости (формула 1.1) имеет следующую зависимость от температуры [51]:

$$k_i = k_{0i} \cdot \exp \left[-\frac{E_{ai}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{733} \right) \right], \quad (1.1)$$

где k_i – константа скорости химической реакции при данной температуре;

k_{0i} – предэкспоненциальный множитель, моль/кг_{кат}/час;

E_{ai} – энергия активации, Дж/моль;

R – газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль*К);

T – температура реакции, К.

Механизм процесса представляет собой совокупность 17 реакций между 15 различными соединениями (таблица 1.1). При этом учитывается эффект разбавления водой (Z).

Таблица 1.1 – Реакции протекающие при конверсии метанола

№	Реакция	Скорость реакции (моль/кг _{кат} /час)	k ₀ (моль/кг _{кат} /час)	E _a (кДж/моль)
1	$2\text{CH}_3\text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	Считается равновесной		
2	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8 + \text{H}_2\text{O}$	$r_1 = k_1 C_{\text{CH}_3\text{OH}} C_{\text{C}_3\text{H}_6} Z^2$	71,31	$1,16 \times 10^2$
3	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_4\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_5\text{H}_{10} + \text{H}_2\text{O}$	$r_2 = k_2 C_{\text{CH}_3\text{OH}} C_{\text{C}_4\text{H}_8} Z^2$	$3,39 \times 10^2$	$2,23 \times 10^2$
4	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_5\text{H}_{10} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12} + \text{H}_2\text{O}$	$r_3 = k_3 C_{\text{CH}_3\text{OH}} C_{\text{C}_5\text{H}_{10}} Z^2$	$2,61 \times 10^2$	92,33
5	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_{12} \rightarrow \text{C}_7\text{H}_{14} + \text{H}_2\text{O}$	$r_4 = k_4 C_{\text{CH}_3\text{OH}} C_{\text{C}_6\text{H}_{12}} Z^2$	$3,39 \times 10^2$	52,26
6	$\text{C}_7\text{H}_{14} \leftrightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_4\text{H}_8$	$r_5 = k_5 C_{\text{C}_7\text{H}_{14}} Z - k_5^{-1} C_{\text{C}_3\text{H}_6} C_{\text{C}_4\text{H}_8}$	$2,87 \times 10^3$	45,34
7	$\text{C}_6\text{H}_{12} \leftrightarrow 2\text{C}_3\text{H}_6$	$r_6 = k_6 C_{\text{C}_6\text{H}_{12}} Z - k_6^{-1} C_{\text{C}_3\text{H}_6}^2 Z^2$	$2,21 \times 10^2$	14,09
8	$\text{C}_6\text{H}_{12} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_4\text{H}_8$	$r_7 = k_7 C_{\text{C}_6\text{H}_{12}} Z - k_7^{-1} C_{\text{C}_2\text{H}_4} C_{\text{C}_4\text{H}_8} Z^2$	75,70	4,05
9	$2\text{C}_5\text{H}_{10} \leftrightarrow \text{C}_4\text{H}_8 + \text{C}_6\text{H}_{12}$	$r_8 = k_8 C_{\text{C}_5\text{H}_{10}}^2 Z^2 - k_8^{-1} C_{\text{C}_4\text{H}_8} C_{\text{C}_6\text{H}_{12}} Z^2$	33,43	$1,19 \times 10^2$
10	$2\text{C}_4\text{H}_8 \leftrightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_5\text{H}_{10}$	$r_9 = k_9 C_{\text{C}_4\text{H}_8}^2 Z^2 - k_9^{-1} C_{\text{C}_3\text{H}_6} C_{\text{C}_5\text{H}_{10}} Z^2$	30,83	3,03
11	$\text{C}_7\text{H}_{14} \rightarrow \text{C}_7\text{H}_8 + 3\text{H}_2$	$r_{10} = k_{10} C_{\text{C}_7\text{H}_{14}} Z$	25,33	$1,44 \times 10^2$
12	$2\text{C}_4\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_8\text{H}_{10} + 3\text{H}_2$	$r_{11} = k_{11} C_{\text{C}_4\text{H}_8}^2 Z^2$	0,90	48,38
13	$2\text{C}_8\text{H}_{10} \leftrightarrow \text{C}_7\text{H}_8 + \text{C}_9\text{H}_{12}$	$r_{12} = k_{12} C_{\text{C}_8\text{H}_{10}}^2 Z^2 - k_{12}^{-1} C_{\text{C}_7\text{H}_8} C_{\text{C}_9\text{H}_{12}} Z^2$	$2,45 \times 10^{-2}$	$1,26 \times 10^2$
14	$\text{C}_9\text{H}_{12} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_8\text{H}_{10} + \text{CH}_4$	$r_{13} = k_{13} C_{\text{C}_9\text{H}_{12}} Z$	3,80	$1,06 \times 10^2$
15	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	$r_{14} = k_{14} C_{\text{C}_2\text{H}_4} Z$	1,29	36,08
16	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8$	$r_{15} = k_{15} C_{\text{C}_3\text{H}_6} Z$	1,1553	77,22
17	$\text{C}_4\text{H}_8 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10}$	$r_{16} = k_{16} C_{\text{C}_4\text{H}_8} Z$	1,85	3,15

Предположительная общая схема конверсии метанола и его математическая модель [52], а также схема реакций процесса конверсии [50] представлены на рисунках 1.7 и 1.8 соответственно.

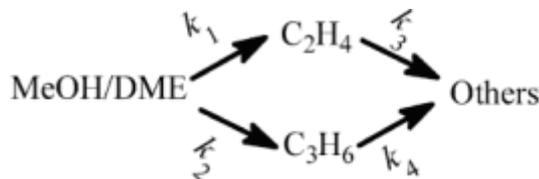


Рисунок 1.7 – Общая схема процесса конверсии метанола

Математическая модель процесса описывается следующими уравнениями (1.2-1.6):

$$-\frac{d[\text{MeOH} / \text{DME}]}{d\tau} = k_{obs}[\text{MeOH} / \text{DME}], \quad (1.2)$$

где k_{obs} – константа скорости расходования метанола и диметилового эфира;

$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_4]}{d\tau} = k_1[\text{MeOH} / \text{DME}] - k_3[\text{C}_2\text{H}_4], \quad (1.3)$$

где k_i – константа скорости i -стадии процесса;

$$\frac{d[\text{C}_3\text{H}_6]}{d\tau} = k_2[\text{MeOH} / \text{DME}] - k_4[\text{C}_3\text{H}_6], \quad (1.4)$$

$$\frac{[\text{C}_2\text{H}_4]}{[\text{MeOH} / \text{DME}]} = \frac{k_1 / k_{obs} \left[1 - (1 - X_{\text{MeOH} / \text{DME}})^{k_3 / k_{obs} - 1} \right]}{\frac{k_3}{k_{obs}} - 1}, \quad (1.5)$$

где $X_{\text{MeOH} / \text{DME}}$ – степень конверсии равновесной смеси метанола и диметилового эфира.

$$\frac{[\text{C}_3\text{H}_6]}{[\text{MeOH} / \text{DME}]} = \frac{k_2 / k_{obs} \left[1 - (1 - X_{\text{MeOH} / \text{DME}})^{k_4 / k_{obs} - 1} \right]}{\frac{k_4}{k_{obs}} - 1} \quad (1.6)$$

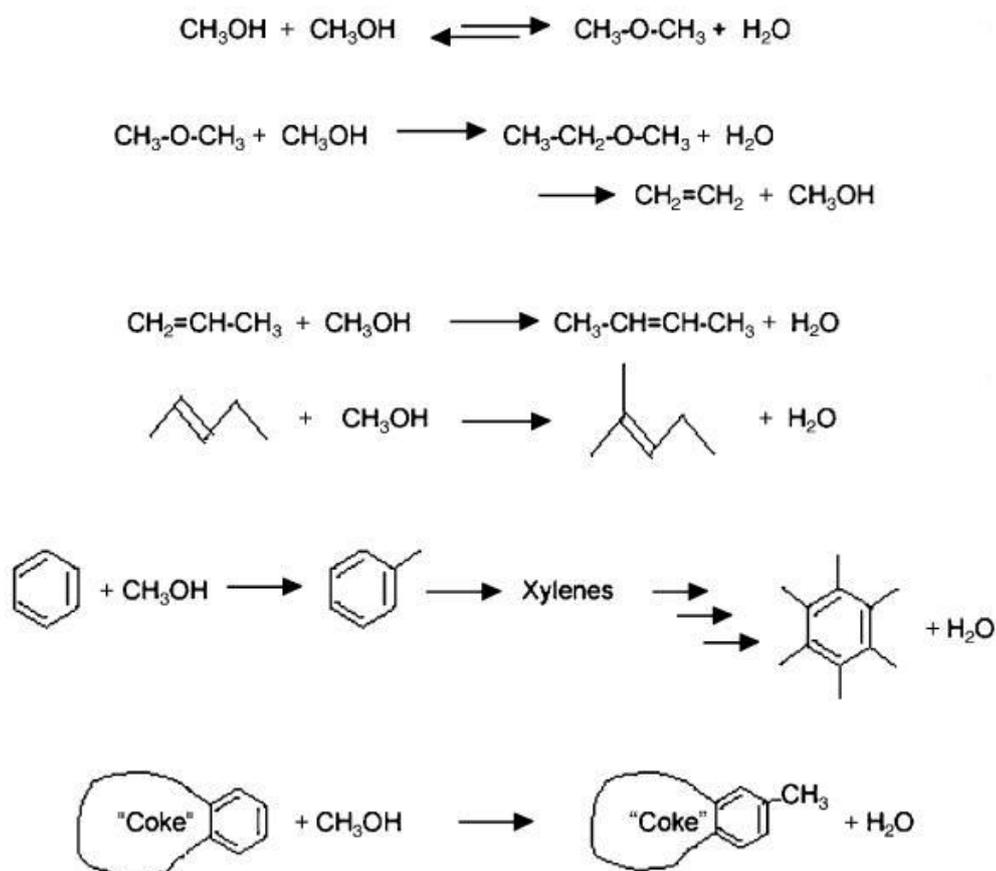


Рисунок 1.8 – Предположительные реакции процесса конверсии метанола [50]

Таким образом, процесс конверсии метанола включает в себя следующие этапы [53-54]:

- 1) образование диметилового эфира из метанола;
- 2) образование С–С связи;
- 3) метилирование, олигомеризация и циклизация первичных продуктов крекинга с образованием высших олефинов и ароматических соединений.

Для первой стадии предложена следующая схема превращений (рисунок 1.9):

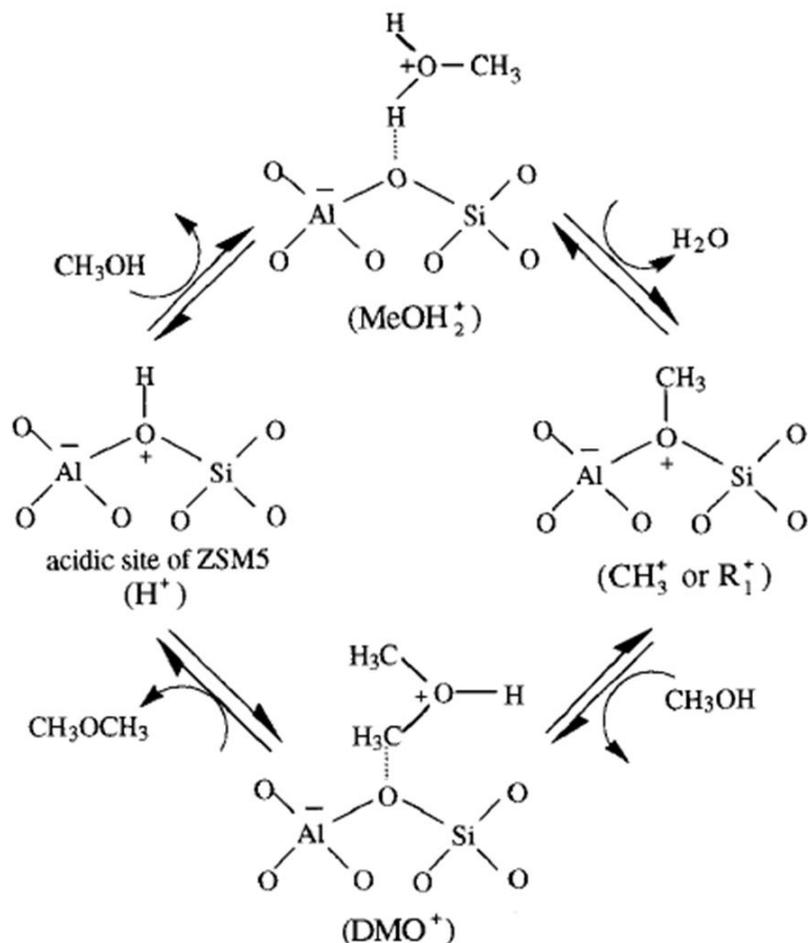


Рисунок 1.9 – Предположительная схема образования диметилового эфира из метанола [53]

Общее количество кинетических и адсорбционных параметров, необходимых для описания МТО-процесса, равняется 33 [53]. Численные значения данных параметров могут быть получены из экспериментальных данных [54]. Существует множество кинетических моделей, базирующихся более чем на 30 теоретически вычисленных параметрах. Согласно всем этим моделям этилен является продуктом первичного крекинга метанола, а вот пропилен в некоторых из моделей представлен как продукт вторичных преобразований.

Основываясь на экспериментальных данных, полученных при использовании ^{13}C метанола, в работе [27], выдвигается предположение об одновременно протекающих на H-ZSM-5 циклических механизмах: образование этилена из низших метилбензолов с последующим переметилированием и цикл

метилирования/крекинга включающий только олефины C_{3+} . Данная схема процесса приведена на рисунке 1.10.

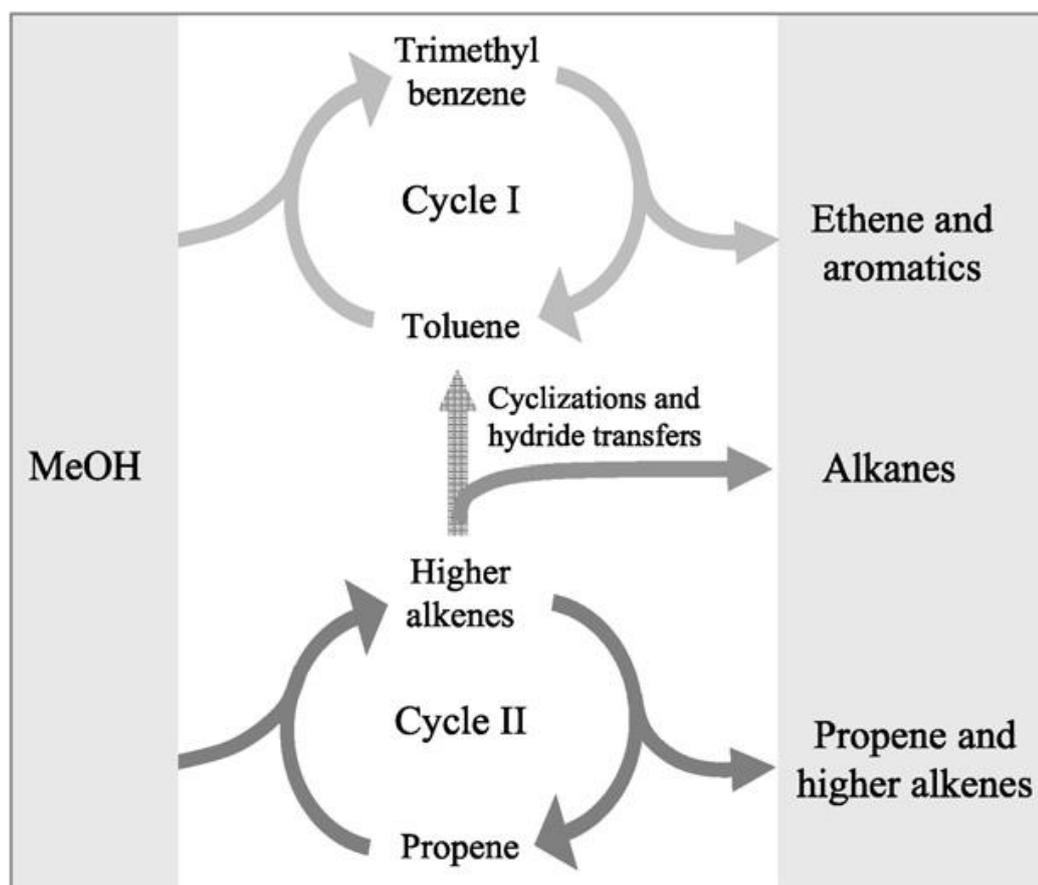


Рисунок 1.10 – Предполагаемая концепция двойного цикла превращения метанола на H-ZSM-5 [27]

Анализируя полученные данные, авторы полагают, что в случае использования H-ZSM-5 эти циклы не могут быть полностью независимыми. Происходит постоянное образование ароматических соединений во время реакции, следовательно, должна протекать соответствующая ароматизация высших олефинов, образующихся в цикле II. Это означает, что цикл I не может протекать без цикла II.

В случае конверсии этанола, авторы считают, что пропилен в значительных количествах образуется при крекинге углеводородов C_6 , а не образуется в качестве интермедиата при образовании углеводородов C_2 и C_4 [55]. Как следует из рисунка 1.11, при температурах ниже $300\text{ }^\circ\text{C}$ этилен составляет 90 % всех

газообразных продуктов. С увеличением температуры реакции снижается содержание углеводородов C_2 (этан + этилен) и C_4 (бутан + бутены), при этом процесс становится более селективным по углеводородам C_3 . Крекинг углеводородов C_4 дает эквимольное соотношение углеводородов C_3 и C_1 . Увеличение температуры также ведет к полимеризации углеводородов C_4 в высшие олефины, которые в свою очередь подвергаются крекингу, а также циклизации и ароматизации. Из рисунка 1.12 видно, что жидкие продукты C_{5+} также подвергаются крекингу при температурах выше $300\text{ }^\circ\text{C}$.

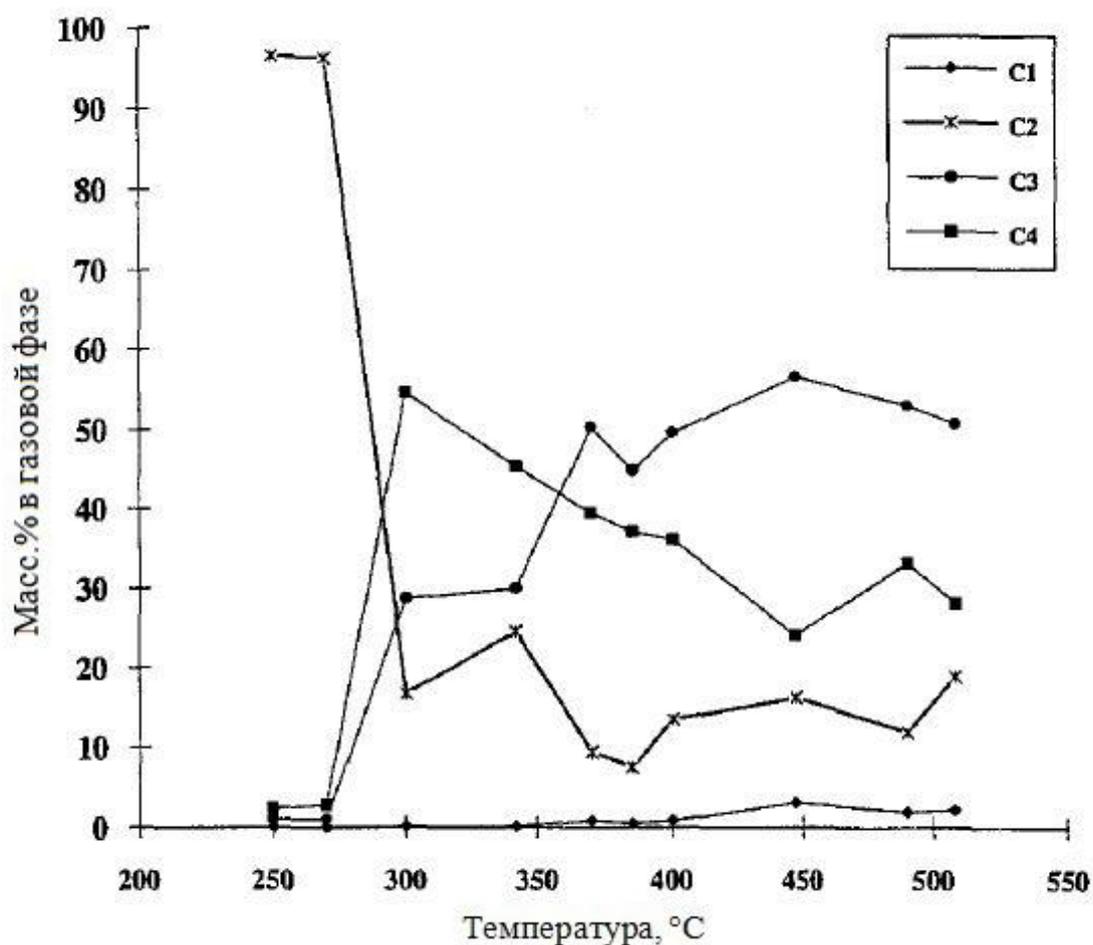


Рисунок 1.11 – Зависимость изменения массового состава газообразных продуктов от температуры [55]

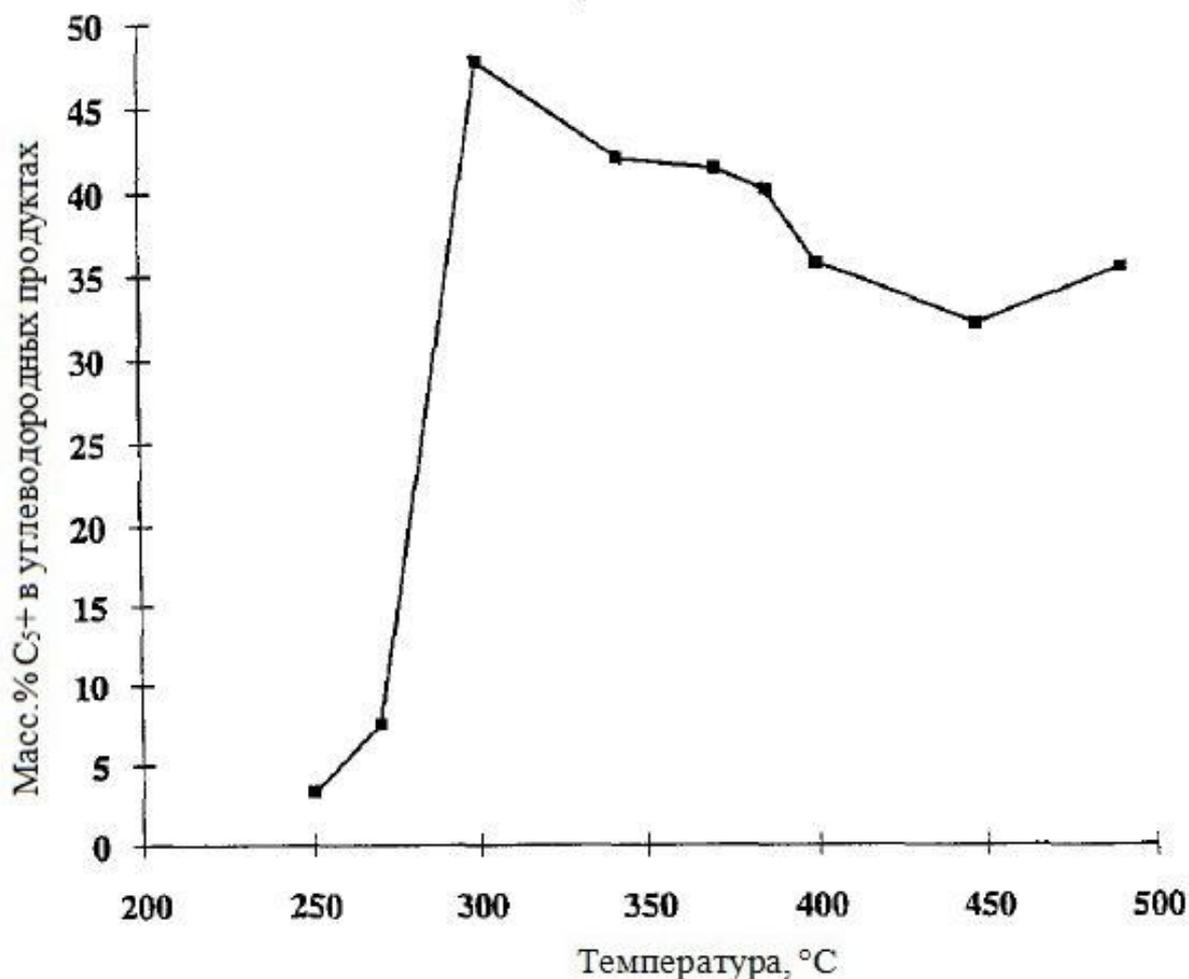


Рисунок 1.12 – Зависимость изменения массовой доли углеводородов C₅₊ от температуры [55]

Максимальная селективность по пропилену наблюдается при степени конверсии метанола 95 %. При значениях степени конверсии ниже 70 % выход ароматических соединений и парафинов незначителен, при дальнейшем увеличении степени конверсии он постепенно увеличивается.

1.1.3 Исследование влияния свойств катализатора (размера частиц, размера пор, силикатного модуля) на показатели процесса

В работе [56] показано, что активность катализатора ZSM-5 в реакциях превращения метанола и селективность образования углеводородов зависит от размера частиц катализатора.

Так, при использовании катализатора с частицами наноразмера степень конверсии метанола выше, чем на катализаторах с частицами микроразмера. Авторы связывают это с большей внутренней поверхностью и большей концентрацией сильных кислотных центров на поверхности наноструктурного цеолита, а также со снижением диффузионного торможения.

Уменьшение размера частиц также в значительной степени влияет на селективность процесса по этилену, пропилену и парафинам C_1-C_4 [57]. Так, при использовании катализатора с размером частиц 100–130 нм (наночастицы) наблюдается большой выход пропилена и алкилароматических соединений. Кроме того, использование такого катализатора позволяет в более мягких условиях (низкой температуре) достигать 100 %-ной степени конверсии метанола, что, в конечном счете, увеличивает срок службы катализатора.

Также при использовании катализатора с частицами наноразмера селективность по пропилену выше, чем для цеолита с частицами микроразмера и с течением времени реакции увеличивается с 42 % до 63 % (рисунок 1.13) [56].

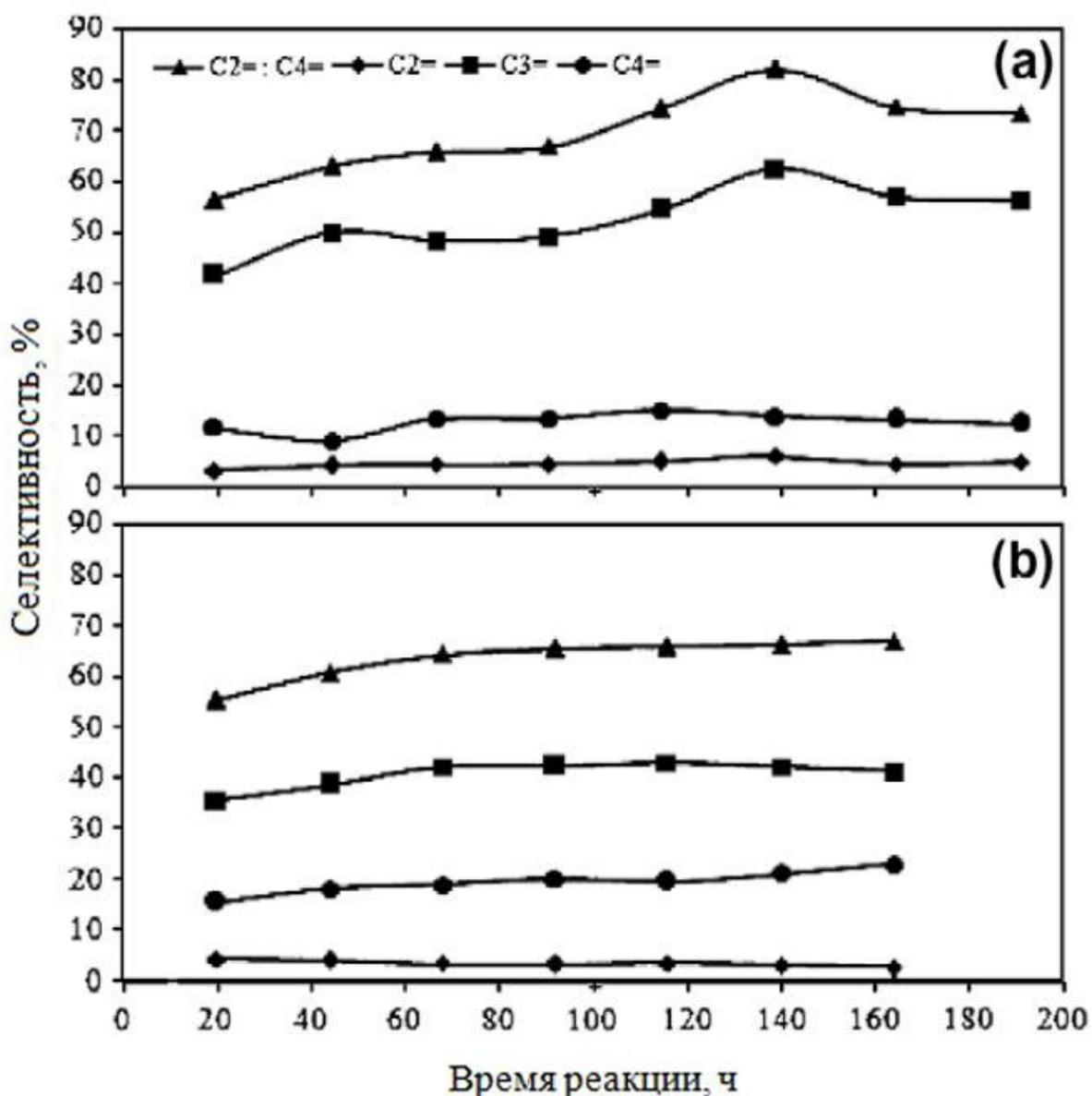
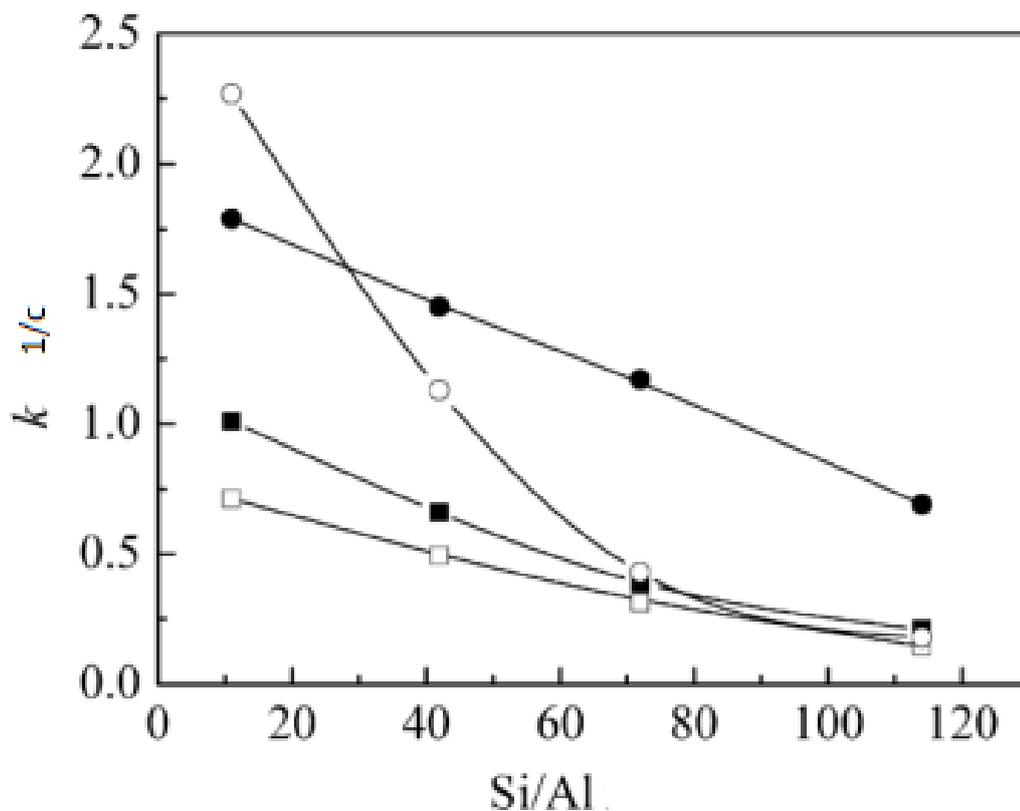


Рисунок 1.13 – Селективности по углеводородам для цеолита с
(а) nano- и (б) микро-размером частиц [56]

Показано, что константы скорости реакций (рисунок 1.7) превращения метанола в углеводороды достаточно сильно зависят от значения силикатного модуля катализатора (рисунок 1.14). С ростом Si/Al (с уменьшением Бренстедовской кислотности) наблюдается уменьшение k_1 и k_2 (константы скоростей образования этилена и пропилена), но при этом значение k_2 всегда больше, чем k_1 . С другой стороны, увеличение Si/Al приводит к уменьшению как константы k_3 , так константы k_4 , но последней, в гораздо большей степени. Все

это приводит к увеличению соотношения пропилена к этилену в продуктах реакции.



(■) k_1 ; (●) k_2 ; (□) k_3 ; (○) k_4

Рисунок 1.14 – Влияние силикатного модуля (Si/Al) на константы скоростей реакций превращения метанола в углеводороды [52]

При увеличении Si/Al выше 72 влияние силикатного модуля на константы скорости и, соответственно, на соотношение пропилена к этилену в продуктах реакции становится незначительным.

Существует предположение о том, что в экспериментах на катализаторах с невысокими значениями силикатного модуля фактором, определяющим селективность процесса по пропилену, является Бренstedовская кислотность, уменьшение которой приводит к увеличению выхода пропилена.

При значениях $Si/Al = 72$ и выше влияние Бренstedовских кислотных центров на селективность образования пропилена становится менее значительным, но при этом наблюдается рост мезопористости катализатора.

Немаловажное значение на свойства катализатора оказывает его мезопористость, которая характеризуется наличием полостей и каналов с эквивалентным диаметром от 2 нм до 50 нм.

Увеличение мезопористости катализатора приводит к увеличению скорости диффузии образующихся низших олефинов в порах катализатора [52] (в частности, пропилена и бутилена) и, как следствие, увеличивает скорость их отвода от реакционных кислотных центров катализатора. В результате этого снижается доля реакций последующего превращения низших олефинов в высшие углеводороды (высшие олефины, парафины, ароматические соединения) и увеличивается выход пропилена и бутиленов.

Щелочная обработка катализатора с силикатным модулем $Si/Al=76$, используемая для увеличения мезопористости цеолита, позволяет повысить селективность по пропилену с 37 до 42,2 % и приводит к уменьшению селективности по этилену с 10,1 до 4,18 %.

Следует отметить, что такая щелочная обработка катализатора не оказывает существенного влияния на стабильность и срок его службы.

1.1.4 Исследование условий проведения процесса (температуры, давления, парциального давления метанола, степени конверсии метанола, состава исходного потока)

Образование углеводородов из метанола – экзотермическая реакция [58].

На рисунке 1.15 приведены энтальпии реакций образования для n-парафинов, линейных альфа-олефинов и метилбензолов из метанола.

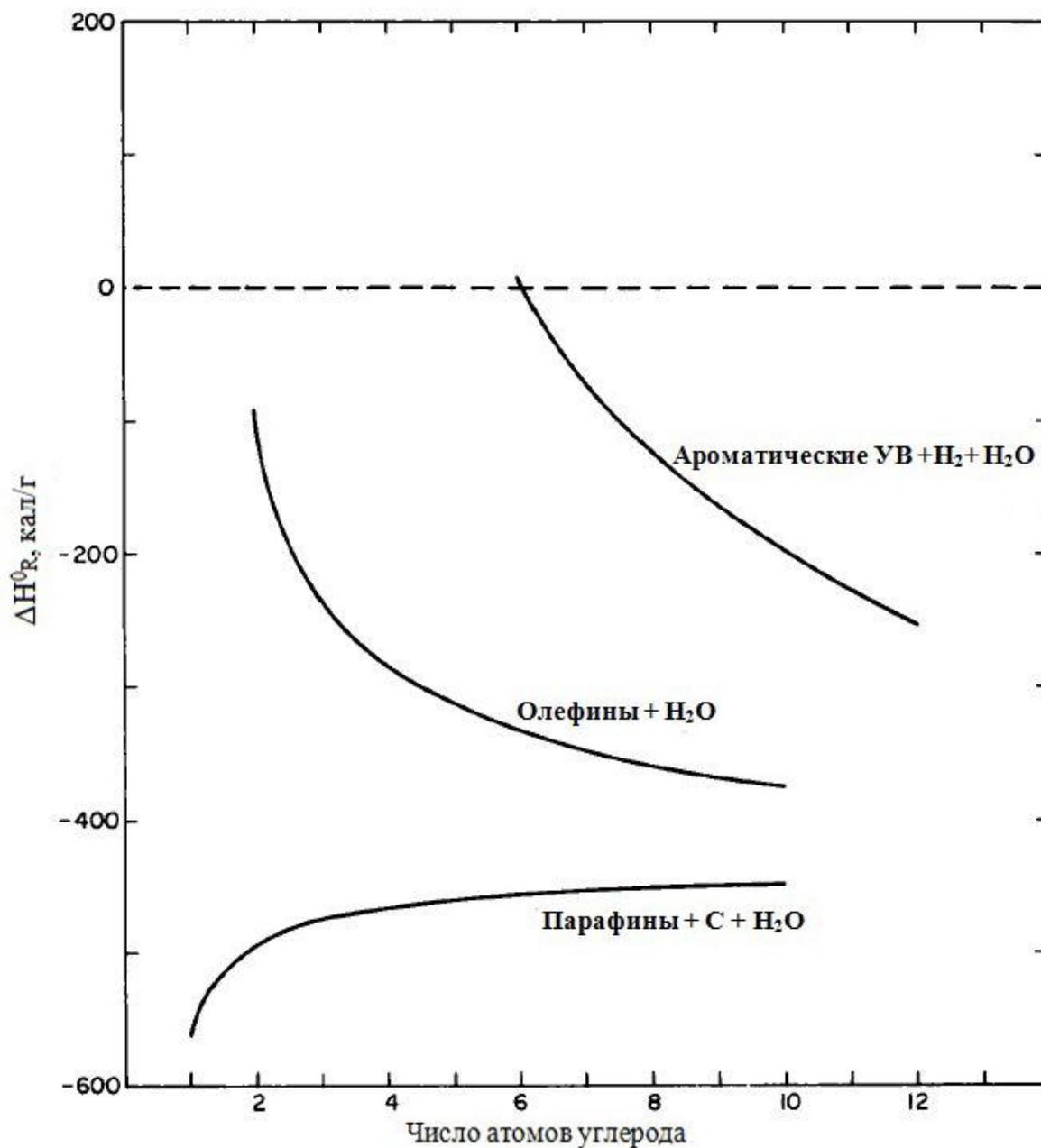


Рисунок 1.15 – Тепловой эффект реакций образования углеводородов из метанола при 600 К [58]

Влияние времени контакта, температуры, общего давления и парциального давления водорода на выход и состав продуктов процесса конверсии метанола на цеолите ZSM-5 исследовано в работе [19].

Показано, что выход углеводородов увеличивается с ростом давления, а присутствие H₂ способствует повышению суммарного выхода углеводородов с

одновременным снижением селективности процесса по полиароматическим соединениям.

Здесь же отмечается, что при использовании в качестве исходного сырья спиртов C_2-C_4 (в место метанола) наблюдается более высокий выход углеводородов. При этом при использовании вторичных и третичных спиртов имеет место не только увеличение выхода углеводородов, но также и увеличение выхода ароматических углеводородов.

В работе [59] приведены результаты исследования влияния давления на конверсию метанола и выход продуктов реакции в присутствии ZSM-5. По результатам исследования делается вывод, что с ростом общего давления, главным образом, увеличивается скорость реакций превращения низших олефинов в углеводороды (в том числе ароматические).

Результаты исследования влияния парциального давления метанола, температуры процесса и времени контакта на степень конверсии и выход продуктов представлены в работе [60].

Показано, что селективность по пропилену увеличивается с ростом степени конверсии метанола за счет крекинга образующегося в процессе гексена. Распределение продуктов зависит от соотношения скоростей метилирования, крекинга и олигомеризации образующихся олефинов.

При низкой степени конверсии метанола доминирующими являются реакции метилирования олефинов C_3-C_6 и крекинга олефинов C_6-C_7 . При высокой степени конверсии метанола распределение продуктов определяется, преимущественно, олигомеризацией и крекингом олефинов.

При понижении парциального давления метанола с 50 до 5 кПа время контакта, требуемое для достижения 100 %-ой степени конверсии метанола, возрастает почти в 5 раз (рисунок 1.16).

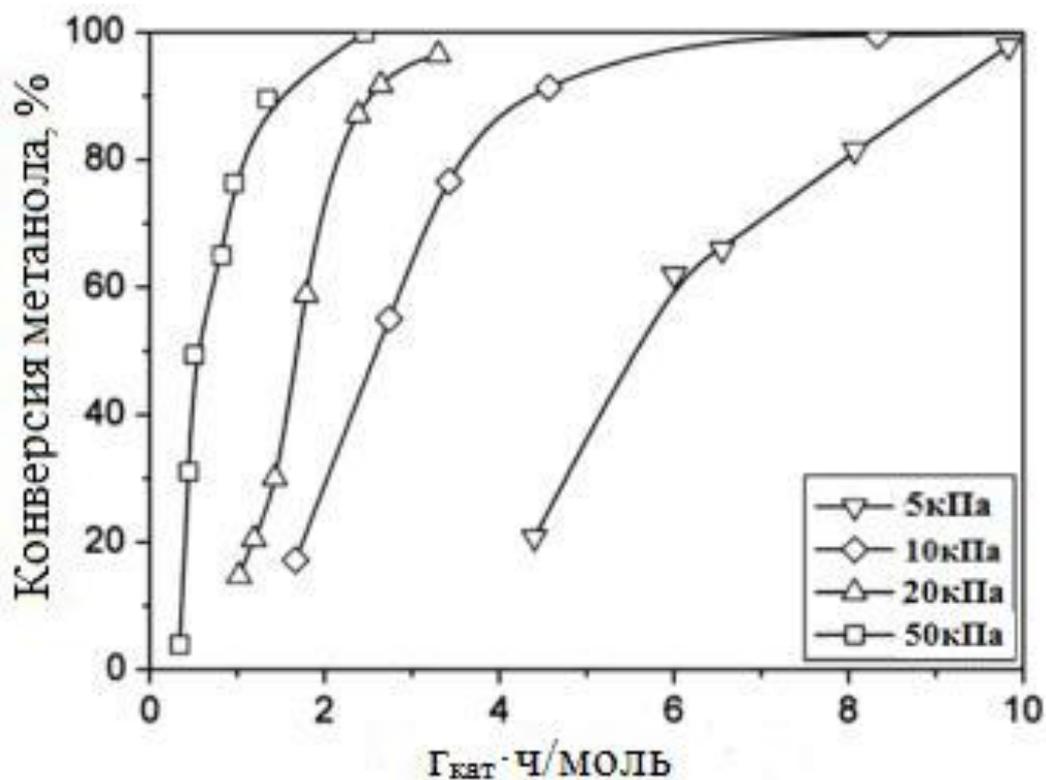


Рисунок 1.16 – Зависимость степени конверсии метанола от времени контакта [60]

При степени конверсии метанола ниже 80 % снижение парциального давления способствует образованию углеводородов C_3-C_5 (главным образом олефинов).

При уменьшении парциального давления метанола с 50 кПа до 5 кПа, селективность по пропилену возрастает на 8 % и составляет 40 %.

При степени конверсии метанола выше 80 % селективность образования пропилена увеличивается, по мере увеличения степени конверсии метанола. В этих условиях снижение парциального давления метанола с 50 до 5 кПа приводит к повышению селективности по пропилену с 42 до 48 %. Вероятнее всего, это связано с тем, что с ростом парциального давления метанола увеличивается скорость реакций образования ароматических соединений.

При одном и том же времени контакта увеличение концентрации воды в исходной смеси приводит к значительному снижению степени конверсии метанола. При низких степенях конверсии метанола (до 80 %) с ростом

соотношения вода : метанол от 0 до 9, селективность образования этилена и пропилена в процессе возрастает с 2 и 5 % до 35 и 45 % соответственно (рисунок 1.17).

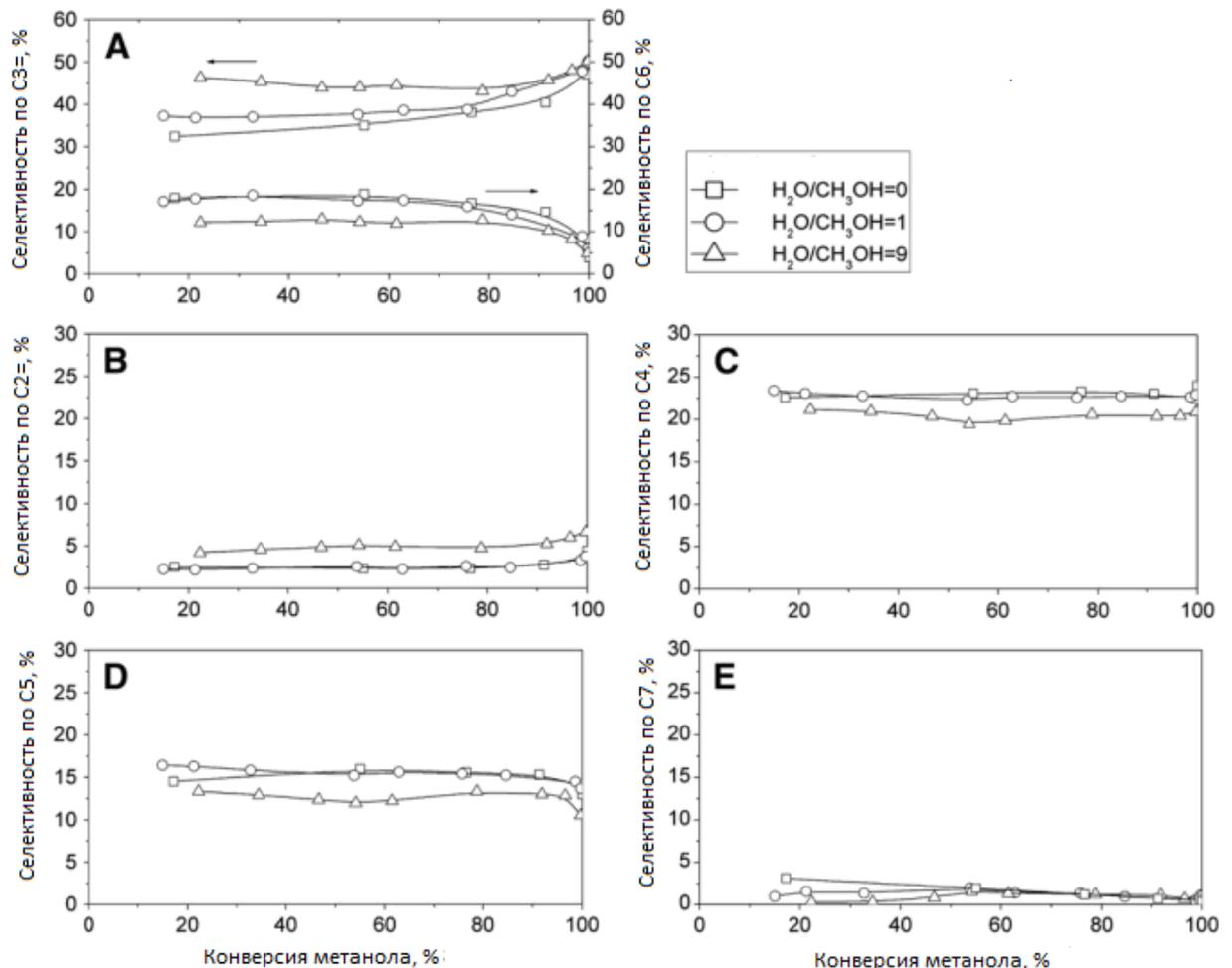


Рисунок 1.17 – Распределение продуктов реакции в зависимости от концентрации воды в исходном потоке метанола [60]

Авторы отмечают, что изменение парциального давления метанола и концентрации воды разным образом влияют на распределении продуктов.

При степени конверсии метанола менее 80% увеличение концентрации воды способствует образованию этилена, в то время как уменьшение парциального давления метанола не оказывает на нее существенного влияния. Увеличение концентрации воды ведет небольшому уменьшению селективности по C_4 – C_5 олефинам, а уменьшение парциального давления метанола способствует

образованию C_4 – C_5 олефинов.

Повышение температуры приводит к увеличению степени конверсии метанола при одинаковом времени контакта, при снижении температуры процесса с 460 до 380 °С для достижения 100 %-ой степени конверсии метанола необходимо почти вдвое увеличить время контакта. При степени конверсии метанола менее 80 %, увеличение температуры с 380 до 460 °С приводит к снижению селективности процесса по пропилену с 41 до 37 %, количество C_6 - и C_7 -углеводородов изменяется незначительно, количество C_4 - и C_5 -алкенов увеличивается с 20 и 12 % до 23 и 16 % соответственно (рисунок 1.17).

1.1.5 Исследование влияния модифицирующих добавок в катализатор

С целью повышения технологических показателей процесса цеолиты могут быть модифицированы. Процесс модификации заключается во введении промотирующей добавки в катализатор и может осуществляться следующими способами: механическим смешением, пропиткой цеолита растворами солей, внедрение металла в каркас цеолита на стадии синтеза (за счет частичного замещения ионов алюминия в решетке цеолита на ионы вводимого металла).

Модифицирование цеолитов сопровождается изменением ряда свойств. В частности, может наблюдаться появление дефектов верхних слоев кристаллической структуры, появление новых поверхностей за счет скалывания внешних слоев кристаллов, изменение числа кислотных центров на поверхности катализатора, изменение диаметра пор и др.

Показано, что ввод фосфора в цеолит повышает гидротермическую стабильность, механическую прочность, устойчивость к закоксовыванию катализатора и способствует увеличению выхода пропилена [16, 17].

Так, при соотношении $P/Al=0,8$ и степени конверсии метанола 100 % выход олефинов C_2 – C_4 достигает 80 %, из которых 50 % занимает пропилен, при этом катализатор сохраняет свою активность в течение 150 часов. Авторы [16] связывают это с тем, что введение фосфора снижает кислотность сильных кислотных центров, что благоприятствует выходу легких олефинов. В работе [17]

улучшение каталитических свойств при введении фосфора объясняется увеличением площади поверхности и объема микропор, а также повышением общей кислотности катализатора.

В работе [23] показано, что при использовании в качестве катализаторов ZSM-5, модифицированных фосфором, метан образуется непосредственно из метанола или через промежуточный диметиловый эфир, а неароматические углеводороды C_{5+} являются промежуточными соединениями при получении C_3 – C_4 углеводородов и образуются в результате вторичных реакций крекинга. Отмечается, что в начале процесса, на входе в реактор, когда между метанолом и диметиловым эфиром достигается равновесие, скорость коксообразования низкая. Основное коксообразование происходит за счет превращения сырья в олефины и промежуточные продукты реакции. После основной реакционной зоны скорость коксообразования снижается, поскольку происходят только вторичные реакции крекинга, и содержание воды достигает максимума.

Время дезактивации катализатора зависит от времени контакта, увеличение скорости подачи сырья вдвое позволяет в 10 раз уменьшить время дезактивации катализатора, но значительно снижает выход олефинов. Подача в качестве сырьевого потока 10 % метанола в азоте, вместо чистого метанола, приводит к снижению производительности катализатора, но при этом растет селективность по пропилену.

Ввод фосфора в состав цеолита ZSM-5 [61] приводит к уменьшению общего числа кислотных центров катализатора, особенно сильных, что в свою очередь приводит к повышению селективности по пропилену до 55,2 % в процессе конверсии метанола при 100 % преобразовании сырья. Удельная производительность катализатора на цеолитах данного типа с силикатным модулем $Si/Al=220$ (данное значение является оптимальным по выходу продукта и стабильности катализатора) составляет до 18,8 ммоль пропилена/г катализатора*ч.

Одним из способов модификации цеолитов является их обработка растворами щелочей. Показано, что при обработке щелочью происходит селективное удаление из кристаллической решетки цеолита кремния, что приводит к увеличению площади внешней поверхности и увеличению объема мезопор, благодаря чему облегчается диффузия C_{5+} углеводородов из кристалла цеолита.

В статье [18] для улучшения производительности процесса цеолит ZSM-5 предварительно обрабатывают NaOH. Обработка катализатора 0,2 М раствором щелочи увеличивает срок его службы почти в 3,3 раза. Селективность процесса по углеводородам C_5 увеличивается в 1,7 раза, так как реакция переноса водорода протекает гораздо быстрее, что приводит к увеличению выхода ароматических и парафиновых соединений. Максимальное соотношение пропилена к этилену достигается при средних значениях степеней конверсии метанола.

В работе [20] исследовано влияние иридия на процесс превращения метанола в углеводороды. Пропитка порошка HZSM-5 иридием с последующим экструдированием с использованием в качестве связующего соединения алюминия, приводит к уменьшению удельной поверхности катализатора, уменьшению объема и диаметра пор, а также уменьшению силы кислотных центров. Это повышает селективность процесса по пропилену на 8 % (она составляет 52 %) и увеличению стабильности катализатора. Пропитка же иридием экструдированного ранее HZSM-5 резко сокращает срок службы катализатора.

Модифицированный бором катализатор B-Al-ZSM-5 обладает большим сроком службы (в 7 раз выше по сравнению с обычным HZSM-5) и каталитической активностью. Вероятнее всего, его каталитическая стабильность связана с увеличением в цеолите количества слабых кислотных центров из-за введения бора в состав катализатора [21]. Ввод бора уменьшает скорость образования коксовых отложений и увеличивает срок службы катализатора [62].

Основными продуктами в процессах конверсии метанола на цеолитах ZSM-5, модифицированных цинком и медью (ZnO/HZSM-5, CuO/HZSM-5 и CuO/ZnO/HZSM-5) являются этилен, пропилен, диметиловый эфир, толуол, бензол, этилбензол, этилтолуол, триметилбензол и тетраметилбензол [22].

Добавка ZnO к CuO/HZSM-5 способствует снижению коксообразования, не оказывая влияния на выход продуктов. Коксообразование на ZnO/HZSM-5 еще меньше, но добавка CuO позволяет увеличить выход ароматических продуктов с 66,9 до 69 масс. %, что авторы объясняют появлением в процессе модификации дополнительных кислотных центров на поверхности катализатора, которые способствуют образованию углеводородов бензинового ряда. Степень конверсии метанола на HZSM-5, ZnO/HZSM-5, CuO/HZSM-5 и CuO/ZnO/HZSM-5 составляет 38, 60, 97 и 95 % соответственно.

Модифицирование цеолита ZSM-5 диоксидом циркония ZrO_2 и фосфорной кислотой H_3PO_4 способствует появлению дополнительных кислотных центров в цеолите, что приводит к увеличению выхода продукта [63]. При температуре процесса 450 °C соотношение пропилена к этилену в продуктах реакции составляет примерно 16, селективность процесса по пропилену достигает 45,4 %, а при 250 °C соотношение пропилена к этилену в продуктах реакции падает до 1,9; степень конверсии диметилового эфира мала, селективность процесса по C_2 – C_4 углеводородам составляет 75,2 %.

Катализаторы Na-ZSM-5 проявляют высокую каталитическую активность: степень конверсии метанола незначительно уменьшается с ростом силикатного модуля цеолита, это приводит к увеличению селективности процесса в отношении пропилена и бутилена и снижению выхода легких алканов, этилена и ароматических соединений, которые могут быть получены в большом количестве в аналогичных условиях на катализаторе HZSM-5. Вследствие повышения силикатного модуля происходит снижение концентрации Бренстедовских кислотных центров, ответственных за реакцию переноса водорода, что в свою очередь приводит к повышению селективности процесса по пропилену и

бутилену. В процессе на катализаторе Na-ZSM-5 с силикатным модулем $Si/Al=220$ пропилен может быть получен с селективностью 45,9 %. Обработка Na-ZSM-5 ионами аммония приводит к увеличению силы кислотности и образованию новых Бренstedовских кислотных центров, вследствие этого селективность процесса по пропилену и бутилену уменьшается [24].

Возможно также проведение сопряженной конверсии метанола с C_4 -углеводородами (62,2 масс. % – бутан; 34,4 масс. % – н-бутилены; 3,3 масс. % – пропан) [25]. Оптимальными с точки зрения максимальной селективности процесса по пропилену являются следующие условия: температура 450 °C, объемная скорость подачи $0,6 \text{ ч}^{-1}$, соотношение метанол: C_4 -фракции = 0,3. Общее время протекания реакции не оказывает значительного влияния на выход пропилена в случае сопряженной конверсии метанола и C_4 -фракции, но увеличение общего времени протекания реакции в случае отдельной конверсии метанола и C_4 -фракции способствует снижению выхода пропилена.

Для увеличения выхода пропилена катализаторы также можно модифицировать лантаном. Максимальный выход пропилена (46 масс. %) достигается в том случае, когда содержание La в катализаторе составляет 1,42 масс. %. Вероятно, положительный эффект от введения La в катализатор обусловлен образованием новых кислотных центров. Использование HZSM-5, содержащего 1,5 масс. % La, обеспечивает высокий выход пропилена за счет умеренной плотности и благоприятного расположения кислотных центров катализатора.

Цеолит ZSM-5 модифицированный молибденом, по сравнению с катализатором не подвергавшимся модификации, демонстрирует увеличение соотношения пропилен к этилену с 3,83 до 7,30 и увеличение селективности по пропилену с 40,92 до 45,04 % [64]. Модифицирование приводит к снижению Бренstedовской кислотности цеолита, при этом скорость расходования пропилен снижается значительно, чем скорость расходования этилена, что приводит к увеличению селективности по пропилену.

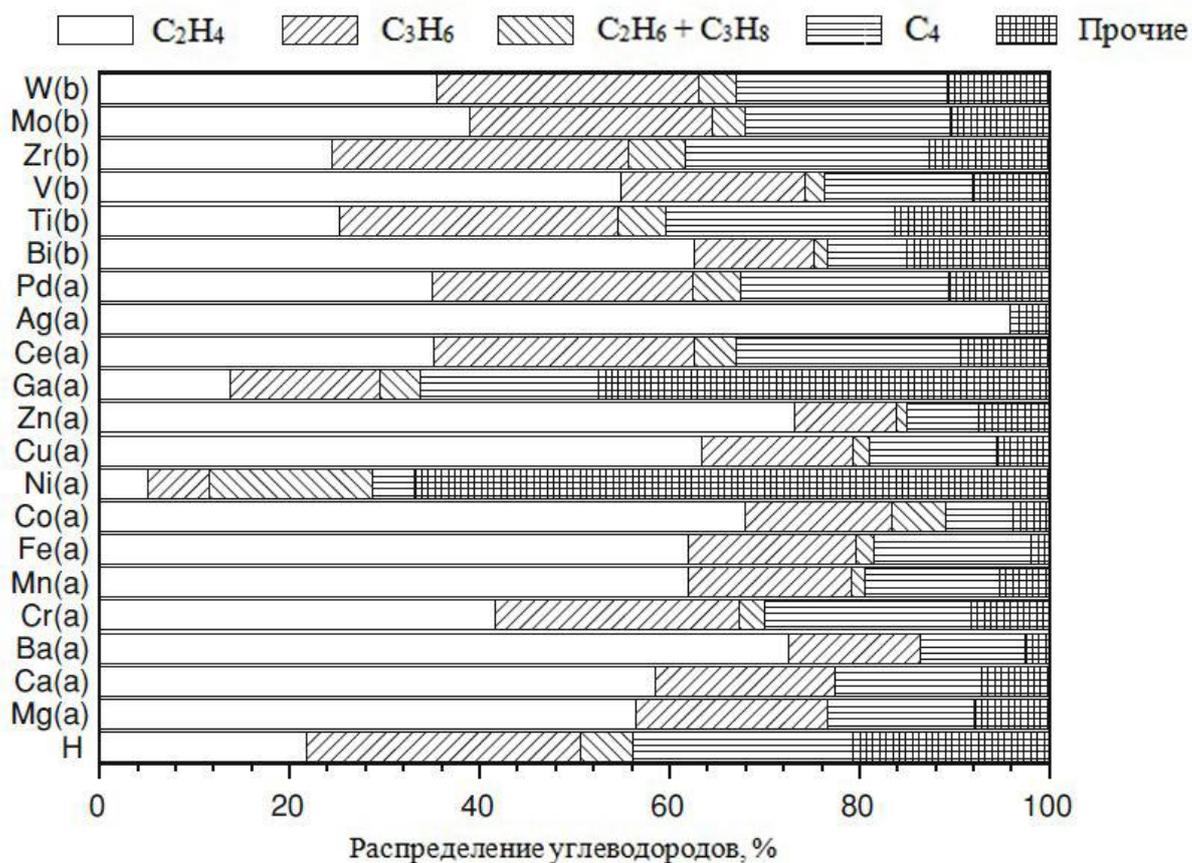
Включение в цеолит ZSM-5 железа на стадии синтеза приводит к улучшению производительности катализатора в процессе превращения этанола в жидкие и газообразные углеводороды [28], что можно объяснить уменьшением силы кислотных центров. При этом максимальный выход жидких углеводородов наблюдается для образца катализатора с содержанием железа 0,5 масс. %.

Проведение процесса в присутствии смесового катализатора H-ZSM-5 и β -Ga₂O₃ приводит к увеличению выхода ароматических углеводородов [10], главным образом ксилолов, этилбензола и триметилбензолов. Авторы полагают, что при контакте кристаллов цеолита и оксида галлия образуются активные центры, которые легко активируют связь C–H.

В случае конверсии этанола, добавка оксида галлия приводит к увеличению срока службы катализатора и выходу пропан-пропиленовой фракции на свежем катализаторе [26].

Пропитка цеолита оксидом циркония приводит к значительному снижению выхода жидких продуктов, и катализатор практически теряет свою активность в олигомеризации этилена после 4 часов конверсии этанола.

В работе [29] было исследовано влияние введения в цеолит ZSM-5 (Si/Al=80) ионов различных металлов на процесс конверсии этанола. Ионы Mg, Ca, Ba, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ce, Ag и Pd были введены ионообменным методом, а Bi, Ti, V, Zr, Mo и W методом пропитки. На рисунке 1.18 приведено распределение образующихся продуктов на модифицированных цеолитах по сравнению с исходным H-ZSM-5.



(a) ионообменный метод; (b) метод пропитки

Рисунок 1.18 – Распределение продуктов реакции для модифицированного цеолита ZSM-5 (Si/Al=80) Условия реакции: катализатор 0,2 г; 0,1 МПа; 723 К; общий расход 25 мл/мин; $P_{C_2H_5OH} = 20$ кПа; время реакции 30 мин [29]

Введение щелочных металлов (Mg, Ca и Ba) приводит к значительному увеличению выхода этилена и уменьшению выхода пропилена по сравнению с исходным цеолитом H-ZSM-5. Похожий каталитический эффект наблюдается при модифицировании Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Ag, Bi и V. Присутствие ионов Ni и Ga приводит к увеличению выхода ароматических и алифатических C_{5+} углеводородов, в то время как значительно снижается выход пропилена и этилена. Модификация Cr, Ce, Pd, Ti, Zr, Mo и W увеличивает выход, как пропилена, так и этилена. При этом выход пропилена составляет 26–31 %. Максимальный выход пропилена (31 %) наблюдается на Zr/ZSM-5 (Si/Al=80).

1.1.6 Подведение итогов литературного обзора по процессам превращения спиртов в углеводороды

Таким образом, имеющиеся литературные данные по процессам превращения спиртов в углеводороды позволяют определить наиболее подходящие условия для проведения процесса конверсии метанола:

- конверсию можно проводить на различных катализаторах: цеолитах типа SAPO-34, MCM-22 и MCM-36, EU-1, ZSM-5 и других;

- одну из основных проблем проведения процесса – отложения кокса на катализаторе – можно решить, по видимому, при использовании цеолита ZSM-5, поскольку отложение кокса в порах ZSM-5 происходит гораздо медленнее, чем для других цеолитов и его рабочее время преобладает по сравнению с ZSM-58, EU-1 и бета-цеолитами почти в 70 раз [50];

- кроме того, существенным для выхода продукта и селективности на данном катализаторе является значение силикатного модуля $Si/Al=220$ [61];

- по мере протекания процесса, происходит изменение состава первоначально образующихся продуктов – низкомолекулярных (C_1-C_6) парафинов и олефинов, которые далее образуют ароматические соединения. Повышение интервала температур с 270–300 °C до 350–400 °C ведет к снижению количества неароматических соединений C_{5+} и олефинов.

1.2 КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ ПРОДУКТОВ КОНВЕРСИИ МЕТАНОЛА

Даже в случае проведения процесса в оптимальных условиях суммарный выход этилена и пропилена составляет не более 54 %. [65]. К продуктам первичного крекинга метанола и этанола помимо целевых низших олефинов относятся линейные n-парафины, олефины C_4-C_{10} , а также некоторое количество ароматических углеводородов.

Известно, что в случае каталитического крекинга тяжелого углеводородного сырья, повторный крекинг продуктов первичной каталитической конверсии позволяет повысить суммарный выход легких

олефинов [66]. Дополнительный крекинг C_{4+} углеводородов, получаемых в процессе превращения метанола в олефины, позволяет повысить суммарный выход легких олефинов до 85–90 %, а соотношение пропилена к этилену до 2,1 [34]. Для повышения выхода легких олефинов в катализатор включают ZSM-5 [9]. В частности, крекинг н-гексана на наночастицах HZSM-5 с $Si/Al = 150$ позволяет получать легкие олефины с высоким выходом (до 60,5 %) при высоких значениях степени конверсии сырья (до 94,7 %) и одновременно стабильно высокой каталитической активности цеолита в течение 50 ч [67]. При превращении н-парафинов C_6 – C_{10} , в качестве продуктов, помимо легких олефинов, образуется значительное количество ароматических соединений (до 48 масс. % в жидких продуктах) [68]. Таким образом, для получения ароматических углеводородов из алканов также целесообразно использование катализаторов на основе ZSM-5 [69–74]. При конверсии высших н-алканов (C_{16} – C_{28}) распределение продуктов зависит от силы кислотности компонентов катализатора. На катализаторах с достаточно высокой кислотностью увеличивается селективность образования н-парафинов C_3 – C_5 и н-парафинов C_4 – C_5 , а выход олефинов увеличивается вдвое, в связи с увеличением степени конверсии. Применение цеолитов HZSM-5 способствует образованию олефинов нормального строения [75].

Предполагается, что дальнейший каталитический крекинг продуктов конверсии C_1 – C_2 спиртов также позволит повысить суммарный выход целевых C_2 – C_3 -олефинов.

1.2.1 Технологические показатели и условия проведения процесса

Согласно литературным данным, для селективного получения легких олефинов из тяжелых н-парафинов используют цеолиты типа ZSM-48 (образование изопарафинов в случае применения данного катализатора минимально). Процесс гидроконверсии осуществляют при 320–420 °С, объемной скорости подачи от 0,5 до 5 ч⁻¹ в стальном ректоре-трубе. В случае эксперимента

на гексадекане (C_{16}) степень конверсии достигает 76 %, суммарный выход более низкомолекулярных алканов (C_7 – C_{13}) составляет 74–85 % [76].

Углеводороды C_4 – C_7 , полученные в результате крекинга нефти, подвергают каталитическому крекингу на HZSM-5 [77]. Эксперимент проводят при 300–700 °С, объемной скорости подачи от 1 до 20 ч⁻¹. При значениях объемной скорости подачи менее 1 ч⁻¹ повышается степень конверсии, но это приводит к протеканию дополнительных побочных реакций и, как следствие, к падению селективности процесса по целевым олефинам – этилену и пропилену. В тоже время, превышение объемной скорости подачи выше 20 ч⁻¹, также приводит к снижению селективности процесса в связи с падением степени конверсии и уменьшением каталитической активности цеолита. Суммарный выход этилена и пропилена достигает 40,4 %.

В случае конверсии C_2 – C_4 н-олефинов повышение температуры с 300 до 450 °С приводит к повышению скорости расходования бутена и понижению скорости расходования этилена и пропилена [78].

Зависимость скорости процесса от парциального давления олефинов выглядит следующим образом (формула 1.7):

$$(-r_o) = \frac{kKC_L p_O p_{Oinlet}}{1 + Kp_{Oinlet}} = \frac{k'p_{Oinlet}^2(1-x)}{1 + Kp_{Oinlet}}, \quad (1.7)$$

где $(-r_o)$ – скорость расходования олефина;

k – константа скорости химической реакции;

K – константа равновесия между олефином в газовой фазе и адсорбированном на активном центре катализатора;

C_L – концентрация свободных активных центров катализатора;

p_O – парциальное давление выходящего потока;

p_{Oinlet} – парциальное давление олефинов на входе в реактор;

$k' = kKC_L$;

x – степень конверсии олефина.

Применение высоких температур способствует повышению суммарного

выхода этилена и пропилена, но следует отметить, что с ростом температуры процесса соотношение пропилена к этилену уменьшается [79].

Немаловажную роль в распределении продуктов играет объемная скорость подачи сырья. Доказано, что в случае каталитического крекинга нефти при слишком больших скоростях подачи снижается степень конверсии сырья и, как следствие, выход легких олефинов. К тому же, в литературе отмечается, что добавка Fe к катализатору способствует повышению выхода олефинов на 6 % [80]. Для повышения селективности процесса по этилену HZSM-5 модифицируют также кобальтом и магнием [81]. Для повышения скорости дегидрирования совмещают центры дегидрирования ионов галлия и Бренstedовские кислотные центры: высокая кислотность цеолитного протона способствует рекомбинации водорода и сопутствующему удалению олефинового продукта с галлиевых активных центров. Ионообменный катализатор Ga/HZSM-5, который сочетает в себе оксид галлия и Бренstedовские кислотные центры, имеет высокую активность и способствует минимальному закоксуыванию катализатора [82]. Однако, добавка ионов Ga, в первую очередь, способствует повышению скорости процесса ароматизации [83].

Установлено, что скорость превращения реагентов возрастает с уменьшением частиц ZSM-5, в то время как распределение продуктов не зависит от размера и морфологии частиц катализатора [84]. В случае каталитического крекинга октена-1 увеличение температуры способствует повышению скорости ароматизации. Оптимальной для выхода изопарафинов является температура 300–350 °C [85].

Установлено, что при высоких значениях силикатного модуля ($Si/Al > 80$) скорость образования ароматических соединений минимальна, а добавка катионов щелочных и редкоземельных металлов не только увеличивает общую поверхность катализатора (что приводит к снижению десорбции основного соединения), но и повышает реакцию дегидрирования, которая является одной из причин образования легких олефинов [86].

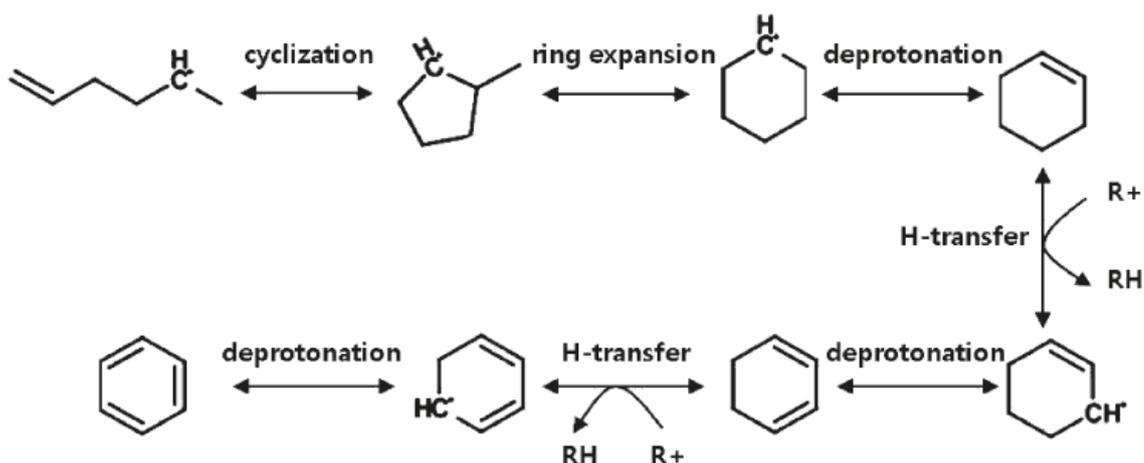


Рисунок 1.20 – Механизм образования ароматических соединений в процессе конверсии парафинов [87]

Благодаря небольшому размеру пор, поверхность взаимодействия между реагентами и цеолитами HZSM-5 большая, что приводит к высокой степени конверсии сырья и высокой селективности образования этилена при каталитическом крекинге н-олефинов [88]. Примерный механизм образования этилена из н-олефинов на HZSM-5 выглядит следующим образом (рисунок 1.21).

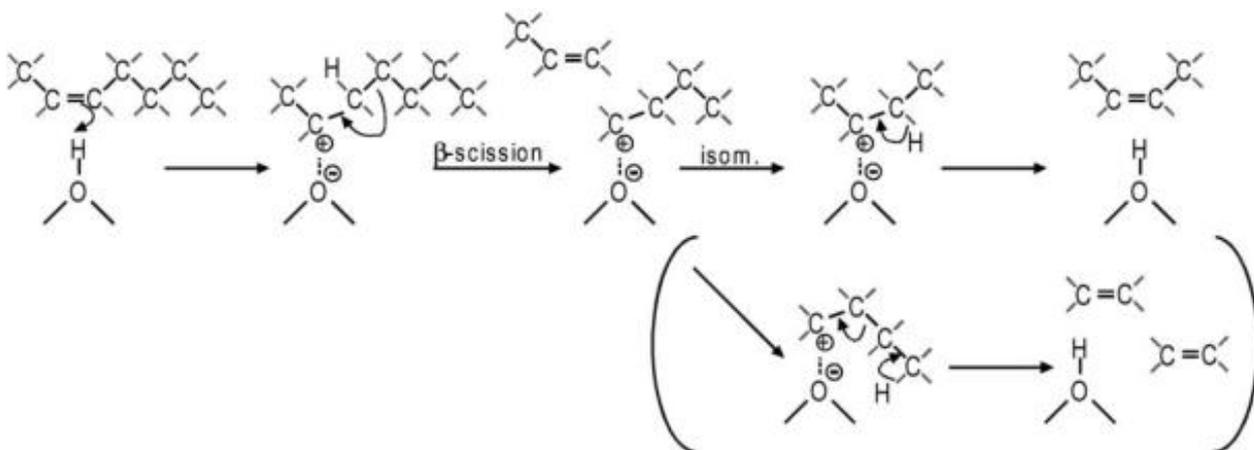


Рисунок 1.21 – Механизм образования этилена в процессе конверсии парафинов [88]

То, что селективность образования легких олефинов тем выше, чем меньше диаметр пор цеолита, подтверждено рядом экспериментальных исследований [89].

На рисунке 1.22 представлен мономолекулярный механизм крекинга парафина на кислотном катализаторе. Молекула парафина протонируется кислотой Бренстеда с образованием карбониевого иона (1), который затем разлагается до парафина и карбениевого иона (2), из которого получают олефин и кислотный протон (3). При бимолекулярном механизме парафин реагирует с карбениевым ионом с образованием меньшего по размеру парафина и большего карбениевого иона (4), который через бета-распад разлагается до олефина и карбениевого иона (5).

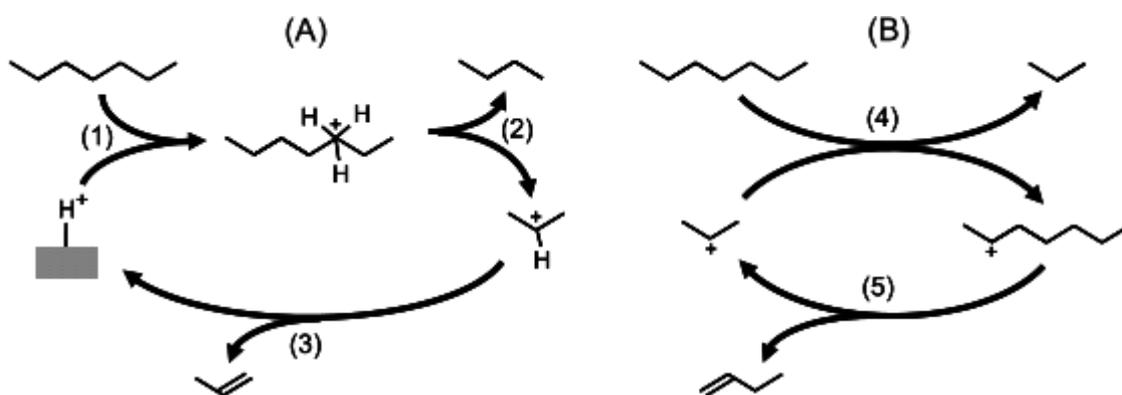


Рисунок 1.22 – Механизм мономолекулярного (А) и бимолекулярного (В) крекинга гептана [89]

Механизм нежелательного переноса водорода представлен на рисунке 1.23.

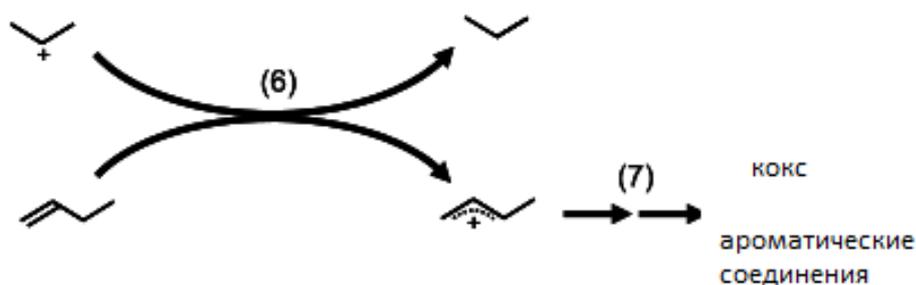


Рисунок 1.23 – Гидридный перенос, приводящий к образованию парафинов, кокса и ароматических соединений [89]

Предположительно, механизм каталитического крекинга *n*-олефинов (на примере *n*-гексена) включает следующие стадии:

- 1) адсорбция реагентов на поверхности катализатора;
- 2) когда молекула олефина приближается к катализатору, протон Бренстедовского кислотного центра цеолита взаимодействует с двойной связью олефина с карбениевого иона;
- 3) разрушение С–С связи в молекуле н-гексена [90].

Существует также предположение, что кинетическая модель каталитического крекинга н-парафинов включает 6 элементарных стадий: адсорбцию (формула 1.8), десорбцию (формула 1.9), протолитический разрыв (формула 1.10), бета-разрыв (формула 1.11), рост цепи (формула 1.12) и передачу водорода [91].

$$k_{ads}(n) = k_{ads}^0 \exp\left(-\frac{a_{ads}}{n}\right), \quad 2 \leq n \leq 21 \quad (1.8)$$

где $k_{ads}(n)$ – константа скорости процесса адсорбции олефина на кислотном центре цеолита, моль/(кг*с);

n – число атомов углерода в олефине;

k_{ads}^0 – предэкспоненциальный множитель, отвечающий за относительную силу стадии адсорбции в общем механизме, моль/(кг*с);

a_{ads} – параметр, отвечающий за связь олефина и карбениевого иона с числом атомов углерода n .

$$k_{des}(n) = k_{des}^0 \exp(-a_{des} n), \quad 2 \leq n \leq 21 \quad (1.9)$$

где $k_{des}(n)$ – константа скорости процесса десорбции олефина на кислотном центре цеолита, моль/(кг*с);

k_{des}^0 – предэкспоненциальный множитель, отвечающий за относительную силу стадии десорбции в общем механизме, моль/(кг*с);

a_{des} – параметр, отвечающий за связь олефина и карбениевого иона с числом атомов углерода n .

$$k_{P-scission}(n) = k_{P-scission}^0 \exp\left(-\left(\frac{a_{scission}}{n} + b_{scission} \left(m - \frac{n}{2}\right)^2\right)\right), \quad (1.10)$$

$$6 \leq n \leq 21 \text{ и } 1 \leq m \leq 21$$

где $k_{P-scission}(n)$ – константа скорости процесса протолитического отщепления на кислотном центре цеолита, моль/(кг*с);

n – число атомов углерода в реагирующей частице;

$k_{P-scission}^0$ – предэкспоненциальный множитель, отвечающий за относительную силу стадии протолитического отщепления в общем механизме, моль/(кг*с);

$a_{scission}$ – параметр, отвечающий за связь олефина и карбениевого иона с числом атомов углерода n

$b_{scission}$ – параметр отвечающий за связь образующихся частиц с числом атомов углерода;

m – число атомов углерода в образующемся карбениевом ионе.

$$k_{\beta-scission}(n) = k_{\beta-scission}^0 \exp\left(-\left(\frac{a_{scission}}{n} + b_{scission}\left(m - \frac{n}{2}\right)^2\right)\right), \quad (1.11)$$

$$6 \leq n \leq 21 \text{ и } 2 \leq m \leq 21$$

где $k_{\beta-scission}(n)$ – константа скорости процесса β -отщепления на кислотном центре цеолита, моль/(кг*с);

n – число атомов углерода в реагирующей частице;

$k_{\beta-scission}^0$ – предэкспоненциальный множитель, отвечающий за относительную силу стадии β -отщепления в общем механизме, моль/(кг*с);

$a_{scission}$ – параметр, отвечающий за связь олефина и карбениевого иона с числом атомов углерода n

$b_{scission}$ – параметр отвечающий за связь образующихся частиц с числом атомов углерода;

m – число атомов углерода в образующемся карбениевом ионе.

$$k_{trf}(n) = k_{trf}^0 \exp\left(-\left(a_{trf}n + \frac{b_{trf}}{m}\right)\right), \quad 3 \leq n \text{ и } m \leq 21 \quad (1.12)$$

где $k_{trf}(n)$ – константа скорости процесса переноса водорода, моль/(кг*с);

n – число атомов углерода в реагирующей частице;

k_{trf}^0 – предэкспоненциальный множитель, отвечающий за влияние реакций роста цепи в общем механизме, моль/(кг*с);

a_{trf} и b_{trf} – параметры, отвечающие за связь участвующих в процессе частиц с длиной цепи атомов углерода;

m – число атомов углерода в образующемся карбениевом ионе.

1.2.3 Подведение итогов литературного обзора по процессам каталитического крекинга продуктов конверсии метанола

На основании литературных данных по процессам каталитического крекинга углеводородов на цеолитах, можно сделать следующие выводы:

– каталитический крекинг различных углеводородов эффективно протекает на цеолитах типа ZSM-5 [68-74];

– использование цеолита с силикатным модулем Si/Al=150 позволяет получать легкие олефины с высоким выходом (до 60,5 %), при высоких значениях степени конверсии сырья (до 94,7 %) и одновременно стабильной высокой каталитической активности цеолита в течение 50 ч [67];

– при превращении *n*-парафинов $C_6 \sim C_{10}$ в качестве продуктов, помимо легких олефинов, образуется значительное количество ароматических соединений (до 48 масс. % в жидких продуктах) [68].

Таким образом, для получения ароматических углеводородов из алканов также целесообразно использование катализаторов на основе ZSM-5 [69-74].

1.3 Выводы и цели

На основе представленных в литературе данных, можно заключить, что на цеолите типа ZSM-5 эффективно проходят два процесса получения углеводородов: (1) конверсия метанола и (2) крекинг, как отдельных классов углеводородов, так и продуктов первичной конверсии метанола. Представляет интерес, можно ли совместить эти процессы и как протекание одного из них влияет на результаты другого.

Данное исследование направлено на установление закономерностей каталитической конверсии низших спиртов и n-парафинов на модифицированных цеолитных катализаторах, т.е. процессов, направленных на разработку нового направления в получении синтетических углеводов.

Для достижения поставленной цели 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_6-C_{10} ;
- исследование совместной конверсии метанола и углеводов прямогонной бензиновой фракции.

Глава 2. ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

2.1.1 Характеристики исходных веществ

2.1.1.1 Метанол (Марка Ч)

Формула: CH_3OH

Основные физико-химические свойства:

Молекулярная масса, г/моль 32,04

Температура, °С:

 кипения 64,7

 плавления -97

Плотность, (d^{20}) г/см³ 0,7918

Показатель преломления, n_D^{20} 1,3288

Представляет собой бесцветную жидкость с запахом спирта, которая смешивается в любых соотношениях с водой и большинством органических растворителей. Предварительной очистке не подвергался.

2.1.1.2 Гексан (Марка Ч)

Формула: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

Основные физико-химические свойства:

Молекулярная масса, г/моль 86,18

Температура, °С:

 кипения 68

 плавления -95

Плотность, (d^{20}) г/см³ 0,660

Показатель преломления, n_D^{20} 1,37506

Представляет собой бесцветную жидкость со слабым запахом, которая растворима в эфире, спирте, хлороформе, плохо растворима в воде. Предварительной очистке не подвергался.

2.1.1.3 Октан (Марка Ч)

Формула: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

Основные физико-химические свойства:

Молекулярная масса, г/моль 114,23

Температура, °С:

кипения 125,52

плавления -57

Плотность, (d^{20}) г/см³ 0,7026

Показатель преломления, n_D^{20} 1,3974

Представляет собой бесцветную жидкость со специфическим запахом, которая неограниченно смешивается с углеводородами. Плохо растворим в диэтиловом эфире, ацетоне и этаноле, практически не растворим в воде. Образует бинарные азеотропные смеси с бензолом, метанолом, этанолом. Предварительной очистке не подвергался.

2.1.1.4 Нонан (Марка Ч)

Формула: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

Основные физико-химические свойства:

Молекулярная масса, г/моль 128,2

Температура, °С:

кипения 151

плавления -53

Плотность, (d^{20}) г/см³ 0,715

Показатель преломления, n_D^{20} 1,405

Представляет собой бесцветную жидкость со специфическим запахом, которая растворима в эфире и спирте. Практически не растворим в воде. Предварительной очистке не подвергался.

2.1.1.5 Декан (Марка Ч)

Формула: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

Основные физико-химические свойства:

Молекулярная масса, г/моль 142,29

Температура, °С:

кипения 174,1

плавления -27,9

Плотность, (d^{20}) г/см³ 0,730

Показатель преломления, n_D^{20} 1,41189

Представляет собой бесцветную жидкость с характерным запахом бензина, которая растворима в органических растворителях и практически не растворима в воде. Предварительной очистке не подвергался.

2.1.1.6 Октен-1 (Марка Ч)

Формула: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

Основные физико-химические свойства:

Молекулярная масса, г/моль 112,22

Температура, °С:

кипения 122-123

плавления -101

Плотность, (d^{20}) г/см³ 0,715

Представляет собой бесцветную жидкость с характерным запахом, которая растворима в органических растворителях и практически не растворима в воде. Предварительной очистке не подвергался.

2.1.1.7 Нонен-1 (Марка Ч)

Формула: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

Основные физико-химические свойства:

Молекулярная масса, г/моль 126,24

Температура, °С:	
кипения	146,87
плавления	-81,37
Плотность, (d ²⁰) г/см ³	0,715

Представляет собой бесцветную жидкость с характерным запахом, которая растворима в органических растворителях и практически не растворима в воде. Предварительной очистке не подвергался.

2.1.1.8 *n*-Ксилол (Марка Ч)

Формула: C₆H₄(CH₃)₂

Основные физико-химические свойства:

Молекулярная масса, г/моль	106,17
Температура, °С:	
кипения	136-142
Плотность, (d ²⁰) г/см ³	0,860-0,870

Представляет собой бесцветную жидкость, которая растворима в органических растворителях и практически не растворима в воде. Предварительной очистке не подвергался.

2.1.1.9 Диэтилбензол (Марка Ч)

Формула: C₆H₄(C₂H₅)₂

Основные физико-химические свойства:

Молекулярная масса, г/моль	134
Температура, °С:	
кипения	181,1-183,8
плавления	-83
Плотность, (d ²⁰) г/см ³	0,86196-0,87996

Представляет собой бесцветную жидкость, которая растворима в органических растворителях и практически не растворима в воде. Предварительной очистке не подвергался.

2.1.1.10 Прямогонная бензиновая фракция

Состав приведен в приложении А (таблица А.1).

Представляет собой бесцветную жидкость с характерным запахом бензина, которая растворима в органических растворителях и практически не растворима в воде. Предварительной очистке не подвергалась.

2.1.2 Катализаторы

В работе использовали следующие каталитические системы, синтезированные сотрудниками Института химии нефти СО РАН*:

- 1) исходный цеолит с силикатным модулем (Si/Al) 60, без промотирующих элементов – алюмосиликат (H-AC);
- 2) галлоалюмосиликат с силикатным модулем 60 (Ga-AC);
- 3) цирконийалюмосиликат с силикатным модулем 60 (Zr-AC);
- 4) цинкхромалюмосиликат с силикатным модулем 40 (Zn-Cr-AC).

Синтез элементоалюмосиликатов был осуществлен в гидротермальных условиях путем частичной замены алюминия на другой элемент в исходном алюмокремнегеле. Все катализаторы содержат 20 % связующего вещества – оксид алюминия. Характеристики катализаторов по данным ИК-спектроскопии (инфракрасной спектроскопии), РФА (рентгенофазового анализа) и термодесорбции аммиака приведены в приложении Б (рисунки Б.1–Б.8, таблица Б.1).

Также были использованы синтезированные в Институте химии нефти СО РАН высококремнеземные цеолиты (ВКЦ) с различными добавками:

- 1) НВКЦ + 0,3 % P_2O_5 (Si/Al=220);
- 2) FeВКЦ + 0,3 % P_2O_5 (Si/Al=220), содержание $Fe_2O_3=2,13$ %;
- 3) FeВКЦ + 0,5 % P_2O_5 (Si/Al=220), содержание $Fe_2O_3=2,13$ %.

Методика синтеза ВКЦ описана в работе [92].

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

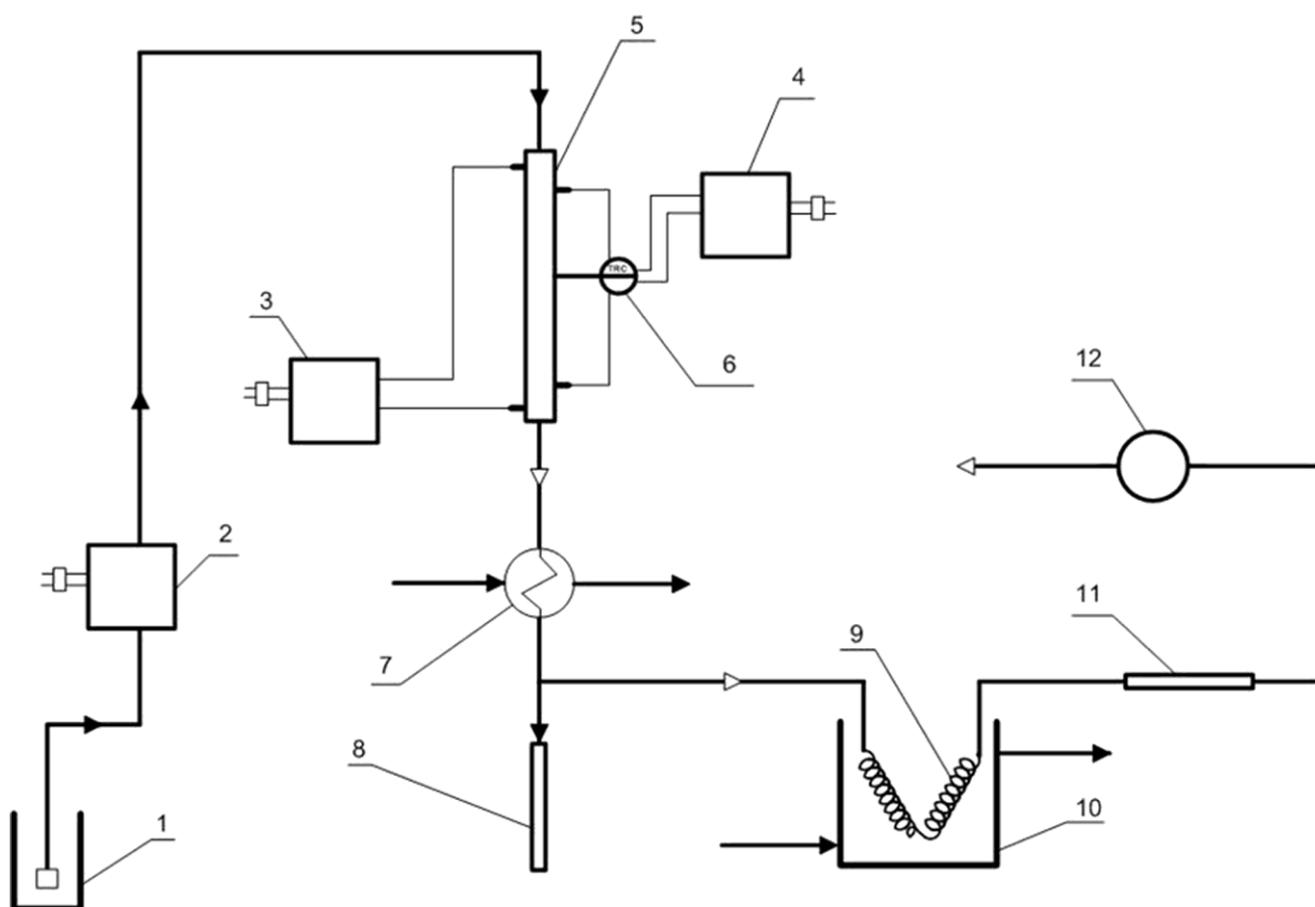
2.1.3 Прочие материалы

- 1) Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.
- 2) Спирт изопропиловый, х.ч. по ГОСТ 9805-84.

2.2 МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

2.2.1 Конверсия спиртов в проточном реакторе со стационарным слоем катализатора

Схема установки с проточным реактором представлена на рисунке 2.1.



- 1 – емкость с исходным спиртом; 2 – перистальтический насос;
 3,4 – лабораторные автотрансформаторы; 5 – реактор; 6 – терморегулятор;
 7 – холодильник-конденсатор; 8 – приемник жидких продуктов; 9 – змеевик;
 10 – холодильник; 11 – трубка с осушителем; 12 – газовый счетчик.

Рисунок 2.1 – Схема установки конверсии метанола в проточном реакторе со стационарным слоем катализатора:

Температуру в реакторе (5) определяли по показаниям терморегулятора (6). Обогрев реактора осуществляли электрическим током. Для поддержания температуры на заданном уровне у реактора имелось две обмотки, подключенные к лабораторным автотрансформаторам. Внешняя обмотка работала в постоянном режиме, а внутренняя автоматически включалась терморегулятором при снижении заданной температуры более чем на $0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ и отключалась при достижении заданной температуры.

В ходе предварительной подготовки установки к проведению исследований был определен температурный профиль реактора и установлена рабочая зона, в которой заданная терморегулятором температура соответствовала реально измеренной. В дальнейшем, при проведении экспериментов, катализатор помещали в рабочую зону.

Методика проведения экспериментов заключалась в следующем: спирт заданной концентрации из емкости (1) с заданным расходом подавали при помощи перистальтического насоса (2) в реактор (5). Реактор, емкостью 100 см^3 , представляет собой кварцевую трубку длиной 20 см и диаметром 2,5 см, верхняя часть которого (4 см) заполнена инертной насадкой, служащей для испарения исходного сырья и распределения потока по сечению реактора. Вдоль всего реактора по центру проходит карман для термопары. Реакционной зоной являлся слой исследуемого катализатора, смешанного с насадкой (6,5 см). Спирт подавали в верхнюю часть реактора, там он испарялся на инертной насадке и в газовой фазе поступал в реакционную зону, где на катализаторе протекала химическая реакция. Часть продуктов реакции конденсировалась в холодильнике (7) и затем поступала в приемник (8). Газообразные продукты через охлаждаемый змеевик (9) и трубку с осушителем (11) поступали на газовый счетчик (12).

Пуск процесса осуществляли путем подачи исходного реагента, которому предшествовал разогрев реактора (5) до температуры на $40\text{--}50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ниже заданной, поскольку процесс конверсии спирта экзотермичен. Момент, когда процесс начинал идти устойчиво – стабильно образовывались газообразные и жидкие

продукты, колебания температуры в реакционной зоне составляли ± 2 °С – принимали за начало эксперимента.

Контроль процесса осуществляли анализируя пробы газообразных продуктов, отбираемые через определенные промежутки времени и усредненные пробы жидкой реакционной массы.

2.2.2 Конверсия углеводородов в проточном реакторе со стационарным слоем катализатора

Схема установки конверсии углеводородов в проточном реакторе со стационарным слоем катализатора идентична схеме представленной на рисунке 2.1, за исключением насоса. При использовании в качестве исходного сырья углеводородов, для их подачи в реактор применялся поршневой насос и специальные, устойчивые к углеводородам шланги.

Эксперименты проводили при атмосферном давлении, температуру варьировали в интервале 310–390 °С, скорость подачи исходного вещества изменяли в пределах 3,3–13,3 г/г катализатора в час. Масса катализатора для всех экспериментов была постоянной и составляла 1,5 г, условное время контакта меняли только за счет скорости подачи исходного вещества.

2.2.3 Регенерация катализатора

Регенерацию катализатора производили путем окисления коксовых отложений на катализаторе кислородом воздуха при повышенной температуре.

После проведения эксперимента реактор с использованным катализатором нагревали до 500 °С, после чего начинали подачу воздуха. Далее процесс регенерации проводили в течение 1,5 часов при температуре 520 °С, следя за тем, чтобы температура не превышала 600 °С, при которой происходит разрушение структуры цеолита. По прошествии 1,5 часов отключали обогрев и прекращали подачу воздуха.

2.3 МЕТОДИКИ АНАЛИЗА

2.3.1 Анализ газофазных продуктов реакции

Для анализа газофазных продуктов реакции использовали хроматограф CHROM 5 с детектором по теплопроводности. Параметры хроматографической колонки и режим работы хроматографа представлены в таблицах 2.1 и 2.2 соответственно.

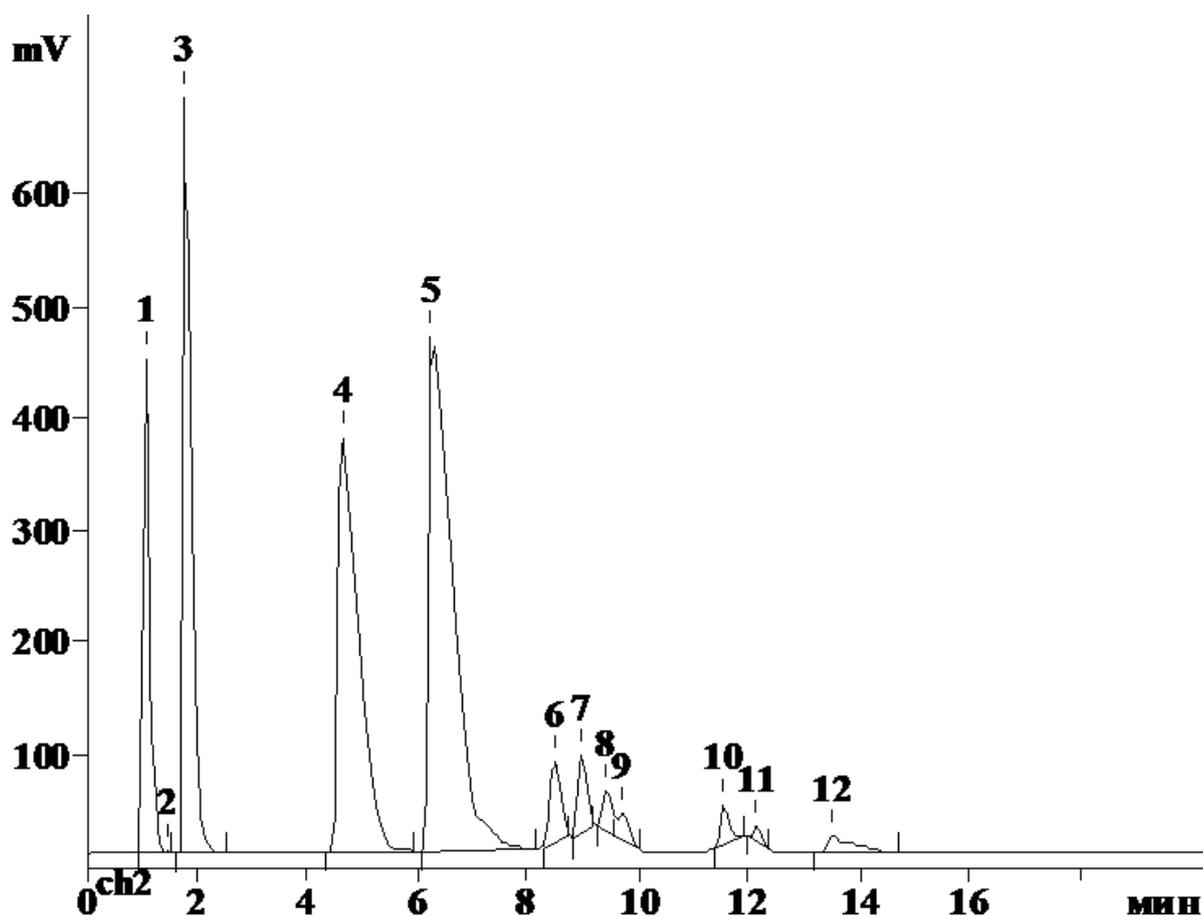
Таблица 2.1 – Параметры хроматографической колонки

Параметр	Значение
Материал колонки	стекло
Длина колонки, м	2,0
Внутренний диаметр колонки, мм	3
Неподвижная фаза (адсорбент)	Полисорб-1
Подвижная фаза	5% FFAP
Размер частиц, мм	0,10-0,25
Расход газа-носителя (гелий), мл/мин	20
Давление газа-носителя на входе, атм	15
Давление газа-носителя на выходе, атм	1

Таблица 2.2 – Режим работы хроматографа

Параметр	Значение	
	°С	мин
Начальная температура, °С	50	2
Конечная температура нагрева, °С	200	10
Скорость нагрева, °С/мин	15	
Охлаждение до температуры, °С	50	2
Температура испарителя, °С	180	
Температура детектора, °С	160	

На рисунке 2.2 в качестве наглядного примера представлена хроматограмма с идентифицированными компонентами полученной смеси продуктов.



1 – N₂, 2 – C₁, 3 – C₂, 4 – C₃, 5 – ДМЭ, 6-9 – C₄, 10-11 – C₅, 12 – C₆

Рисунок 2.2 – Типичная хроматограмма газообразных продуктов
(FeBKЦ+0,5 % P₂O₅, 0,0437 гКт*час/мл)

Для устранения ошибок при отнесении хроматографического пика к какому-либо веществу в анализируемой смеси, предварительно была проведена идентификация всех компонентов смеси для установления ее полного качественного состава. Для идентификации использовались чистые индивидуальные вещества, которые вводили в хроматограф при заданной программе термостатирования, и определяли их времена удерживания.

Для определения количественного состава анализируемой смеси использовали такие параметры хроматографических пиков, которые сохраняют линейную зависимость от концентрации вещества в анализируемой смеси в диапазоне измерений. В нашем случае, в качестве таких параметров использовали площадь пиков, поскольку она в меньшей степени зависит от условий

хроматографирования и обеспечивает более высокую точность измерений.

2.3.2 Анализ жидкофазных продуктов реакции

2.3.2.1 Анализ водноспиртового слоя

Анализ водноспиртового слоя проводили на хроматографе CHROM 5 с детектором по теплопроводности. Параметры хроматографической колонки и режим работы хроматографа представлены в таблицах 2.3 и 2.4 соответственно.

Таблица 2.3 – Параметры хроматографической колонки

Параметр	Значение
Материал колонки	стекло
Длина колонки, м	1,0
Внутренний диаметр колонки, мм	3
Неподвижная фаза (адсорбент)	Полисорб-1
Подвижная фаза	5 % FFAP
Размер частиц, мм	0,10-0,25
Расход газа-носителя (гелий), мл/мин	30
Давление газа-носителя на входе, атм	15
Давление газа-носителя на выходе, атм	1

Таблица 2.4 – Режим работы хроматографа

Параметр	Значение	
	°С	мин
Начальная температура, °С	60	2
Конечная температура нагрева, °С	120	10
Скорость нагрева, °С/мин	15	
Охлаждение до температуры, °С	60	2
Температура испарителя, °С	180	
Температура детектора, °С	160	

Анализ осуществляли с использованием метода внутреннего стандарта. В качестве стандарта использовали изопропанол. К навеске анализируемой водноспиртовой пробы (2,5000 г), добавляли навеску стандарта (2,500 г), после чего смесь закалывали в хроматограф. Необходимые для анализа коэффициенты калибровки были определены по предварительной серии анализов проб известной концентрации. При этом проводили не менее 3-х параллельных вводов для каждой смеси. По результатам хроматограмм параллельных анализов для каждой смеси было вычислено среднее значение отношения площади пика каждого анализируемого вещества – S , к площади пика стандарта – $S_{ст}$. По полученным данным был построен калибровочный график в координатах $(m/m_{ст}) - (S/S_{ст})$. На рисунке 2.3 представлен график калибровки прибора.

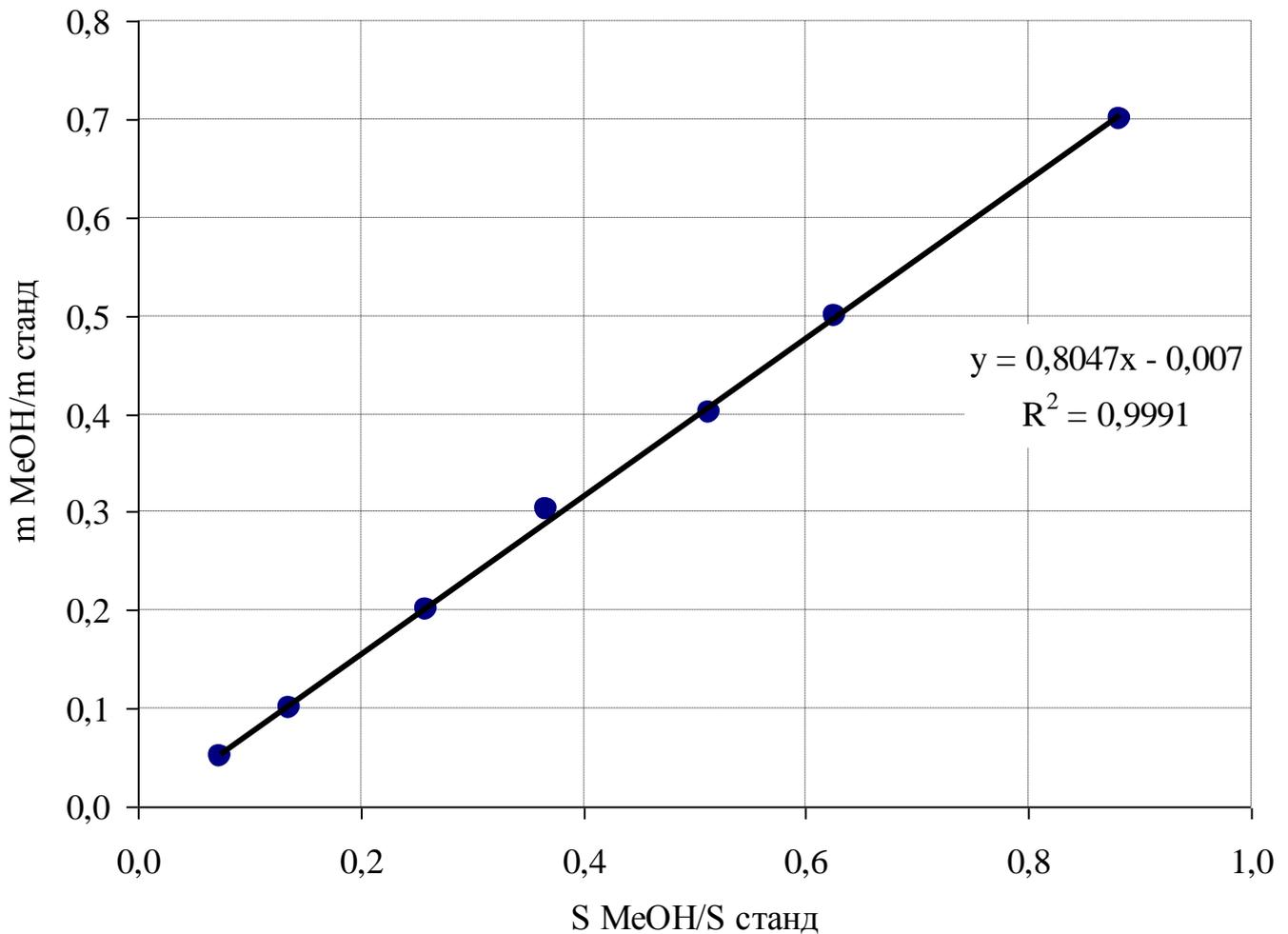


Рисунок 2.3 – Калибровочный график для метанола

Расчет концентрации метанола в анализируемой водноспиртовой пробе проводили по формуле (2.1):

$$C_{\text{MeOH}} = 0,8047 * S_{\text{MeOH}} * m_{\text{ст}} / (S_{\text{ст}} * m_{\text{пр}}) * 100\%, \quad (2.1)$$

где C_{MeOH} – содержание метанола в пробе, масс. %;

S_{MeOH} – площадь пика метанола, мВ*с;

$m_{\text{ст}}$ – масса стандарта, г;

$S_{\text{ст}}$ – площадь пика стандарта, мВ*с;

$m_{\text{пр}}$ – масса пробы водноспиртового слоя, г.

Типичный вид хроматограммы представлен на рисунке 2.4.

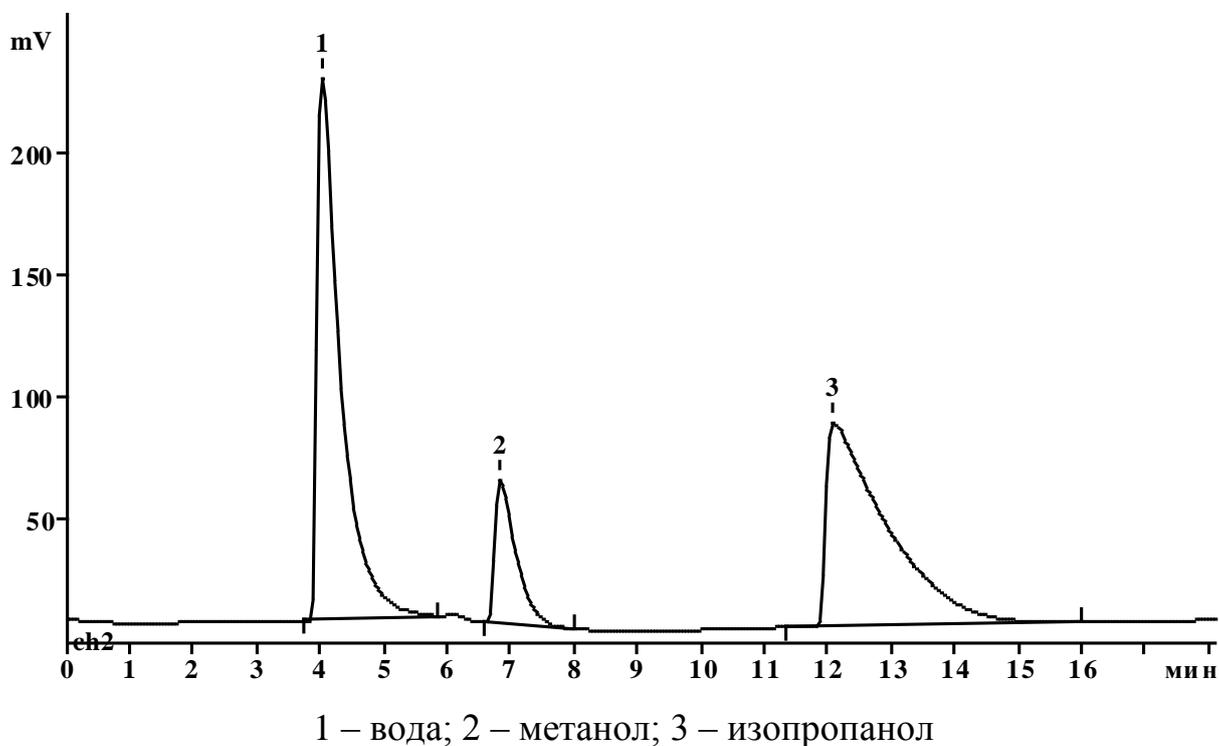


Рисунок 2.4 – Типичная хроматограмма водноспиртового слоя жидкофазных продуктов

2.3.2.2 Анализ органических продуктов

При анализе жидкофазных органических продуктов использовали хроматограф «Кристалл 5000.1», масспектрограф TRACE DSQ. Параметры хроматографической колонки и режима работы хроматографа приведены в таблицах 2.5 и 2.6 соответственно.

Таблица 2.5 – Параметры хроматографической колонки

Параметр	Значение
Материал колонки	стекло
Длина колонки, м	30
Внутренний диаметр колонки, мм	0,25
Неподвижная фаза (адсорбент):	
диметилполисилоксан, %	95
дифенилполисилоксан, %	5
Расход инертного носителя (гелий), мл/мин	20
Давление газа-носителя на входе, атм	4
Давление газа-носителя на выходе, атм	1

Таблица 2.6 – Режим работы хроматографа

Параметр	Значение		
	°С	мин	°С/мин
Начальная температура	40	2	
Нагрев до промежуточной точки			4
Промежуточная точка	180	0	
Нагрев до конечной температуры			25
Конечная температура	290	2	
Охлаждение	60	15	
Температура испарителя	280		
Температура детектора	200		

Для введения пробы применялся микрошприц МШ-10М. Объем вводимой пробы составлял 0,1 мкл. Для идентификации компонентов пробы использовали ионизирующий элемент, находящийся в головке масспектрографа. Принцип работы которого основан на ионизации молекул ионов вещества и испусканием этими веществами квантов энергии (характеристический спектр ионизации частиц). Полученный характеристический спектр испускания сравнивали с библиотечным.

2.3.3 Обработка результатов

Для выявления кинетических закономерностей определяли зависимости парциальных давлений компонентов от времени контакта. Условное время контакта определяли как соотношение массы катализатора к объемному потоку жидкого сырья. Парциальные давления компонентов вычисляли по данным массового анализа жидкой и газообразной фаз, принимая все полученные продукты за 100 %.

Глава 3. ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗА МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ЦЕОЛИТАМИ ПРОЦЕССА КОНВЕРСИИ МЕТАНОЛА

3.1 ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТЫ

Перед проведением исследования необходимо было определить стабильность работы катализатора. Испытанию были подвергнуты следующие образцы: H-AC, Zr-AC, Zn-Cr-AC и Ga-AC. Эксперименты проводили на установке, описанной в разделе 2.2.1, при температуре 390 °С и скорости подачи жидкого метанола $W_{\text{MeOH}} = 5 \text{ ч}^{-1}$. В качестве продуктов получали газообразные (углеводороды C_1-C_6 и диметилвый эфир) и жидкие продукты, состоявшие из органического и водноспиртового слоя. При проведении эксперимента анализировали количество и содержание метанола в образующейся жидкой фазе и вычисляли его степень конверсии, определяли состав образующихся газообразных продуктов (ГУВ), вычисляли выход жидких углеводородов (ЖУВ). При падении степени конверсии на 15 % процесс останавливали. Полученные экспериментальные данные представлены на рисунках 3.1 и 3.2.

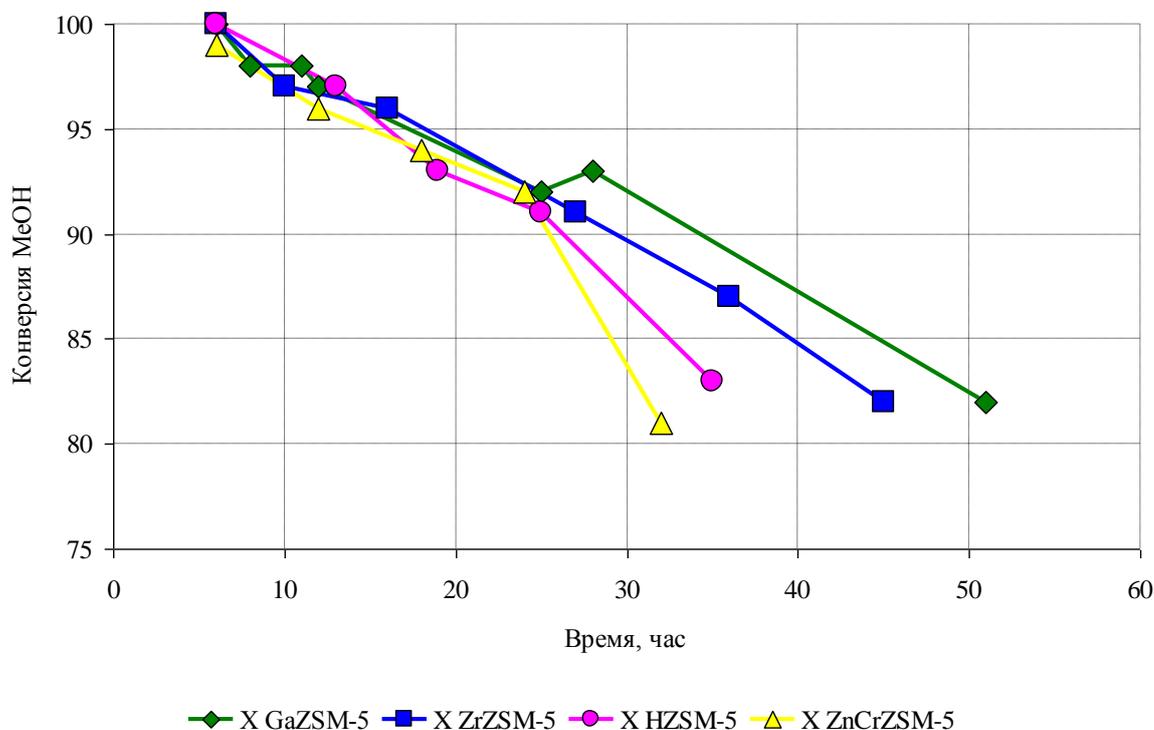


Рисунок 3.1 – Изменение степени конверсии метанола от времени эксплуатации катализаторов ($T=390 \text{ °C}$; $W_{\text{MeOH}} = 5 \text{ ч}^{-1}$)

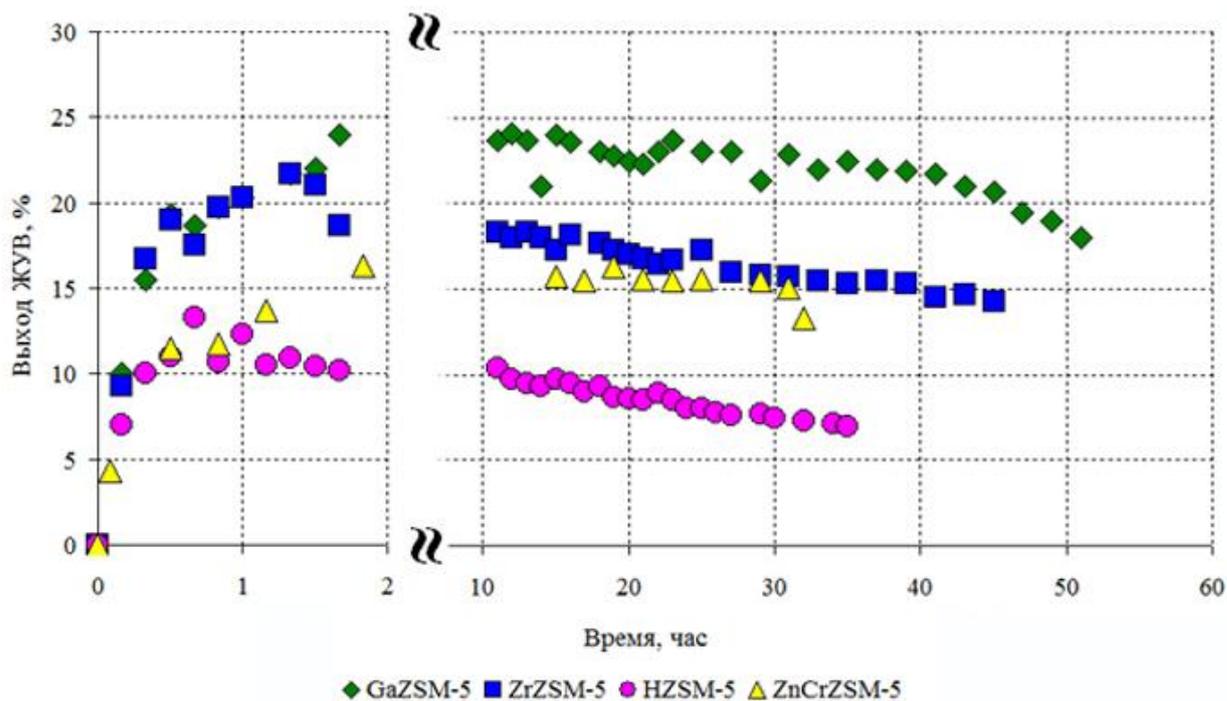


Рисунок 3.2 – Зависимость выхода жидких углеводородов во времени эксплуатации катализаторов ($T=390\text{ }^{\circ}\text{C}$; $W_{\text{MeOH}} = 5\text{ ч}^{-1}$)

Результаты экспериментов в виде зависимости состава жидких и газообразных продуктов от степени конверсии метанола на GaZSM-5 представлены в таблицах 3.1 и 3.2 и рисунках 3.3, 3.4.

Таблица 3.1 – Изменение состава газообразных продуктов на катализаторе GaZSM-5 в зависимости от степени конверсии метанола ($T=390\text{ }^{\circ}\text{C}$; $W_{\text{MeOH}} = 5\text{ ч}^{-1}$)

Углеводороды	Степень конверсии MeOH, %						
	82	92	93	97	98	98	100
CH ₄ , масс. %	3	3	3	3	3	3	3
Углеводороды C ₂ , масс. %	20	17	18	14	13	12	11
Углеводороды C ₃ , масс. %	30	26	26	27	25	26	27
Углеводороды C ₄ , масс. %	33	37	36	40	41	40	42
Углеводороды C ₅ , масс. %	14	17	17	16	18	19	17

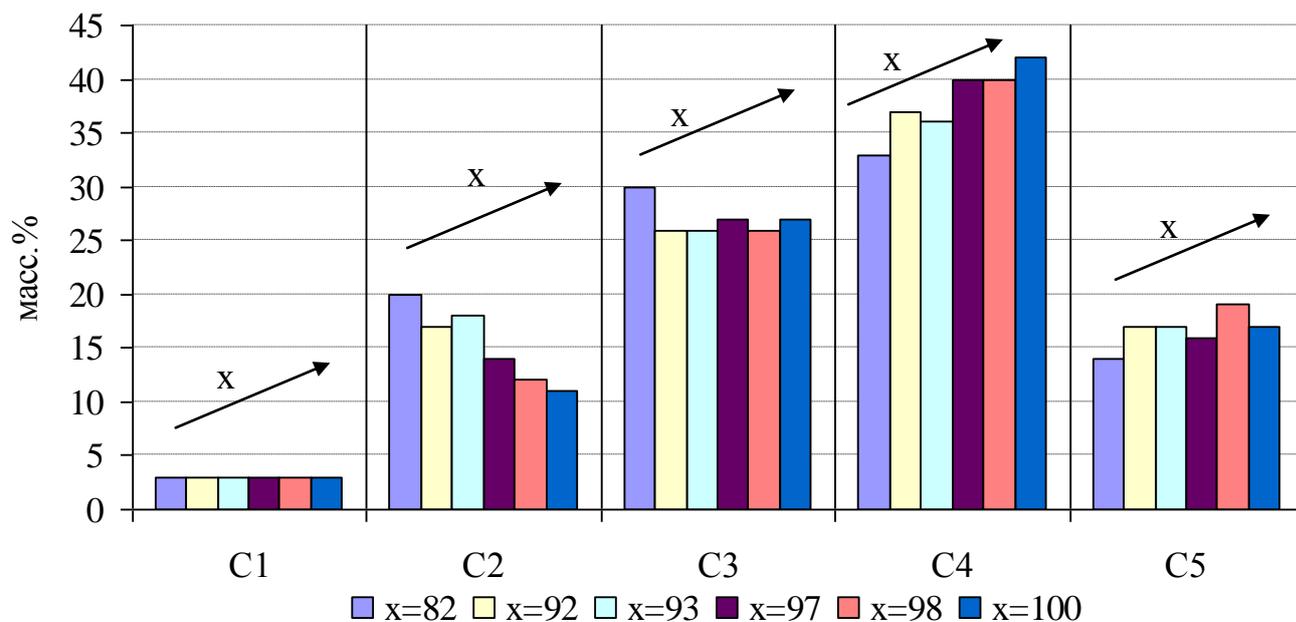


Рисунок 3.3 – Зависимость состава газообразных продуктов на катализаторе GaZSM-5 от степени конверсии метанола ($T=390\text{ }^{\circ}\text{C}$; $W_{\text{MeOH}} = 5\text{ ч}^{-1}$)

Таблица 3.2 – Зависимость степени конверсии метанола и состава жидких органических продуктов от времени работы катализатора GaZSM-5 ($T=390\text{ }^{\circ}\text{C}$; $W_{\text{MeOH}} = 5\text{ ч}^{-1}$)

	Время работы катализатора, час	
	25	12
Степень конверсии метанола, %	92	97
Состав жидких УВ, масс. %		
Углеводороды C_5	15,9	8,0
Углеводороды C_6	6,4	8,0
Бензол	0	3,0
Углеводороды C_7	8	3,5
Толуол	6,6	8,0
Углеводороды C_8	2,6	3,5
Ксилолы	33,2	30,5
Этилбензол	1,9	2,0
Ароматические УВ C_9	6,9	9,6
Триметилбензолы	10,1	15,4
Дурол	1,8	4,0
Остальное	6,6	4,5

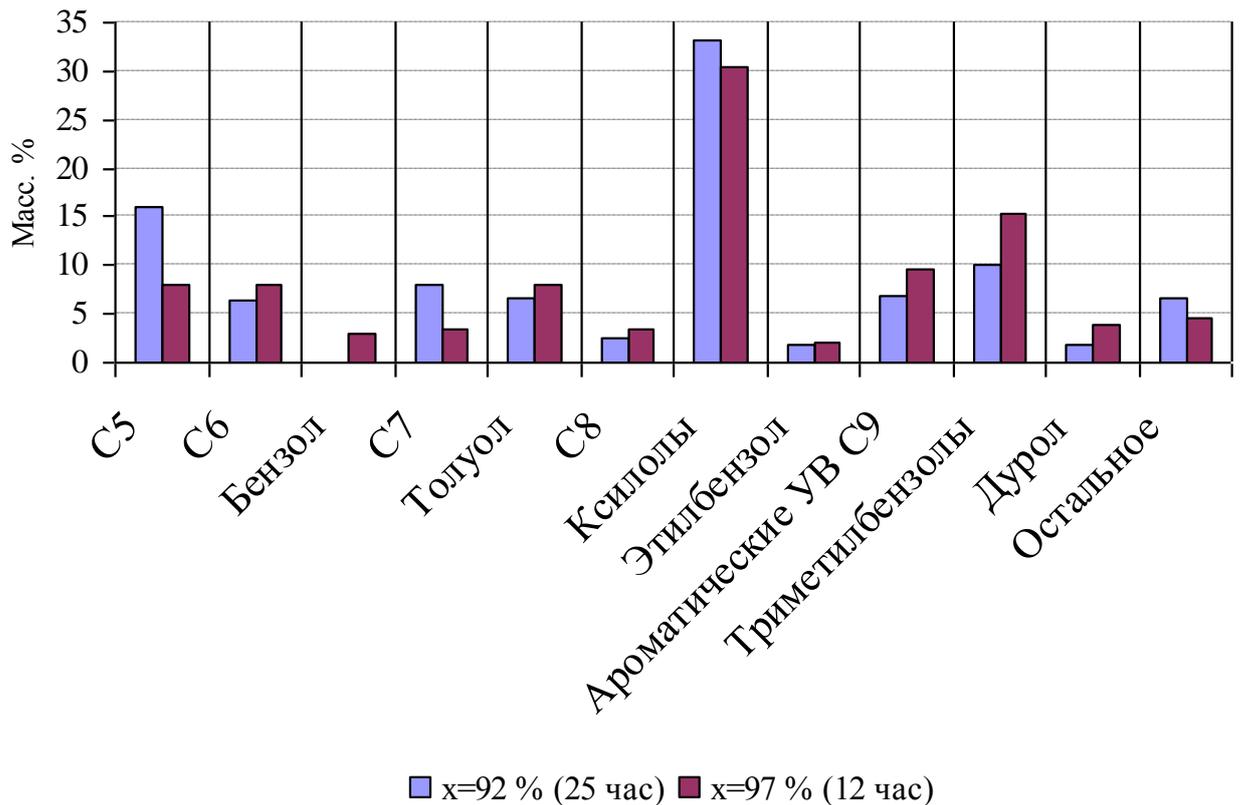


Рисунок 3.4 – Зависимость состава жидких органических продуктов при разных степенях конверсии (после 12 и 25 часов реакции) на катализаторе GaZSM-5

Как видно из рисунка 3.1, степень конверсии метанола для всех катализаторов примерно одинаковая, это позволяет заключить, что все они обладают приблизительно одинаковой каталитической активностью.

Анализ результатов показал, что все опробованные цеолиты достаточно стабильны для проведения более детального исследования превращения метанола в углеводороды. Наибольший выход углеводородов (21,7–24,1 % при степени конверсии метанола 97–98 %) и соотношение жидких (сконденсировавшихся в холодильнике-конденсаторе) 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, в газообразных продуктах росло содержание этилена, при этом снижалось содержание фракции углеводородов C₄. В жидких продуктах наблюдалось увеличение количества легких углеводородов C₅–C₇, количество же ароматических углеводородов

снижалось, однако доля ксилолов немного выросла. Подобное перераспределение продуктов объясняется тем, что образующиеся углеводороды вступают в дальнейшие реакции. Действительно, из таблицы 3.2 и рисунка 3.4 видно, что с ростом степени конверсии растет содержание толуола, триметилбензолов и ароматических углеводородов C_9 , 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.

Таким образом, на данном этапе не до конца ясен путь образования ароматических углеводородов. Являются ли они продуктами взаимодействия первоначально образующихся низших олефинов или продуктами дальнейшего превращения парафиновых углеводородов?

Для установления более детального механизма образования ароматических продуктов необходимо провести исследование кинетических закономерностей.

3.2 КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ

Кинетические исследования проводили для каталитических систем FeVKЦ + 0,5 % P_2O_5 , FeVKЦ + 0,3 % P_2O_5 , HBKЦ + 0,3 % P_2O_5 , GaZSM-5. Для этой цели были проведены серии экспериментов с изменением условного времени контакта (за счет изменения скорости подачи спирта или водноспиртового раствора в реакторную зону). А для GaZSM-5 были дополнительно проведены серии экспериментов с разными массами катализатора и различными исходными концентрациями спирта, а также при разных температурах. Полученные экспериментальные данные по расходованию метанола, выходу газообразных и жидких продуктов в зависимости от условного времени контакта ($\tau = \Gamma(\text{кат}) \cdot \text{час/мл MeOH}$) представлены на рисунках 3.5–3.8. Усредненный состав полученных жидких углеводородов приведен в таблице 3.3.

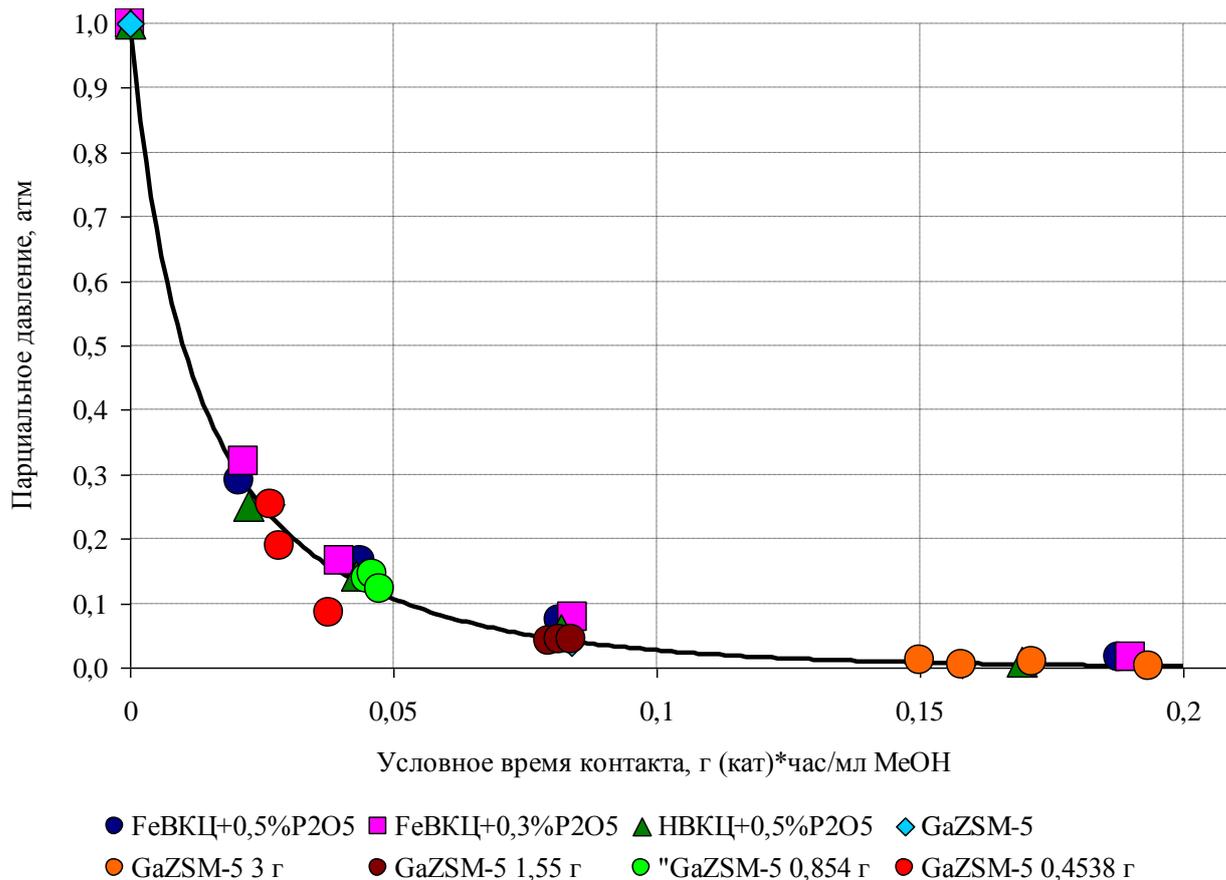


Рисунок 3.5 – Экспериментальные данные расходования MeOH для катализаторов FeVKЦ+0,5 % P₂O₅, FeVKЦ+0,3 % P₂O₅, HBKЦ+0,5 % P₂O₅, GaZSM-5, при 390°C

Как видно из рисунка 3.5, экспериментальные данные, полученные для GaZSM-5 в серии экспериментов с различными массами катализатора, хорошо легли на кривую расходования метанола, что свидетельствует о протекании исследуемого процесса в кинетической области.

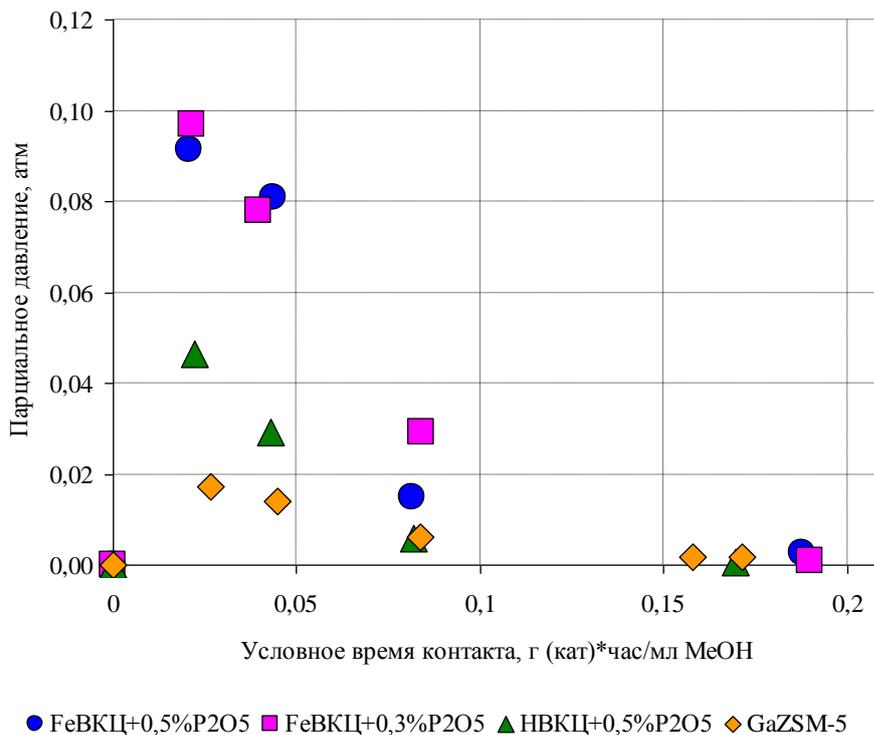


Рисунок 3.6 – Экспериментальные данные по образованию ДМЭ на катализаторах FeVKЦ+0,5 % P₂O₅, FeVKЦ+0,3 % P₂O₅, HBKЦ+0,5 % P₂O₅, GaZSM-5, при 390 °С

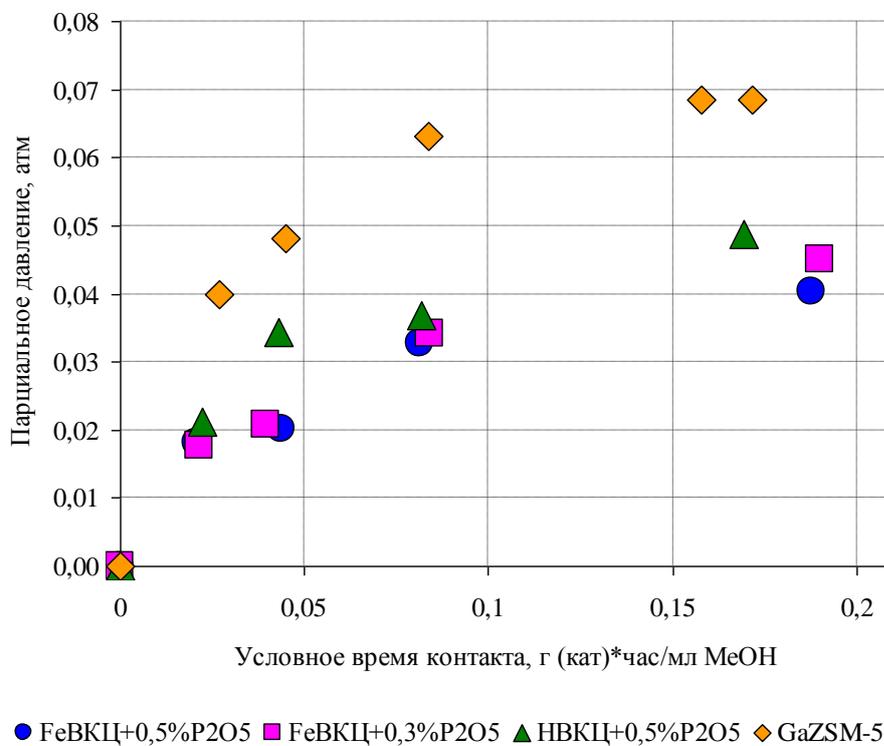
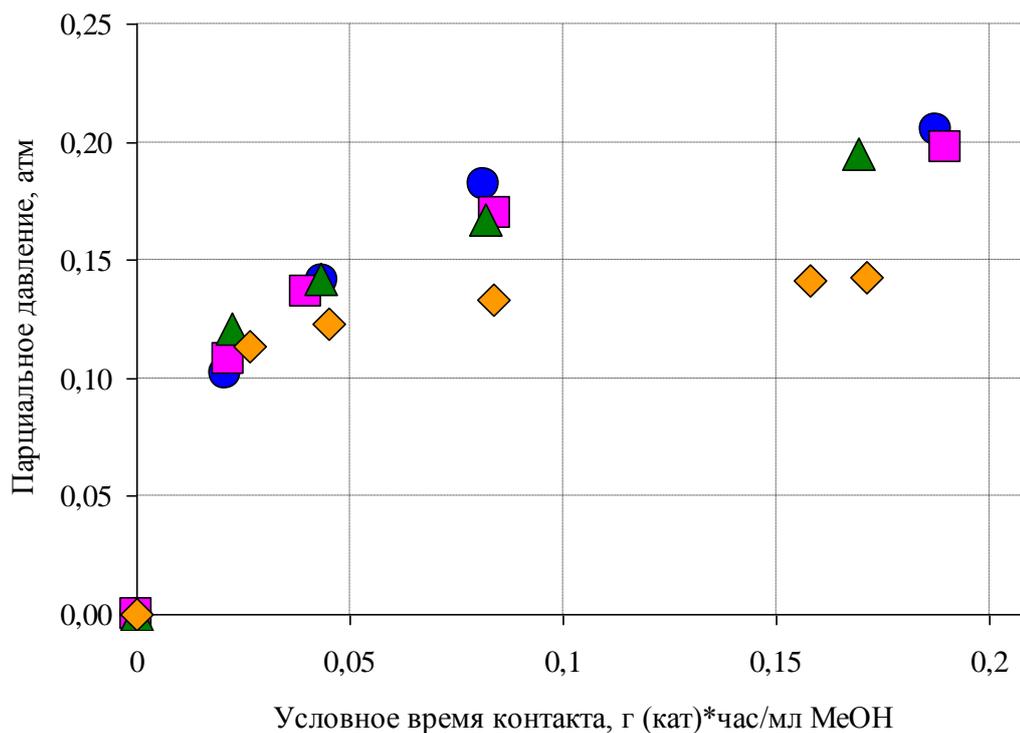


Рисунок 3.7 – Экспериментальные данные по образованию ЖУВ (C₆₊) на катализаторах FeVKЦ+0,5 % P₂O₅, FeVKЦ+0,3 % P₂O₅, HBKЦ+0,5 % P₂O₅, GaZSM-5 при 390 °С



● FeVKЦ+0,5%P2O5 ■ FeVKЦ+0,3%P2O5 ▲ HBKЦ+0,5%P2O5 ◆ GaZSM-5

Рисунок 3.8 – Экспериментальные данные по образованию газообразных УВ (C₁-C₅) на катализаторах FeVKЦ+0,5 % P₂O₅, FeVKЦ+0,3 % P₂O₅, HBKЦ+0,5 % P₂O₅, GaZSM-5, при 390 °С

Таблица 3.3 – Усредненный состав жидких органических продуктов на катализаторах FeVKЦ+0,5 % P₂O₅, FeVKЦ+0,3 % P₂O₅, HBKЦ+0,5 % P₂O₅, при 390 °С

Компонент	Масс. %
Парафины	37,2
Олефины	16,7
Диены	8,5
Толуол	3,2
Ксилолы	20,2
Этилбензол	1,4
Триметилбензолы	7,6
Неидентифицированные	5,2

Из представленных экспериментальных данных видно, что на катализаторе модифицированном Ga и имеющем силикатный модуль 30, образуются, главным образом, жидкие продукты, а на цеолитах с силикатным модулем 220 преимущественно образуются газообразные продукты. При этом каталитическая активность обоих катализаторов находится на одном уровне. Также следует отметить, что в жидких продуктах, полученных на катализаторе с меньшим силикатным модулем, преобладают ароматические углеводороды C_{7+} , тогда как на высококремнистых цеолитах в полученных жидких углеводородах преобладают парафины и олефины, а из ароматических соединений – ксилолы.

В таблицах 3.4–3.7 представлен состав газообразных продуктов, полученных в ходе экспериментов. Как видно из приведенных таблиц, в продуктах полученных на высококремнистых цеолитах преобладают фракции углеводородов C_3 и C_2 , а на катализаторе модифицированном Ga с силикатным модулем 30 фракции C_3 - C_4 .

Таблица 3.4 – Состав газа в г/г прореагировавшего спирта для катализатора FeVKЦ+0,5 % P_2O_5 , при 390 °С

Условное время контакта, г (кат)*час/мл MeOH	Состав газа, г/г прореагировавшего спирта				
	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6
0,0208	0,0568	0,1279	0,0298	0,0062	0,0027
0,0437	0,0799	0,1327	0,0388	0,0092	0,0079
0,0815	0,0962	0,1554	0,0505	0,0100	0,0048
0,1878	0,0967	0,1547	0,0660	0,0169	0,0062

Таблица 3.5 – Состав газа в г/г прореагировавшего спирта для катализатора FeVKЦ+0,3% P₂O₅, при 390 °С

Условное время контакта, г (кат)*час/мл MeOH	Состав газа, г/г прореагировавшего спирта				
	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
0,0215	0,0634	0,1363	0,0305	0,0057	0,0029
0,0397	0,0661	0,1446	0,0390	0,0085	0,0025
0,0842	0,0965	0,1383	0,0418	0,0105	0,0074
0,1900	0,0936	0,1495	0,0618	0,0154	0,0052

Таблица 3.6 – Состав газа в г/г прореагировавшего спирта для катализатора HVKЦ+0,5% P₂O₅, при 390 °С

Условное время контакта, г (кат)*час/мл MeOH	Состав газа, г/г прореагировавшего спирта				
	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
0,0223	0,0661	0,1444	0,0376	0,0122	0,0095
0,0430	0,0687	0,1461	0,0408	0,0126	0,0037
0,0818	0,0942	0,1383	0,0389	0,0164	0,0046
0,1695	0,0744	0,1832	0,0444	0,0075	0,0022

Таблица 3.7 – Состав газа в г/г прореагировавшего спирта для катализатора GaZSM-5, при 390 °С

Условное время контакта, г (кат)*час/мл MeOH	Состав газа, г/г прореагировавшего спирта				
	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
0,0267	0,0723	0,0901	0,0593	0,0247	0,0049
0,0449	0,0499	0,0940	0,0731	0,0277	0,0096
0,0838	0,0435	0,0904	0,0738	0,0356	0,0098
0,1579	0,0273	0,0791	0,1172	0,0436	0,0025
0,1714	0,0328	0,0792	0,1119	0,0409	0,0052

При создании модели изучаемого процесса, изначально был предположен 1-й порядок расходования метанола, однако это не согласовывалось с экспериментальными данными. При больших значениях константы 1-го порядка теоретическая кривая неудовлетворительно описывала расходование метанола в области низких концентраций, а при маленьких значения константы, было недостаточно быстрым расходование метанола в области больших концентраций (рисунок 3.9).

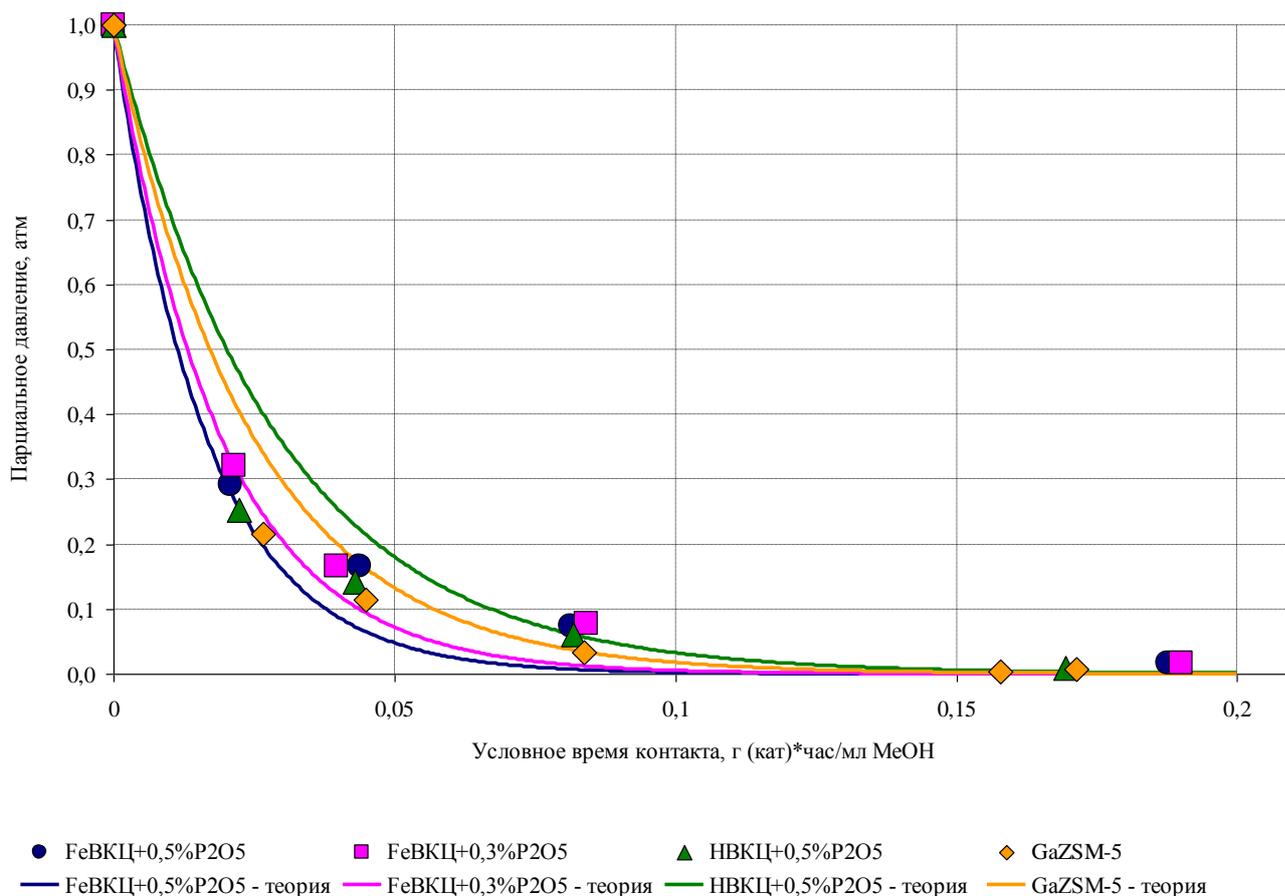


Рисунок 3.9 – Теоретическое описание экспериментальных данные расходования MeOH по 1му порядку для катализаторов FeVKЦ+0,5 % P₂O₅, FeVKЦ+0,3 % P₂O₅, HBKЦ+0,5 % P₂O₅, GaZSM-5 при 390 °C

Замена 1-го порядка расходования метанола 2-м порядком, также не дала удовлетворительного описания экспериментальных данных. При больших значениях константы 2-го порядка теоретическая кривая неудовлетворительно описывала расходование метанола в области высоких концентраций, а при

маленьких значения константы, было недостаточно быстрым расходом метанола в области низких концентраций (рисунок 3.10).

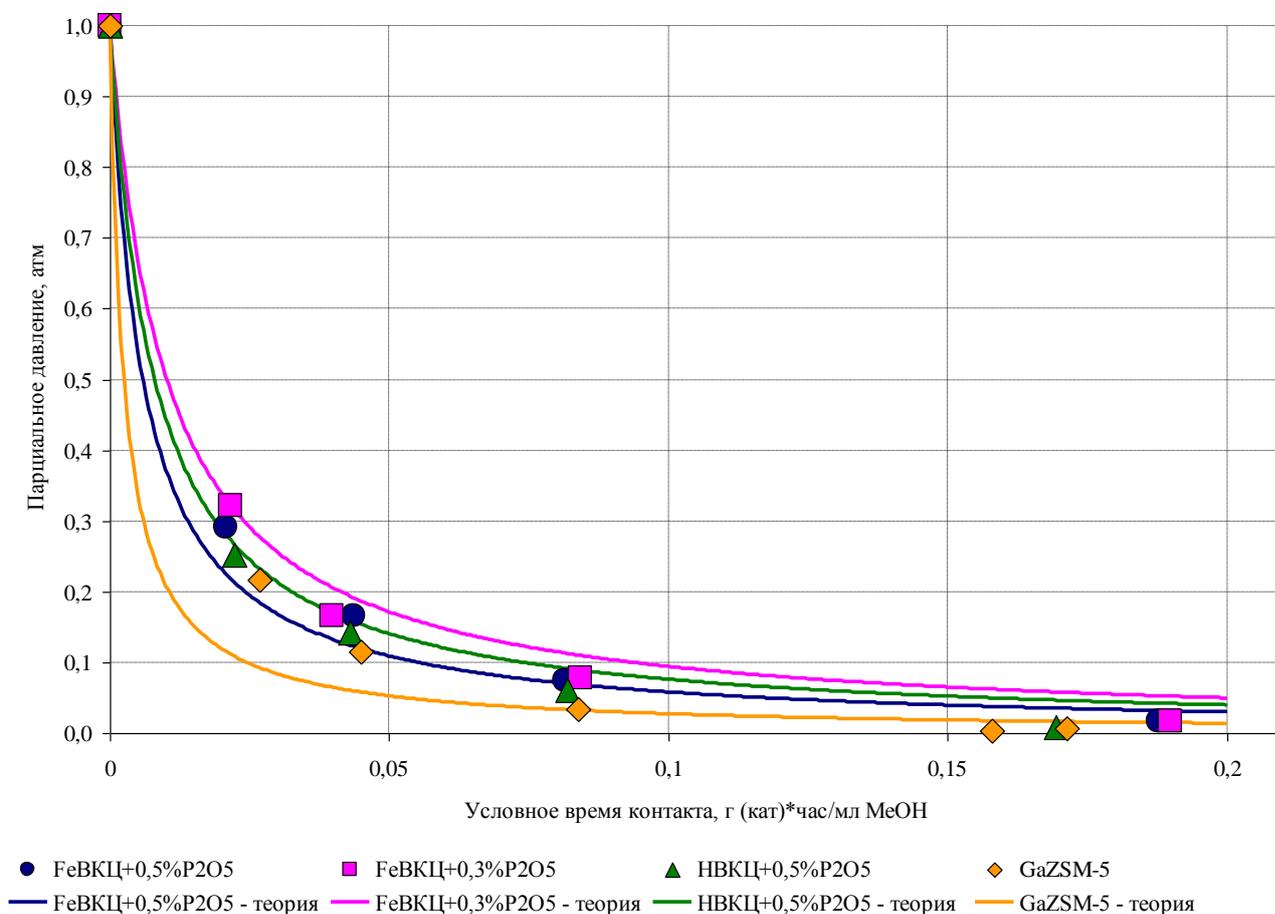


Рисунок 3.10 – Теоретическое описание экспериментальных данные расходования MeOH по 2-му порядку для катализаторов FeVKЦ+0,5 % P₂O₅, FeVKЦ+0,3 % P₂O₅, HBKЦ+0,5 % P₂O₅, GaZSM-5 при 390°C

Наилучшее теоретическое описание расходования метанола было получено при совместном расходовании метанола по 1-му и 2-му порядку (рисунок 3.11).

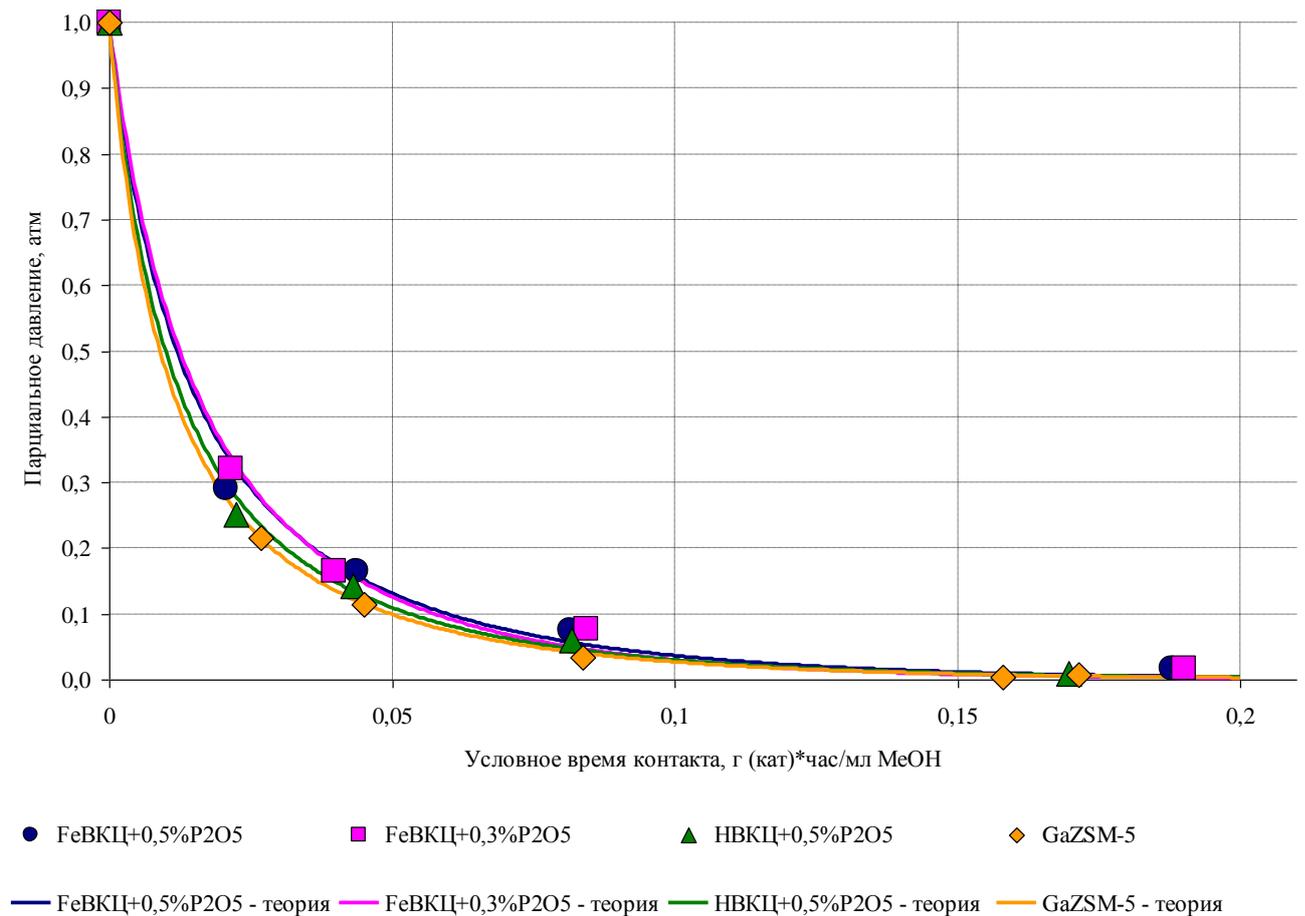


Рисунок 3.11 – Теоретическое описание экспериментальных данные расходования MeOH совместно по 1 и 2му порядку для катализаторов FeVKЦ+0,5 % P₂O₅, FeVKЦ+0,3 % P₂O₅, HBKЦ+0,5 % P₂O₅, GaZSM-5 при 390 °C

Подтверждением данной теории служат эксперименты с разной начальной концентрацией метанола, результаты которых адекватно описывают уравнения, в которых расходование метанола описывается 1-м и 2-м порядком по метанолу (рисунок 3.12). Численные значения констант при этом были одинаковы для всех концентраций исходного спирта (таблица 3.8). Достоверность аппроксимации (R^2), определенная по стандартной программе составляла $R^2 = 0,99$ (рисунок 3.13).

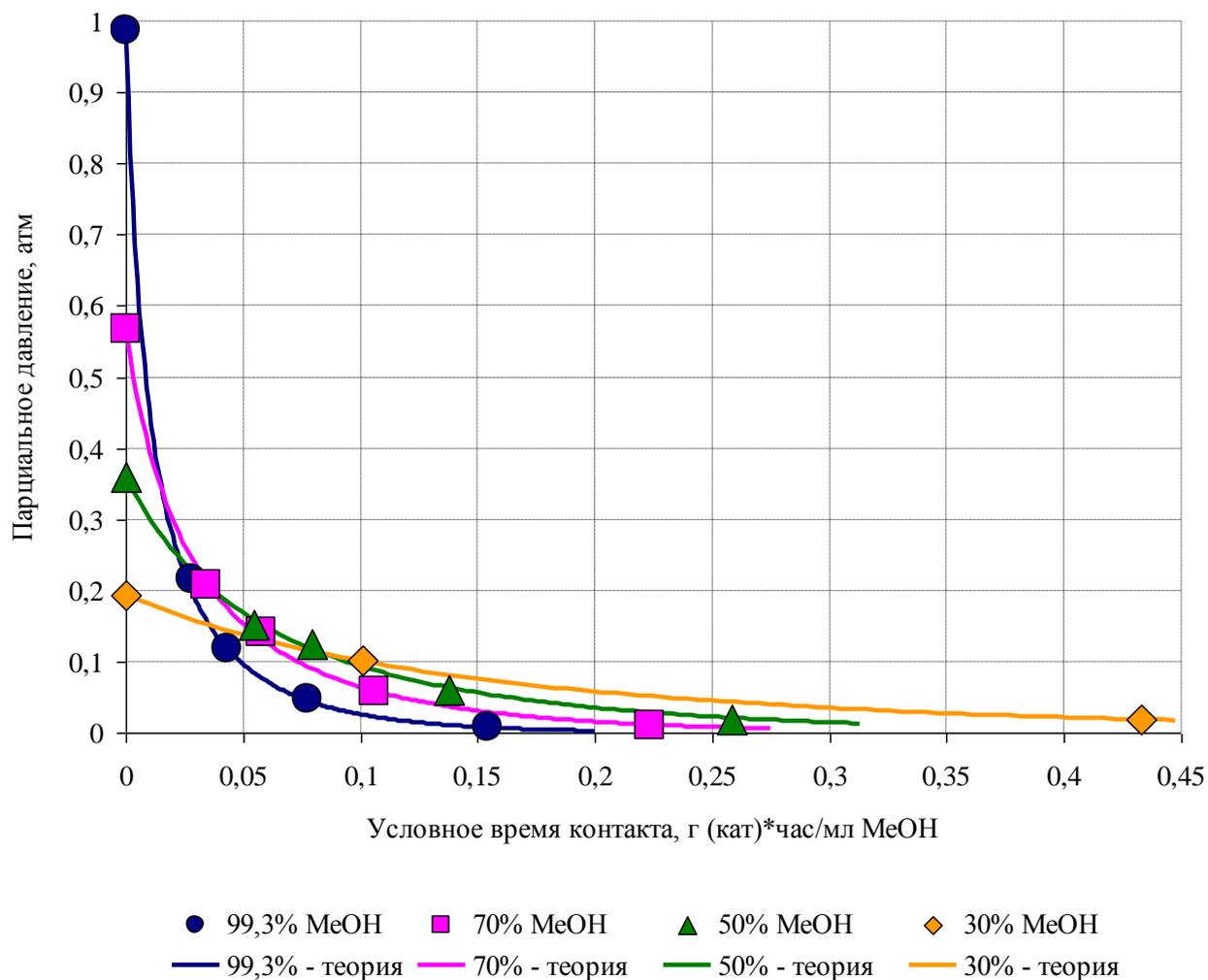


Рисунок 3.12 – Теоретическое описание экспериментальных данные расходования MeOH при экспериментах с разными начальными концентрациями спирта для катализатора GaZSM-5 при 390 °С

Таблица 3.8 – Значения констант для различных концентраций исходного метанола

Концентрация MeOH, масс. %	Константа расходования метанола	
	k_1, τ^{-1}	$k_2, \tau^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$
30	22	75
50	22	75
70	22	75
99,3	22	75

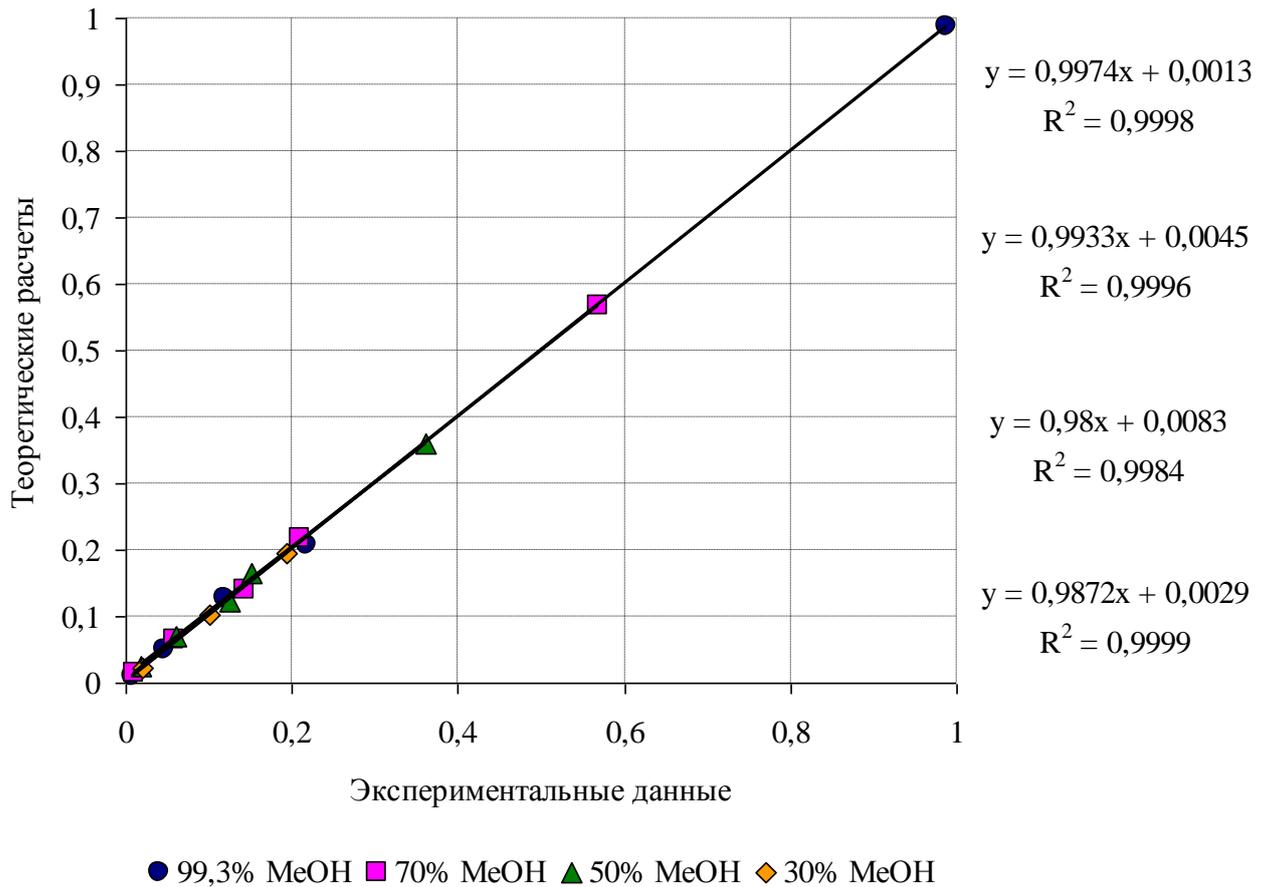
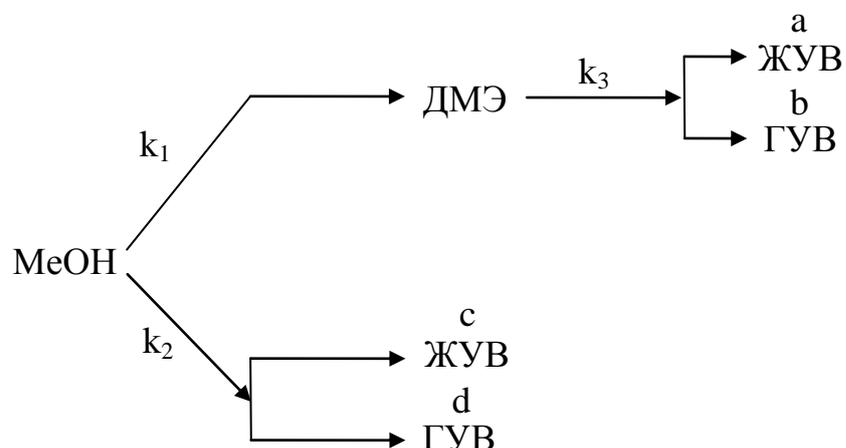


Рисунок 3.13 – Корреляция экспериментальных данных и теоретического описания для экспериментов с разной начальной концентрацией MeOH на катализаторе GaZSM-5 при 390°C

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



Согласно этой схеме, уравнения в дифференциальном виде будут иметь следующий вид (уравнения 3.1–3.5):

$$-\frac{d[MeOH]}{dt} = k_1 \cdot [MeOH] + k_2 \cdot [MeOH]^2 \quad (3.1)$$

$$\frac{d[DMЭ]}{dt} = \frac{1}{2} k_1 \cdot [MeOH] - k_3 \cdot [DMЭ] \quad (3.2)$$

$$\frac{d[ЖУВ]}{dt} = k_3 \cdot a \cdot [DMЭ] + k_2 \cdot c \cdot [MeOH]^2 \quad (3.3)$$

$$\frac{d[ГУВ]}{dt} = k_3 \cdot b \cdot [DMЭ] + k_2 \cdot d \cdot [MeOH]^2 \quad (3.4)$$

$$\frac{d[ВОДА]}{dt} = \frac{1}{2} k_1 \cdot [MeOH] + k_2 \cdot [MeOH]^2 + k_3 \cdot [DMЭ] \quad (3.5)$$

Для предположенной модели процесса были найдены значения констант (таблицы 3.9 и 3.10).

Таблица 3.9 – Значения констант и коэффициентов для предложенной модели протекания процесса для катализаторов FeVKЦ+0,5 % P₂O₅, FeVKЦ+0,3 % P₂O₅, HVKЦ+0,5 % P₂O₅, при 390 °C

Параметр	Катализатор		
	FeVKЦ+0,5 % P ₂ O ₅	FeVKЦ+0,3 % P ₂ O ₅	HVKЦ+0,5 % P ₂ O ₅
k ₁ , τ ⁻¹	22	26	22
k ₂ , τ ⁻¹ *атм ⁻¹	49	40	65
k ₃ , τ ⁻¹	35	46	85
a	0,08	0,09	0,10
b	0,28	0,29	0,24
c	0,04	0,05	0,05
d	0,28	0,28	0,26

Таблица 3.10 – Значения констант и коэффициентов для предложенной модели протекания процесса для катализатора GaZSM-5 при различных температурах

Параметр	Температура, °C		
	350	390	420
k_1, τ^{-1}	22	22	23
$k_2, \tau^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$	28	75	75
k_3, τ^{-1}	60	120	140
a	0,11	0,14	0,11
b	0,21	0,18	0,20
c	0,05	0,07	0,05
d	0,21	0,18	0,20

Графики, отражающие описание теоретическими кривыми экспериментальных данных представлены на рисунках 3.14-3.16.

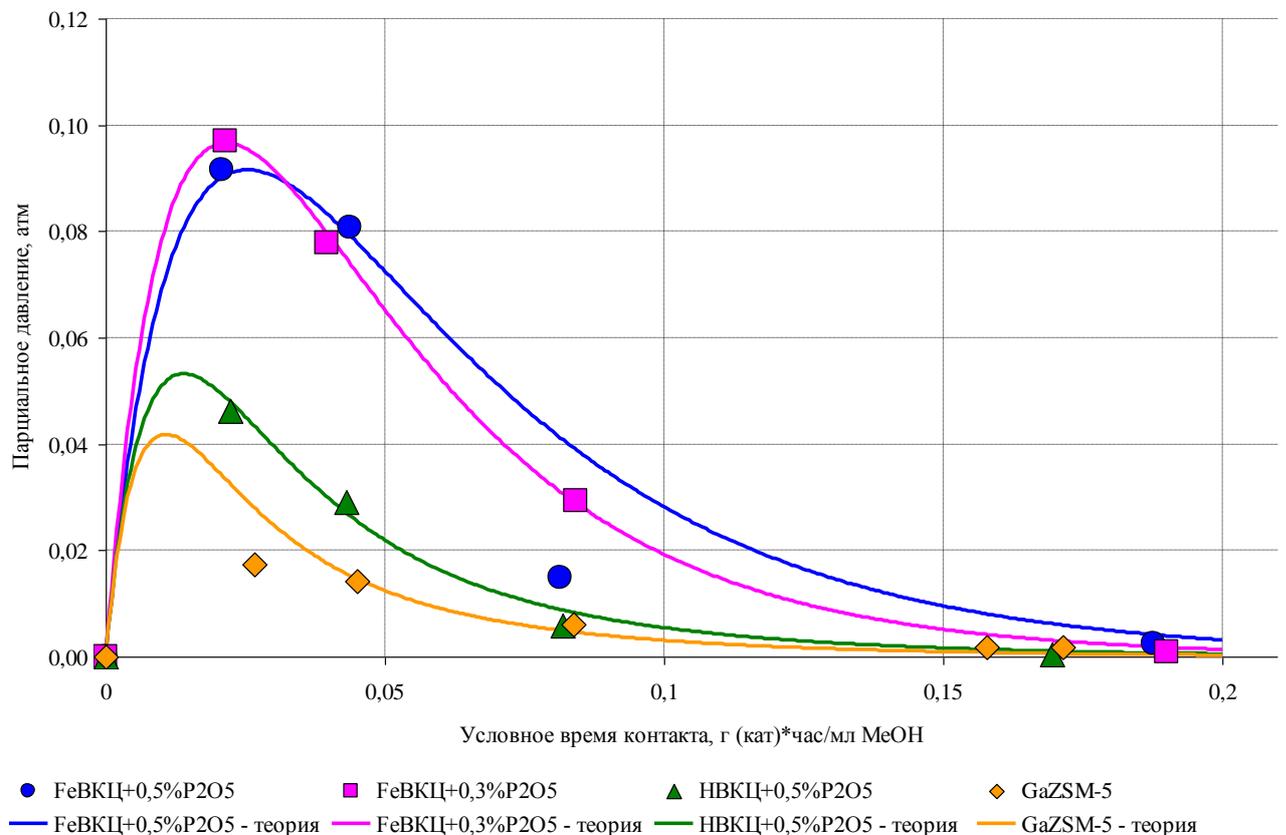


Рисунок 3.14 – Теоретическое описание экспериментальных данных по образованию ДМЭ на катализаторах FeVKЦ+0,5 % P₂O₅, FeVKЦ+0,3 % P₂O₅, HBKЦ+0,5 % P₂O₅, GaZSM-5 при 390 °C

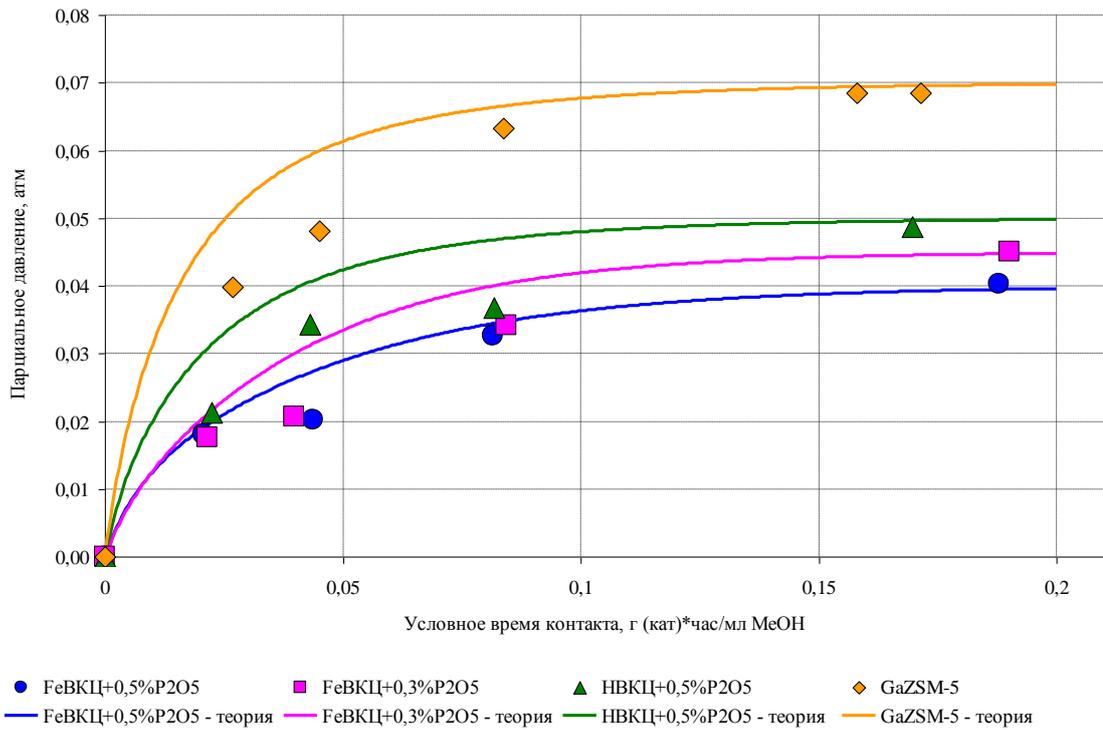


Рисунок 3.15 – Теоретическое описание экспериментальных данных по образованию ЖУВ на катализаторах FeVKЦ+0,5 % P₂O₅, FeVKЦ+0,3 % P₂O₅, HBKЦ+0,5 % P₂O₅, GaZSM-5 при 390 °С

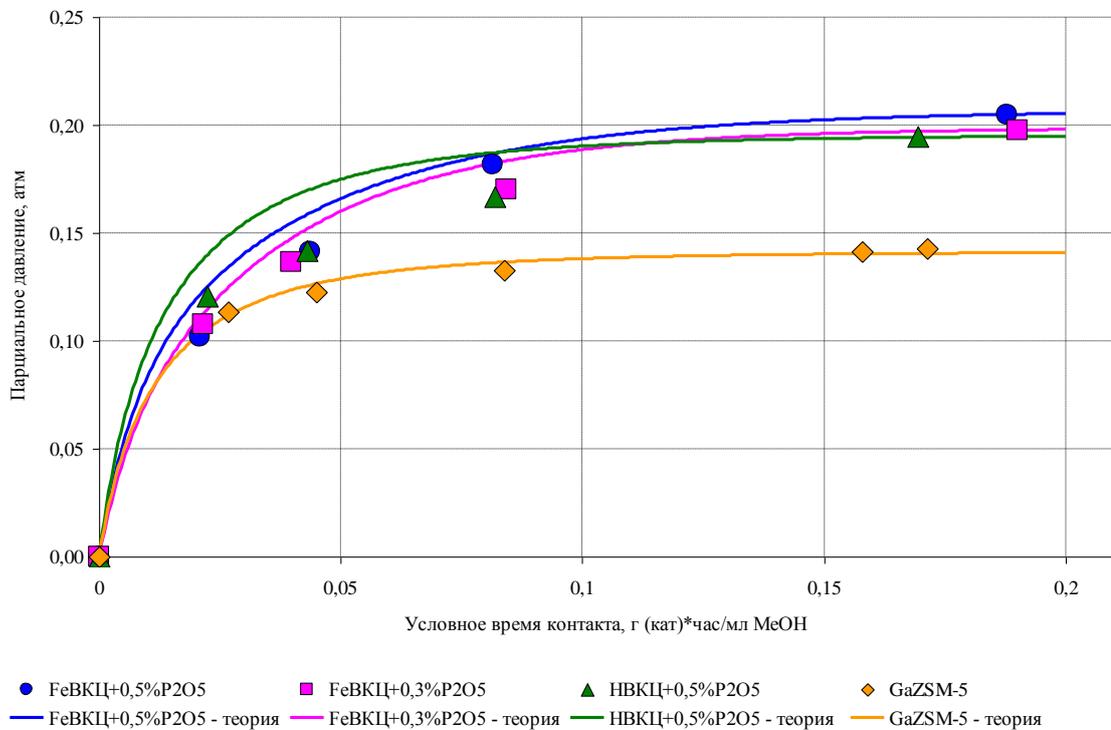


Рисунок 3.16 – Теоретическое описание экспериментальных данных по образованию ГУВ на катализаторах FeVKЦ+0,5 % P₂O₅, FeVKЦ+0,3 % P₂O₅, HBKЦ+0,5 % P₂O₅, GaZSM-5 при 390 °С

Доверительная вероятность, определенная с использованием стандартной программы для корреляции экспериментальных и расчетных значений всех $[P_i]$, равна $R^2 = 0,92-0,99$ (рисунки 3.17–3.20).

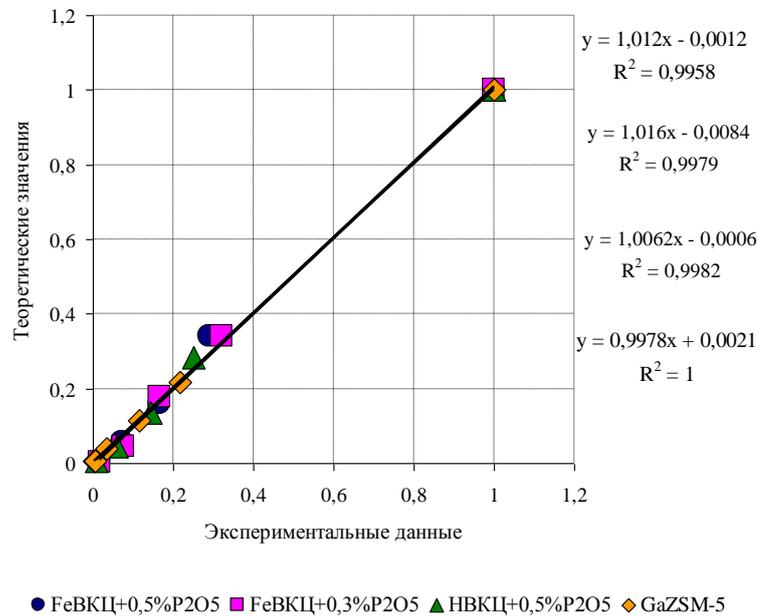


Рисунок 3.17 – Корреляция экспериментальных данных и теоретического описания для MeOH на катализаторах FeVKЦ+0,5 % P₂O₅, FeVKЦ+0,3 % P₂O₅, HBKЦ+0,5 % P₂O₅, GaZSM-5, при 390 °C

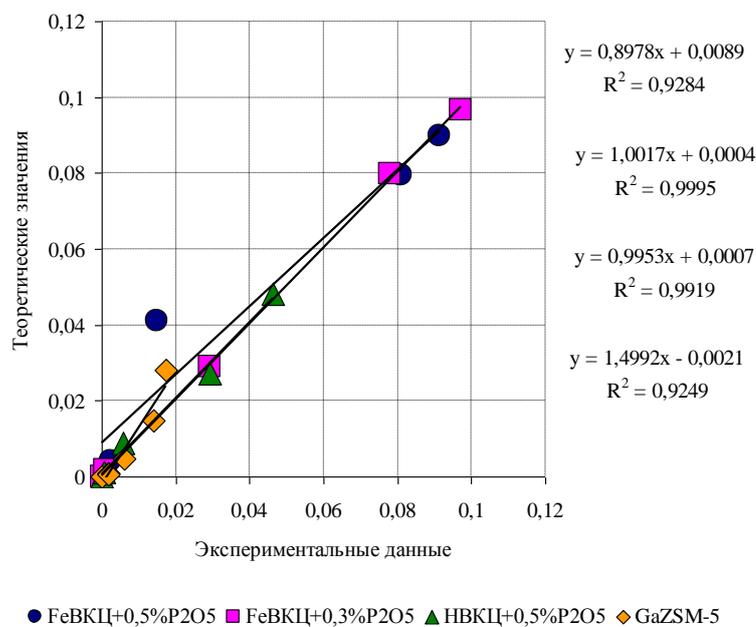


Рисунок 3.18 – Корреляция экспериментальных данных и теоретического описания для ДМЭ на катализаторах FeVKЦ+0,5 % P₂O₅, FeVKЦ+0,3 % P₂O₅, HBKЦ+0,5 % P₂O₅, GaZSM-5, при 390 °C

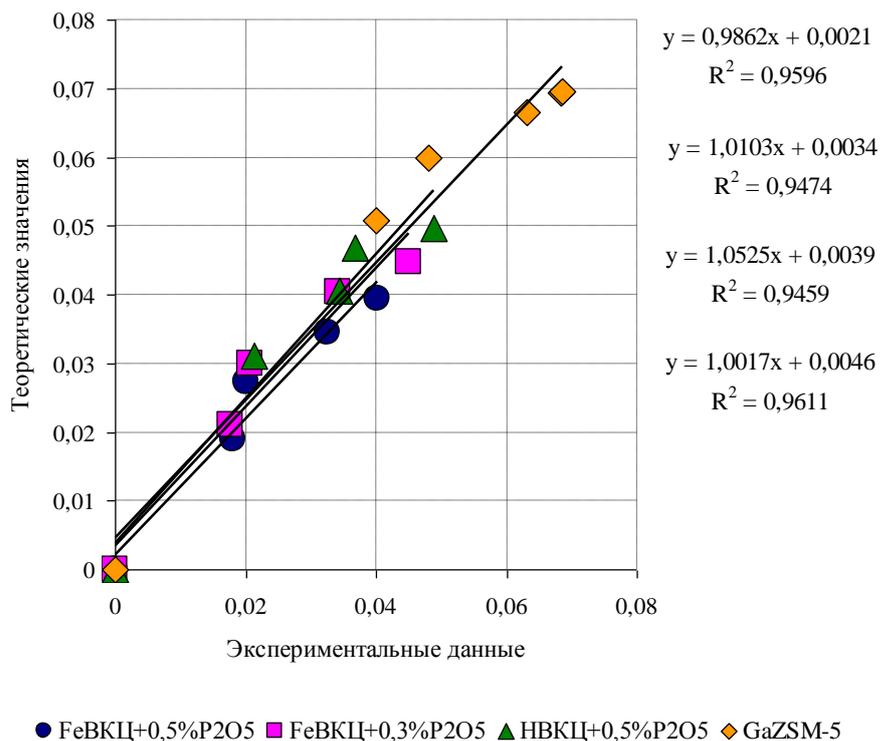


Рисунок 3.19– Корреляция экспериментальных данных и теоретического описания для ЖУВ на катализаторах FeVKЦ+0,5 % P₂O₅, FeVKЦ+0,3 % P₂O₅, HBKЦ+0,5 % P₂O₅, GaZSM-5, при 390 °С

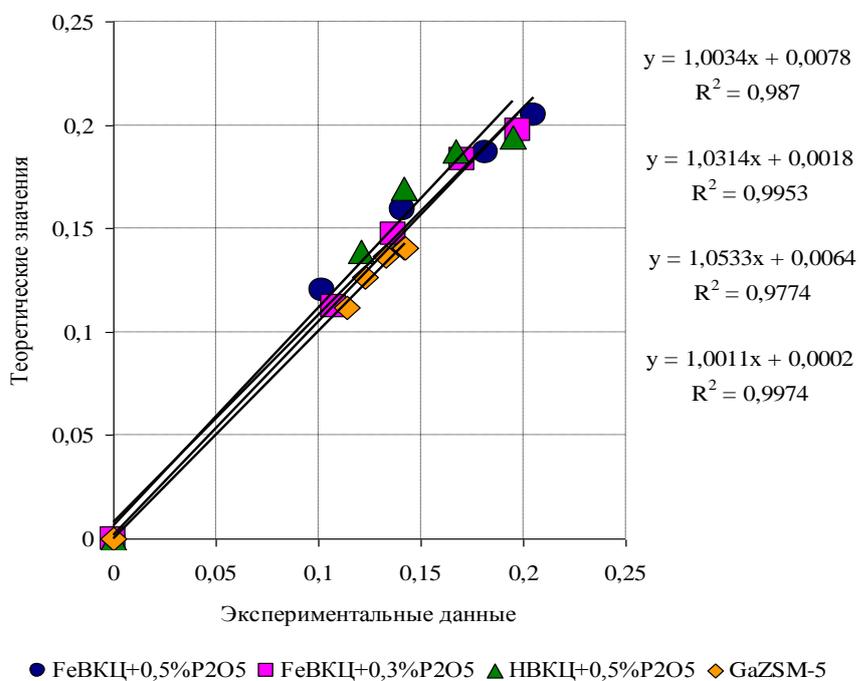


Рисунок 3.20 – Корреляция экспериментальных данных и теоретического описания для ГУВ на катализаторах FeVKЦ+0,5 % P₂O₅, FeVKЦ+0,3 % P₂O₅, HBKЦ+0,5 % P₂O₅, GaZSM-5, при 390 °С

Для катализатора GaZSM-5, по полученным значениям констант при помощи уравнения Аррениуса (3.6) были рассчитаны энергии активации процессов, численные значения которых представлены в таблице 3.11.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}, \quad (3.6)$$

где k – константа скорости процесса;

A – предэкспоненциальный множитель;

E_a – энергия активации процесса, Дж/моль;

R – газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль*К);

T – температура, К.

Таблица 3.11 – Численные значения энергий активации процесса для катализатора GaZSM-5

Константа	k_1	k_2	k_3
E_A , кДж/моль	90,1	12,3	136,2

Таким образом, аналитический вид уравнений скоростей процесса для цеолита GaZSM-5, будет иметь следующий вид (уравнения 3.7–3.9):

$$r_1 = 2,5 \cdot 10^8 e^{-\frac{90100}{RT}} [MeOH] \quad (3.7)$$

$$r_2 = 697 e^{-\frac{12300}{RT}} [MeOH]^2 \quad (3.8)$$

$$r_1 = 1,2 \cdot 10^{13} e^{-\frac{136200}{RT}} [DMЭ] \quad (3.9)$$

Как видно из предположенной схемы протекания процесса, расходование метанола идет по двум направлениям. Ключевым продуктом, определяющим одно из этих направлений, является диметиловый эфир. Для того чтобы рассмотреть протекание процесса только по одному пути и исключить второй, провели серию экспериментов с использованием в качестве исходного сырья этилового спирта. Полученные результаты представлены на рисунках 3.21 и 3.22.

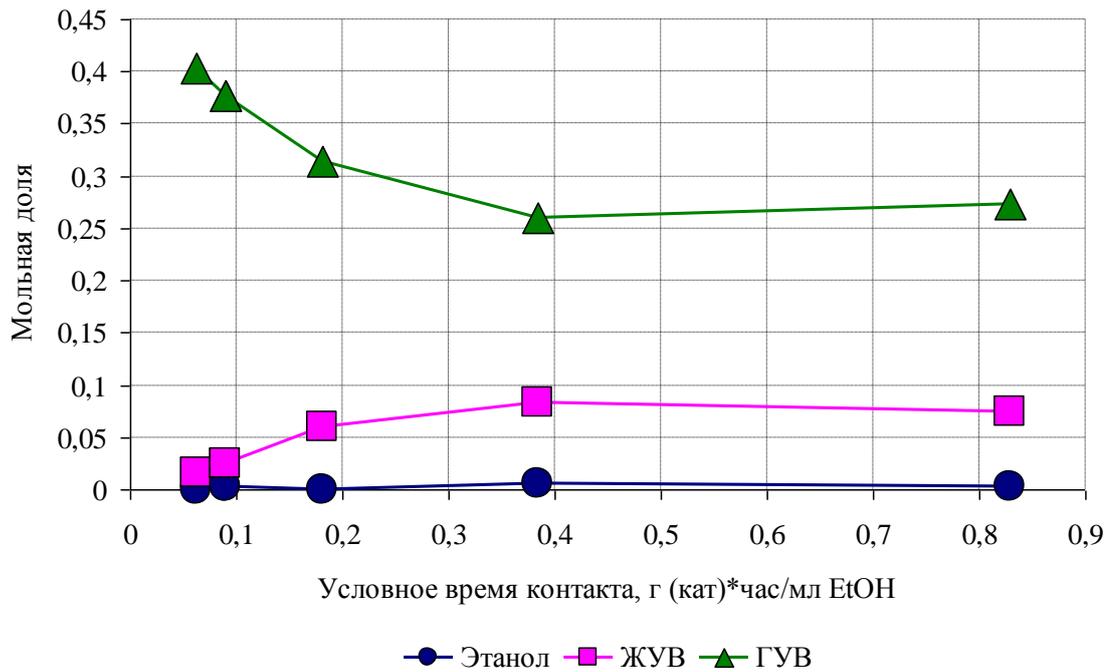


Рисунок 3.21 – Экспериментальные данные по расходованию этанола и выходу жидких (ЖУВ) и газообразных (ГУВ) углеводородов на GaZSM-5 при 390 °С

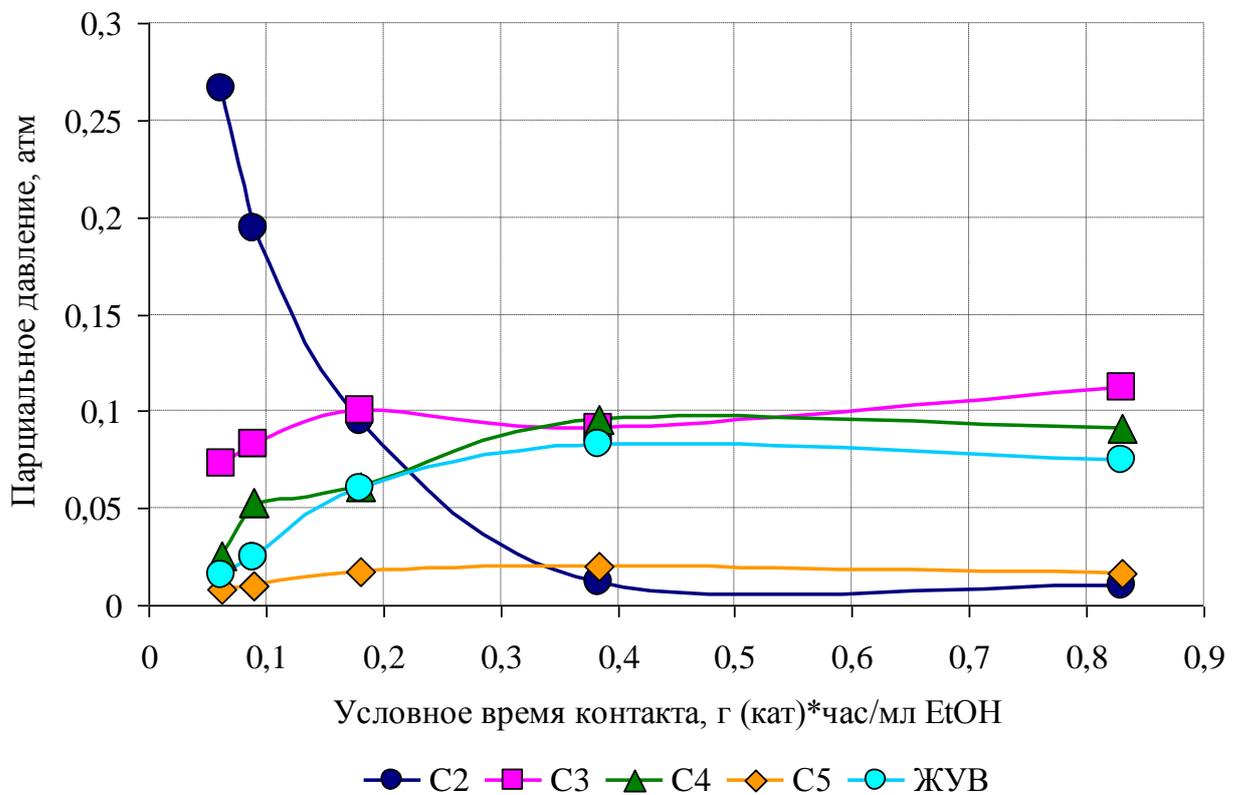


Рисунок 3.22 – Экспериментальные данные по выходу фракций газообразных углеводородов при конверсии этанола на GaZSM-5 при 390 °С

Степень конверсии этанола в экспериментах составляла 100 %, с ростом условного времени контакта увеличивалось содержание всех углеводородных продуктов, за исключением этилена. Из рисунка 3.22 видно, что первоначально образующимся продуктом является этилен, затем идут дальнейшие реакции его олигомеризации и образуются газообразные углеводороды C_3-C_5 и жидкие углеводороды C_{6+} . Таким образом, газообразные углеводороды C_3-C_5 и жидкие углеводороды образовывались через этилен.

Сопоставление значений количеств газообразных углеводородов C_2-C_5 полученных на различных катализаторах из метанола и этанола (рисунки 3.23–3.26) показало, что фракции углеводородов C_3-C_5 образуются примерно с одинаковой скоростью, независимо от типа катализатора и спирта, тогда как выход этилена существенно отличался в зависимости от используемого спирта.

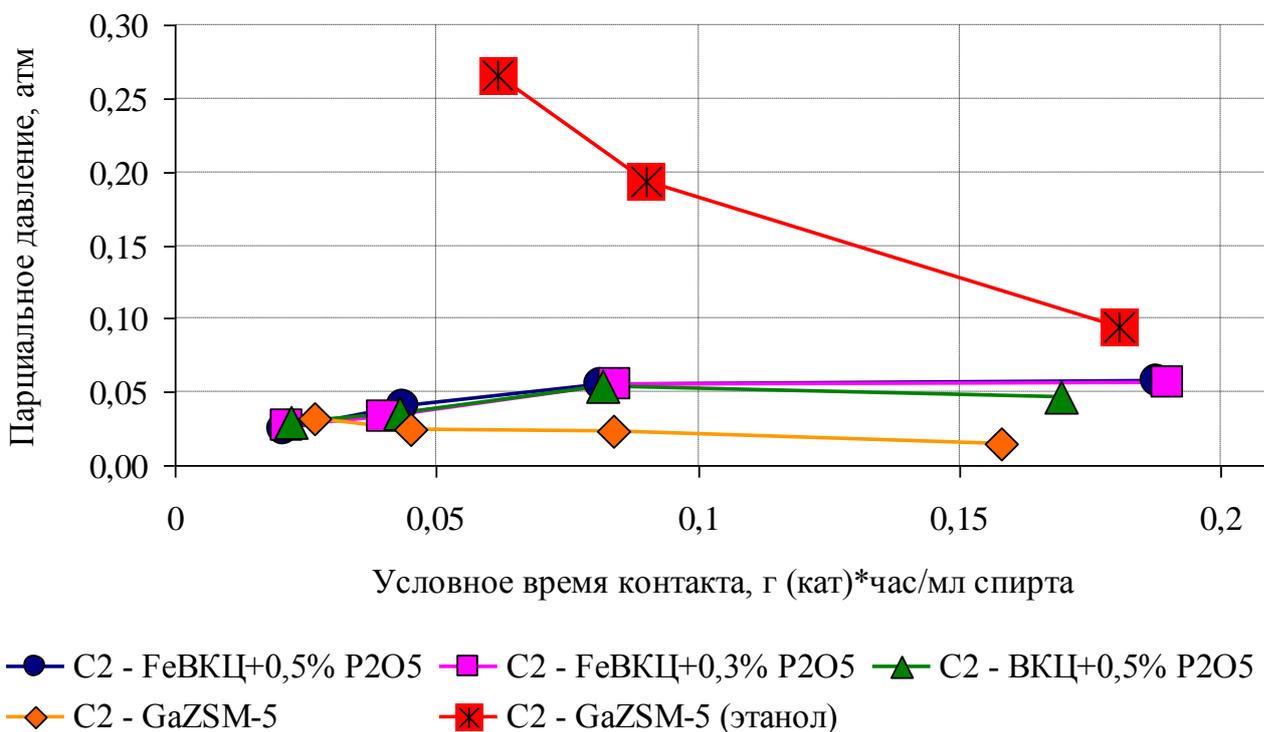


Рисунок 3.23 – Сопоставление экспериментальных данных по выходу фракции C_2 при конверсии метанола и этанола при $390\text{ }^\circ\text{C}$

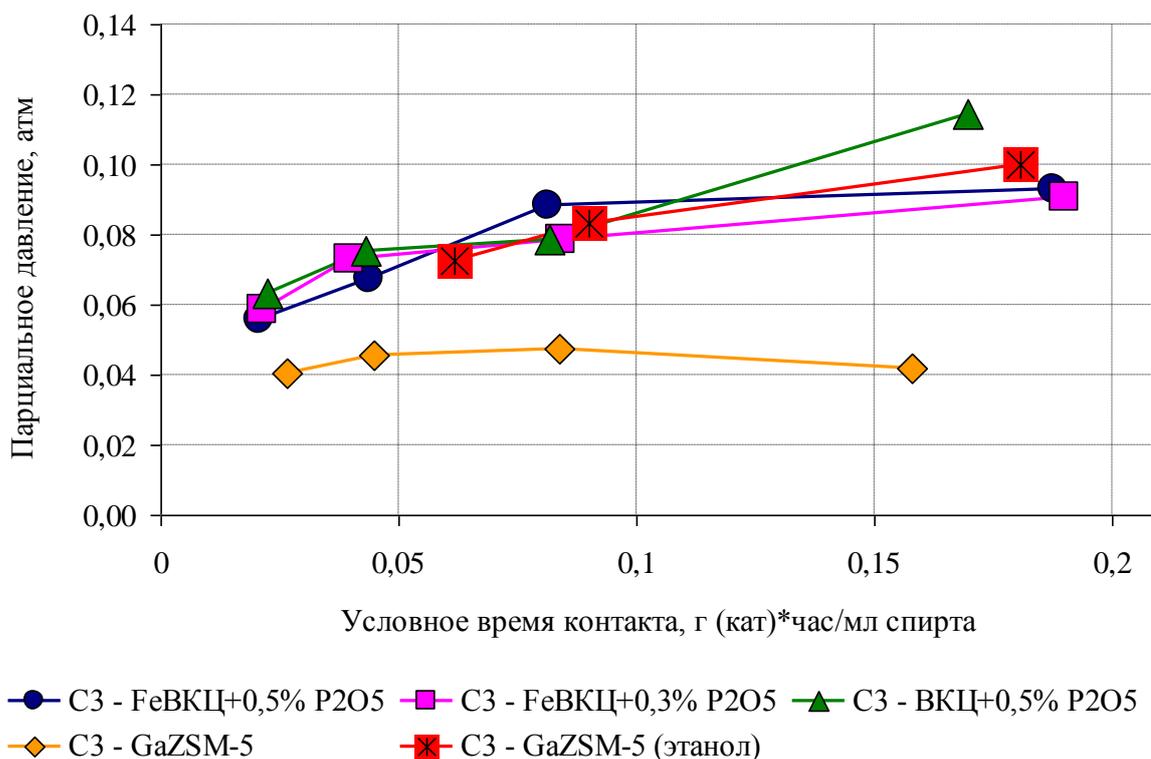


Рисунок 3.24 – Сопоставление экспериментальных данных по выходу фракции C₃ при конверсии метанола и этанола при 390 °С

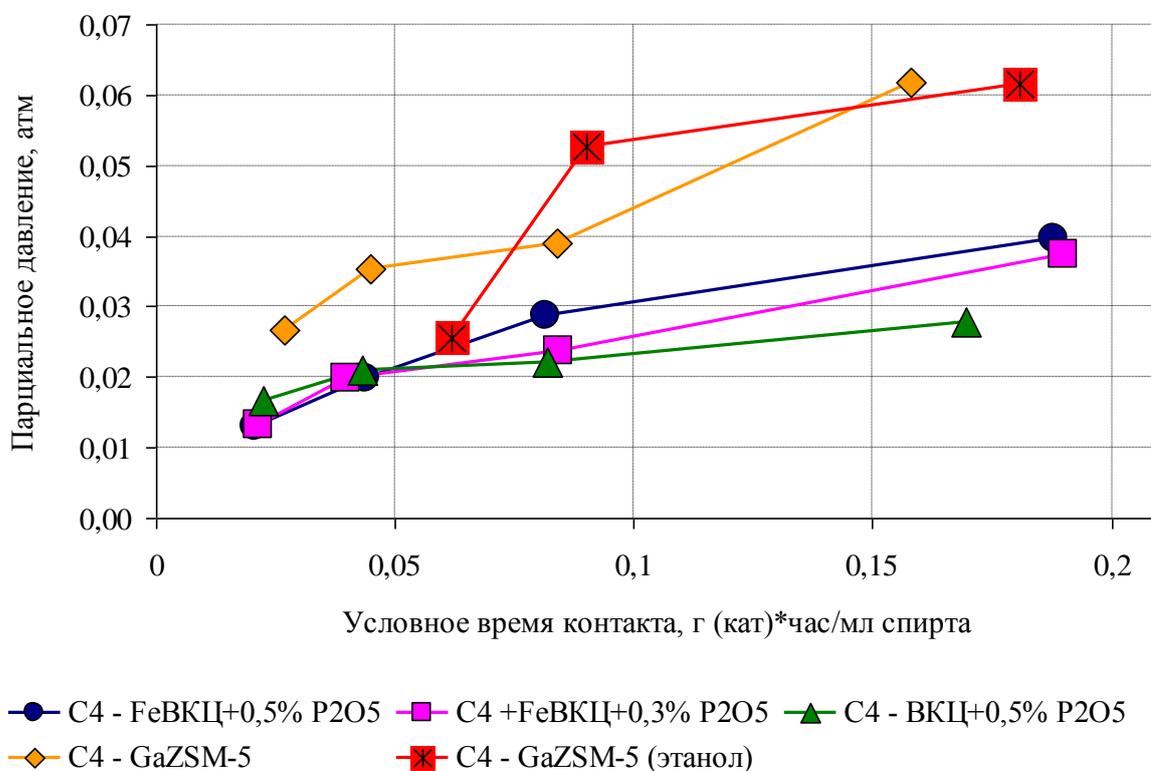


Рисунок 3.25 – Сопоставление экспериментальных данных по выходу фракции C₄ при конверсии метанола и этанола при 390 °С

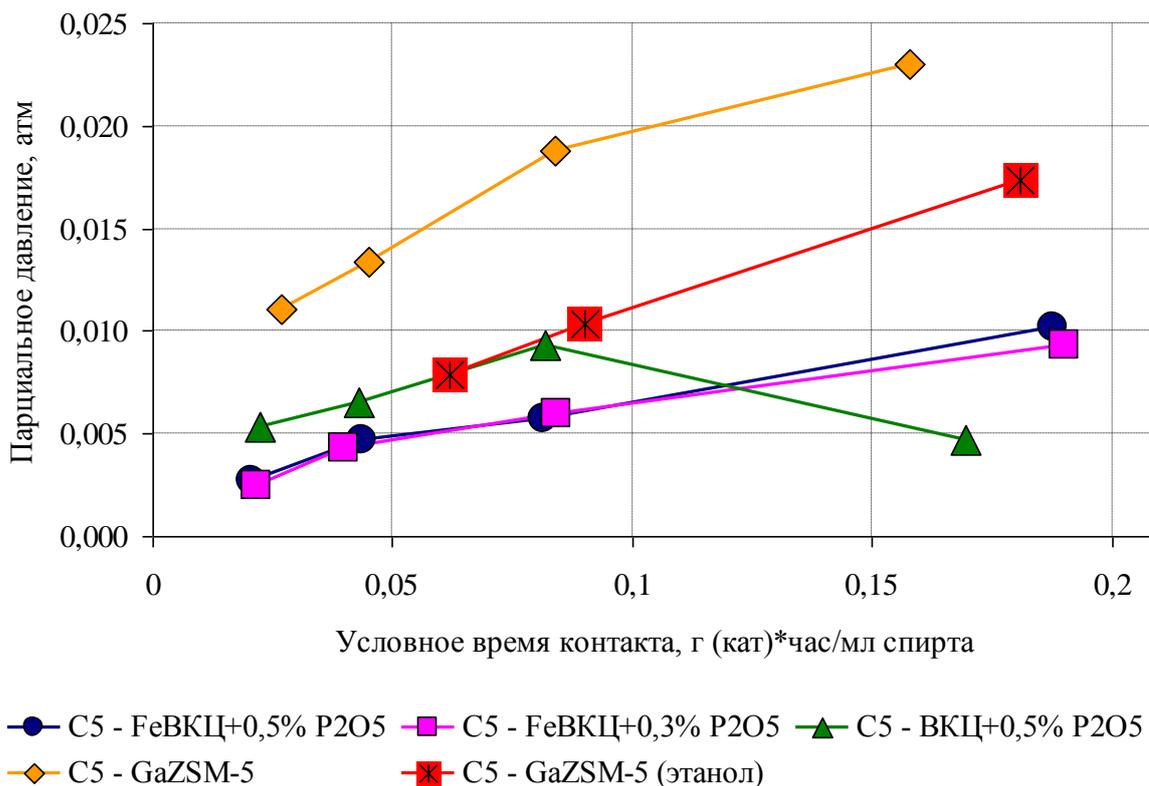


Рисунок 3.26 – Сопоставление экспериментальных данных по выходу фракции C₅ при конверсии метанола и этанола при 390 °С

В случае использования этилового спирта наблюдалось первоначальное образование этилена, из которого в дальнейшем образовывались остальные углеводородные продукты, а в случае использования метанола этилен образовывался совместно с другими фракциями углеводородов. Стоит отметить, что для цеолита модифицированного галлием наблюдалось не только образование, но и расходование этилена и фракции C₃ (главным образом пропилена). При этом расходование этилена было более быстрым. Это связано, в первую очередь, с более низким силикатным модулем цеолита GaZSM-5 по сравнению с BKЦ-цеолитами, а, следовательно, с его большей кислотностью. Таким образом, цеолит GaZSM-5 активнее катализирует реакции олигомеризации олефинов, и на нем наблюдается более высокий выход углеводородов C₄₊.

Так как механизм образования углеводородов из этилового спирта

радикально отличается от механизма образования углеводов из метанола, дальнейшее исследование его конверсии на цеолитах не проводили.

3.3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из полученных данных, несмотря на разные силикатные модули катализаторов и введение различных добавок, процесс протекает по одной и той же предложенной схеме. При этом активность катализаторов в конверсии метанола практически одинаковая и незначительно растет с уменьшением силикатного модуля (таблицы 3.9–3.10), что, вероятно, объясняется большим количеством кислотных центров.

Эксперименты с различной начальной концентрацией метанола показали, что константы расходования метанола постоянны и не зависят от его концентрации.

Введение добавок в цеолит 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 фосфора в цеолит приводит к изменению селективности расходования ДМЭ в газообразные или жидкие УВ. Так, с ростом содержания фосфора растет доля константы расходования ДМЭ в газообразные УВ. Это можно связать с блокированием фосфором кислотных центров цеолита, приводящим к замедлению дальнейшей конверсии ДМЭ в УВ с большим числом атомов углерода, что согласуется с литературными данными [61]. 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 (таблица 3.2, рисунок 3.4). 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.

Глава 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОНВЕРСИИ УГЛЕВОДОРОДОВ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТАХ

4.1 ПРЕВРАЩЕНИЯ ПАРАФИНОВ

С целью выяснения закономерностей протекания процессов, происходящих с углеводородами, образующимися в результате конверсии спиртов в условиях проведения процесса, была проведена серия экспериментов с использованием в качестве исходного сырья различных углеводородов: гексана, октана, нонана и декана.

В результате реакции, проведенной на цеолите НВКЦ + 0,5 % P₂O₅ (Si/Al=220) при температуре 390 °С и скорости подачи исходного углеводорода 7 г/г катализатора в час, получили жидкие и газообразные продукты, состав которых после анализа представлен на рисунке 4.1 и в таблице 4.1. Для того чтобы проводить корректное сопоставление результатов превращений углеводородов с различным молекулярным весом, условное время контакта рассматривали как моль углеводорода на грамм катализатора в час.

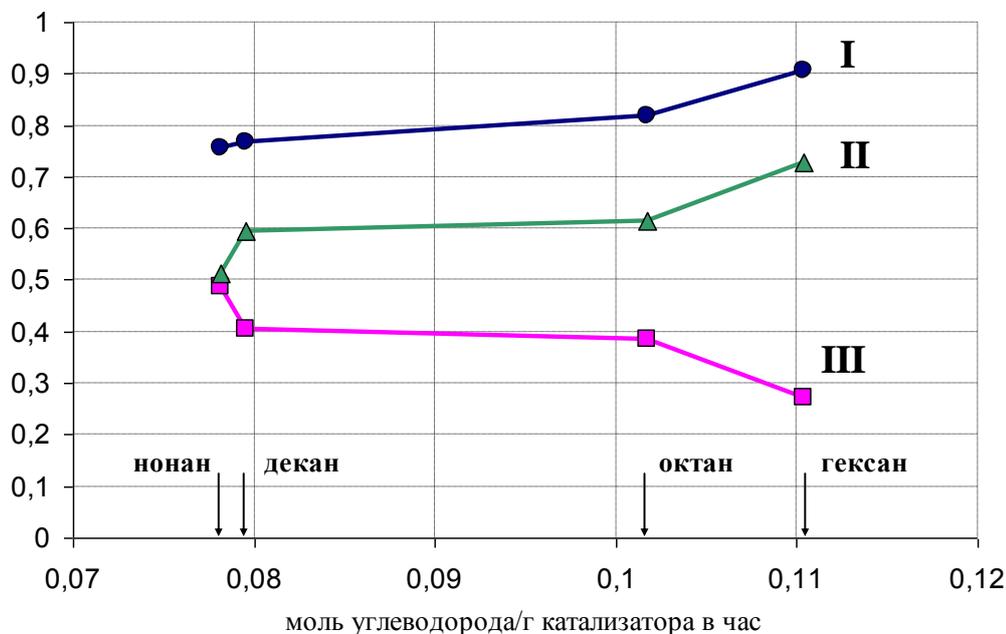


Рисунок 4.1 – Зависимость степени конверсии (кривая I, ●) исходного углеводорода, выхода газообразных (кривая II, ▲) и жидких продуктов реакции (кривая III, ■) для нонана, декана, октана и гексана. T = 390 °С, НВКЦ + 0,5 %

Таблица 4.1 – Состав полученных продуктов в г/г исходного сырья, T = 390 °C, условное время контакта 7 г/г катализатора в час

Состав полученных продуктов		Исходный углеводород			
		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

Из представленных экспериментальных данных видно, что в продуктах реакции преобладали газы, состоящие, в основном, из низших олефинов. Более высокомолекулярные (жидкие) продукты образовались в меньших количествах. В них присутствовали циклические соединения, количество которых практически не зависело от длины углеводородной цепи исходного сырья. Согласно литературным данным, олефины являются обязательным продуктом конверсии парафинов [66, 67, 75]. В составе жидких продуктов в экспериментах, проведенных в данной исследовательской работе, были определены циклосоединения и ароматические углеводороды, которые образовались через олефины, но сами олефины обнаружены не были, хотя, как это было уже указано выше [66, 67, 75], олефины могут являться одними из ключевых соединений, определяющих состав продуктов.

4.2 ПРЕВРАЩЕНИЯ ОЛЕФИНОВ

С целью выявления роли образующихся олефинов в условиях проведения

процесса конверсии, провели эксперименты с использованием в качестве исходного сырья октана-1 и нонена-1 для получения сравнительных результатов пар: октан-октен-1 и нонан-нонен-1. Сравнение продуктов конверсии для данных систем, полученных в одинаковых условиях проведения экспериментов, представлены на рисунках 4.2 и 4.3.

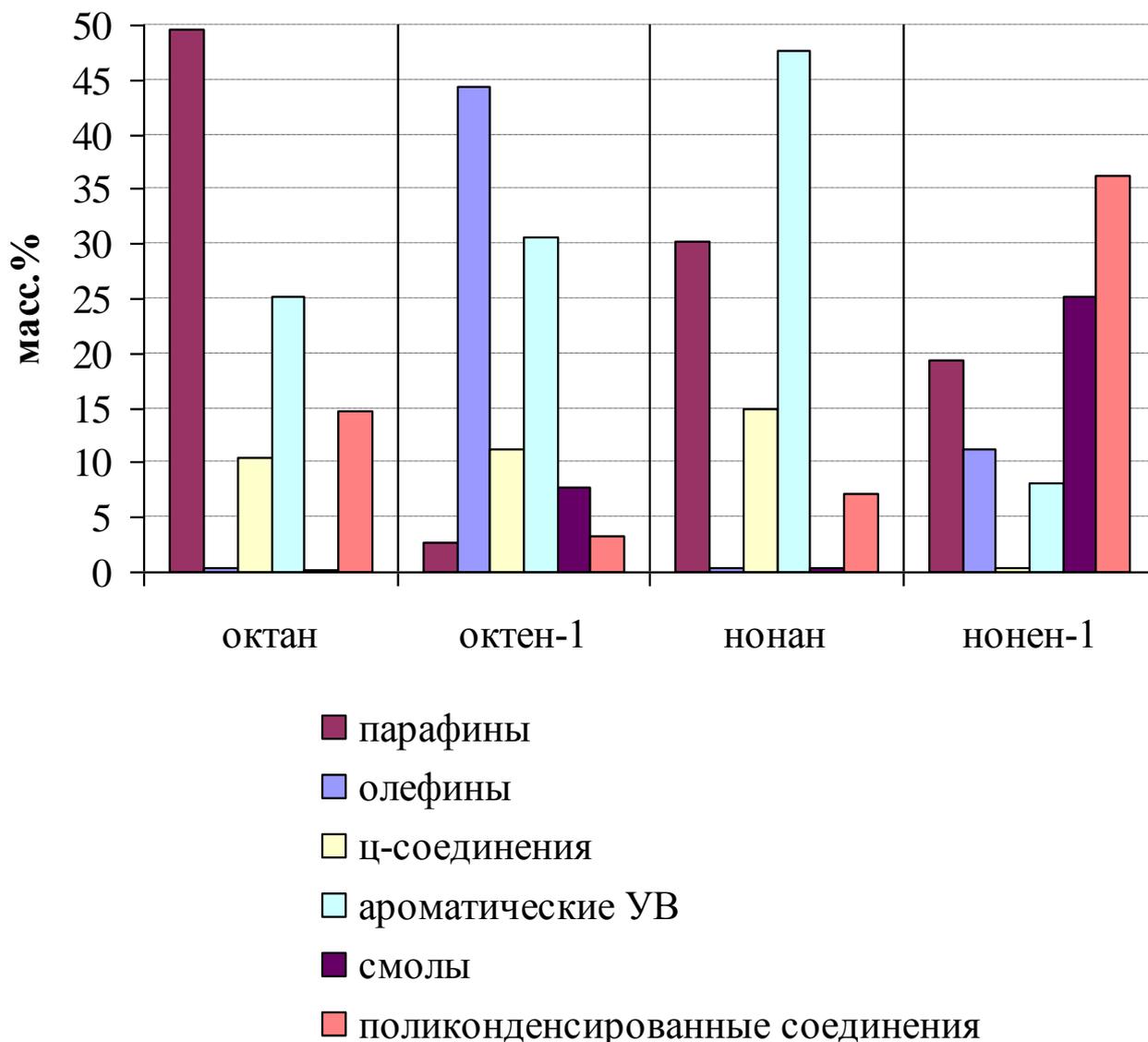


Рисунок 4.2 – Состав жидких продуктов конверсии октана, октена-1, нонана и нонена-1. $T=390\text{ }^{\circ}\text{C}$, условное время контакта 7 г/г катализатора в час

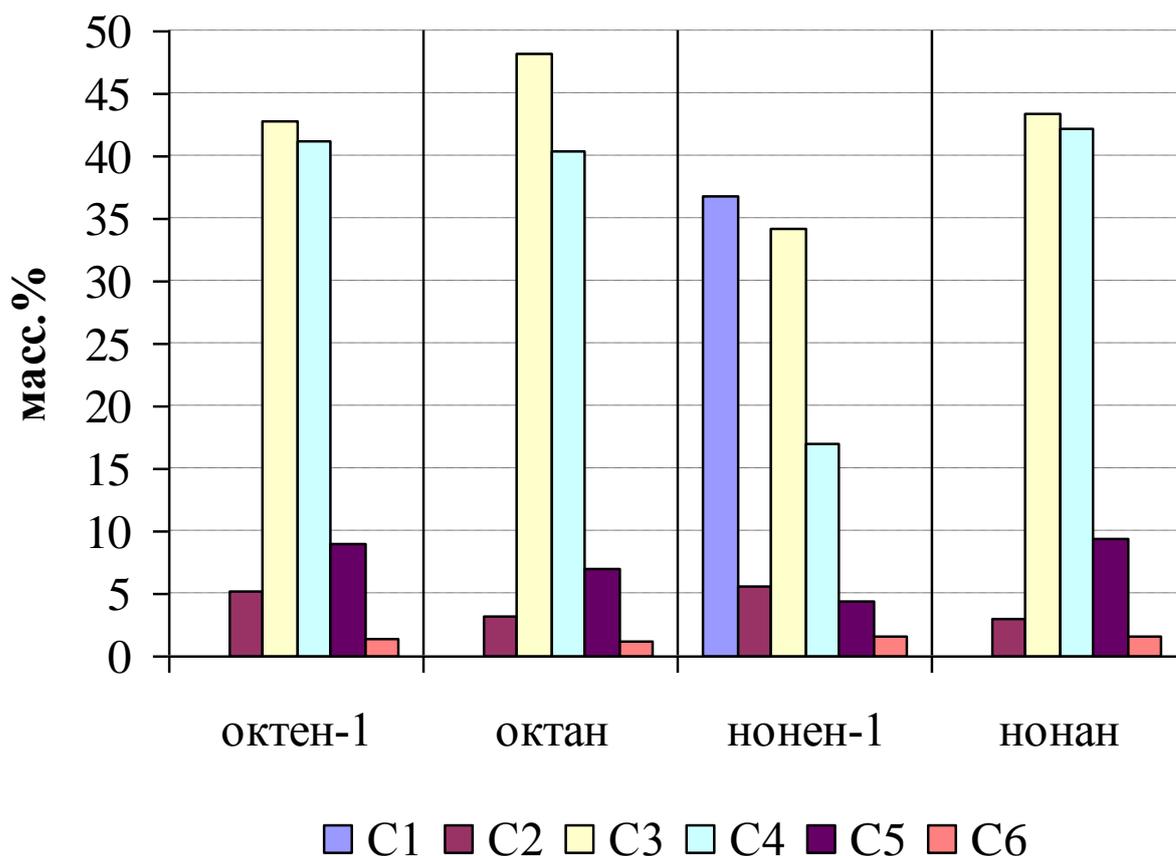


Рисунок 4.3 – Состав газообразных продуктов конверсии октана, октена-1, нонана и нонена-1 ($T = 390\text{ }^{\circ}\text{C}$, условное время контакта 7 г/г катализатора в час)

Анализируя полученные результаты, прежде всего, следует отметить, 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 в паре олефин-парафин примерно одинаковы.

Таким образом, идея о том, что превращения парафинов C_6 – C_{10} протекают через образование высокореакционного 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_4 – C_5 , и основными газообразными

продуктами являлись фракции C_1 и C_3 . Для более детального исследования механизма конверсии нонена-1, провели 2 серии экспериментов с варьированием времени контакта и температуры. В таблицах 4.2, 4.3 и 4.4 представлены результаты этих экспериментов.

Таблица 4.2 – Зависимость конверсии нонена-1, выхода ГУВ и ЖУВ от времени контакта при разных температурах

Температура, °С	Условное время контакта, г/г катализатора в час	Степень конверсии, %	ГУВ, г/г исходного сырья	ЖУВ, г/г исходного сырья
310	9,9	54	0,0047	0,4975
	6,8	56	0,0485	0,4722
	3,4	60	0,0588	0,4829
350	13,3	56	0,0066	0,5544
	10,3	59	0,0097	0,5294
	6,8	64	0,1165	0,4780
	3,3	70	0,1569	0,4867
390	13,4	64	0,0988	0,8232
	10,2	73	0,1183	0,5619
	6,7	69	0,1200	0,5225
	3,4	78	0,1622	0,5323

Таблица 4.3 – Зависимость состава ГУВ от времени контакта при разных температурах

Параметры процесса		ГУВ, г/г исходного сырья					
темпе- ратура, °С	условное время контакта, г/г катализатора в час	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
310	9,9	0,004		0,0003			
	6,8	0,05					
	3,4	0,05	0,0007	0,004	0,001	0,0008	0,0004
350	13,3	0,007					
	10,3	0,008	0,0002	0,009	0,004	0,003	0,002
	6,8	0,1	0,002	0,04	0,02	0,009	0,004
	3,3	0,08	0,006	0,01	0,006	0,002	0,001
390	13,4	0,07	0,003	0,01	0,006	0,002	0,001
	10,2	0,07	0,004	0,03	0,01	0,005	0,002
	6,7	0,05	0,006	0,04	0,02	0,005	0,002
	3,4	0,04	0,01	0,07	0,04	0,01	0,004

Таблица 4.4 – Зависимость состава ЖУВ от времени контакта при разных температурах

Параметры процесса		ЖУВ, г/г исходного сырья				
тем-пература, °С	условное время контакта, г/г катализатора в час	парафины	олефины	ароматические УВ	смолы	поликонденсированные соединения
310	9,9	0,0001	0,005		0,27	0,22
	6,8	0,004	0,03		0,22	0,23
	3,4	0,004	0,06		0,18	0,24
350	13,3	0,03	0,05	0,0003	0,22	0,26
	10,3	0,03	0,04	0,0004	0,22	0,24
	6,8	0,02	0,03	0,0004	0,22	0,21
	3,3	0,02	0,05	0,006	0,24	0,14
390	13,4	0,02	0,04	0,0006	0,20	0,26
	10,2	0,03	0,06	0,001	0,19	0,28
	6,7	0,04	0,08	0,03	0,17	0,20
	3,4	0,01	0,09	0,11	0,14	0,18

Как видно из представленных данных, использование в качестве сырья нонена-1, привело, главным образом, к получению жидких продуктов. При степени конверсии более 65 % массовое соотношение газ-жидкость приблизительно постоянно и составило 1 : 3–5. При этом выход ЖУВ падал, а степень конверсии нонена-1 и выход ГУВ росли с ростом условного времени контакта. Рост температуры привел к росту степени конверсии и выхода ЖУВ.

С ростом условного времени контакта возросло содержание фракции C₃ и снизилось содержание метана. 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.

Для установления взаимопревращений образующихся ароматических углеводородов, провели 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 (таблицы 4.5, 4.6).

Таблица 4.5 – Состав жидких продуктов, полученных из ксилола

Компонент	Содержание, масс. %
изобутан	0,60
толуол	2,63
ксилол	91,93
метилэтилбензол	0,94
триметилбензол	1,14
диметилэтилбензол	0,53
неидентифицированные	2,23

Таблица 4.6 – Состав жидких продуктов, полученных из диэтилбензола

Компонент	Содержание, масс. %
этилбензол	0,71
диэтилбензол	84,26
этинилэтилбензол	4,14
неидентифицированные	10,89

На рисунках 4.4 и 4.5 приведен состав полученных газообразных продуктов.

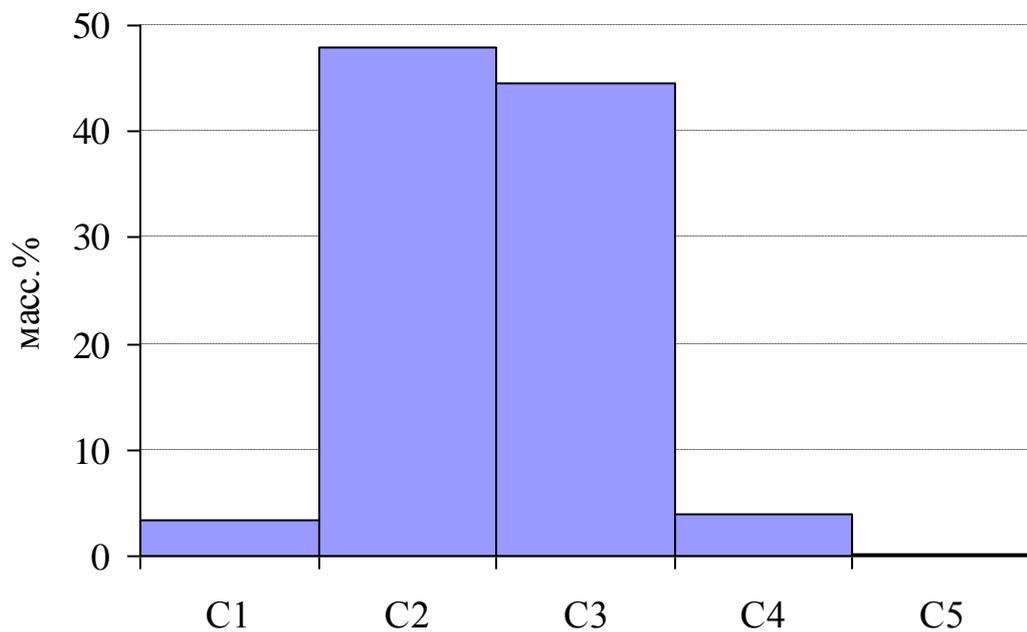


Рисунок 4.4 – Состав газообразных продуктов, полученных из ксилола

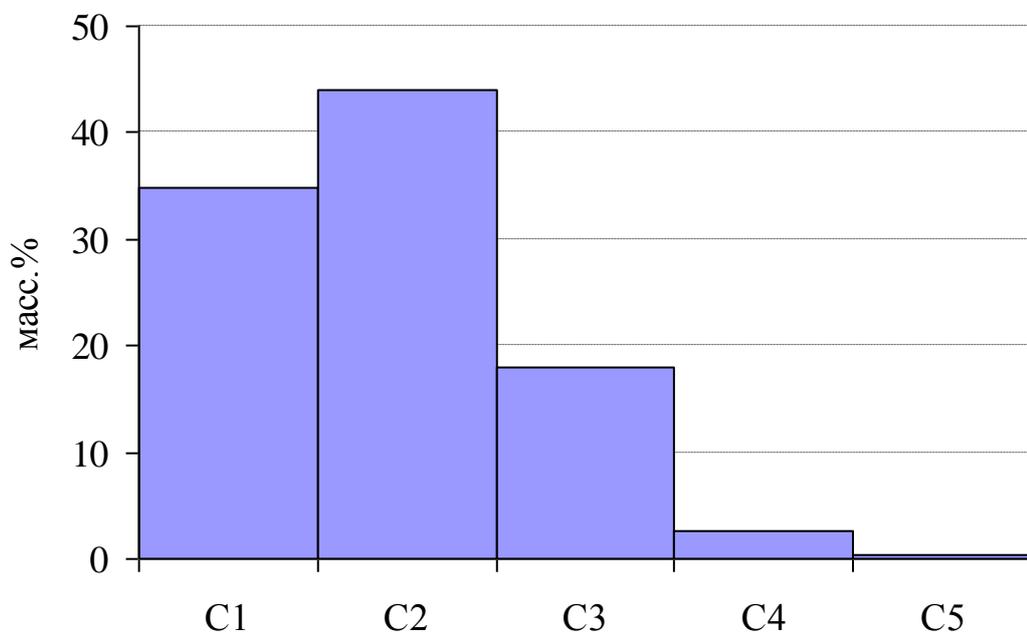


Рисунок 4.5 – Состав газообразных продуктов, полученных из диэтилбензола

Как видно из представленных рисунков, газообразные продукты, полученные из ксилола, состояли главным образом, из фракций C_2 – C_3 , и содержание их было примерно одинаково. Тогда как в продуктах полученных из диэтилбензола преобладали фракции углеводородов C_1 – C_2 .

Полученные экспериментальные данные показали, что в условиях проведения процесса конверсии метанола на цеолитных катализаторах образующиеся ароматические углеводороды относительно устойчивы (таблицы 4.5-4.6).

Чтобы оценить перспективность получения ароматических углеводородов из парафинов, конверсии была подвергнута фракция прямогонного бензина. Выход жидких продуктов составил 38 %. Состав газообразных продуктов и изменение состава жидких углеводородов представлено на рисунках 4.6 и 4.7 соответственно.

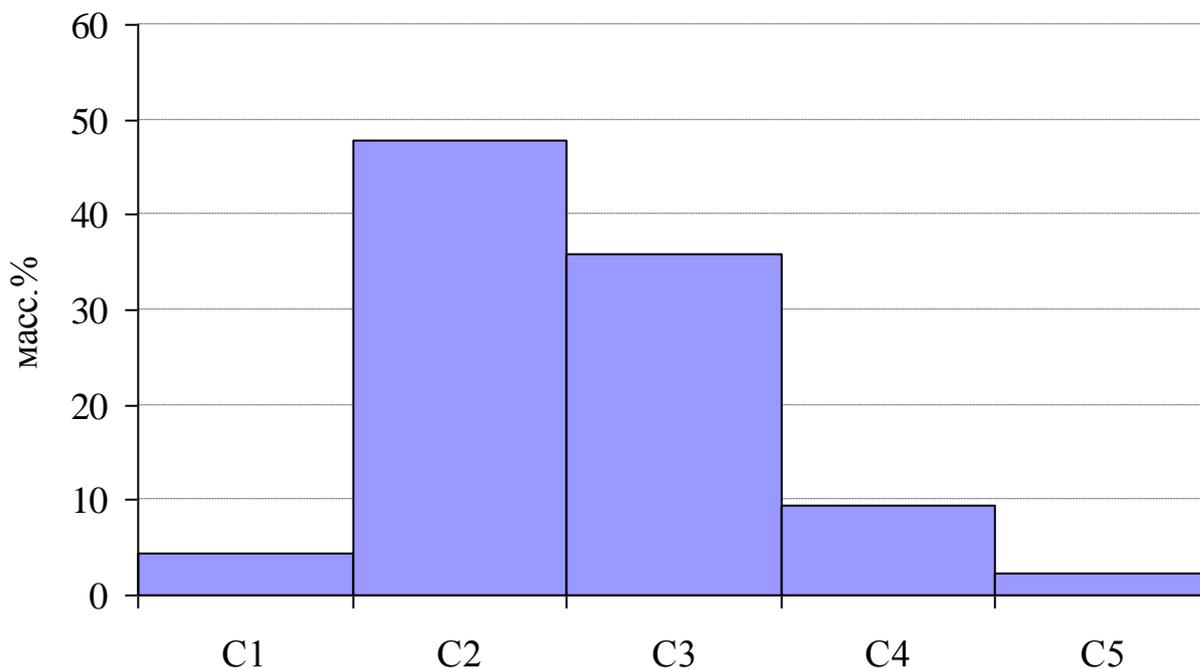


Рисунок 4.6 – Состав газообразных продуктов, полученных при конверсии прямогонного бензина. Условное время контакта 15,6 г/г катализатора

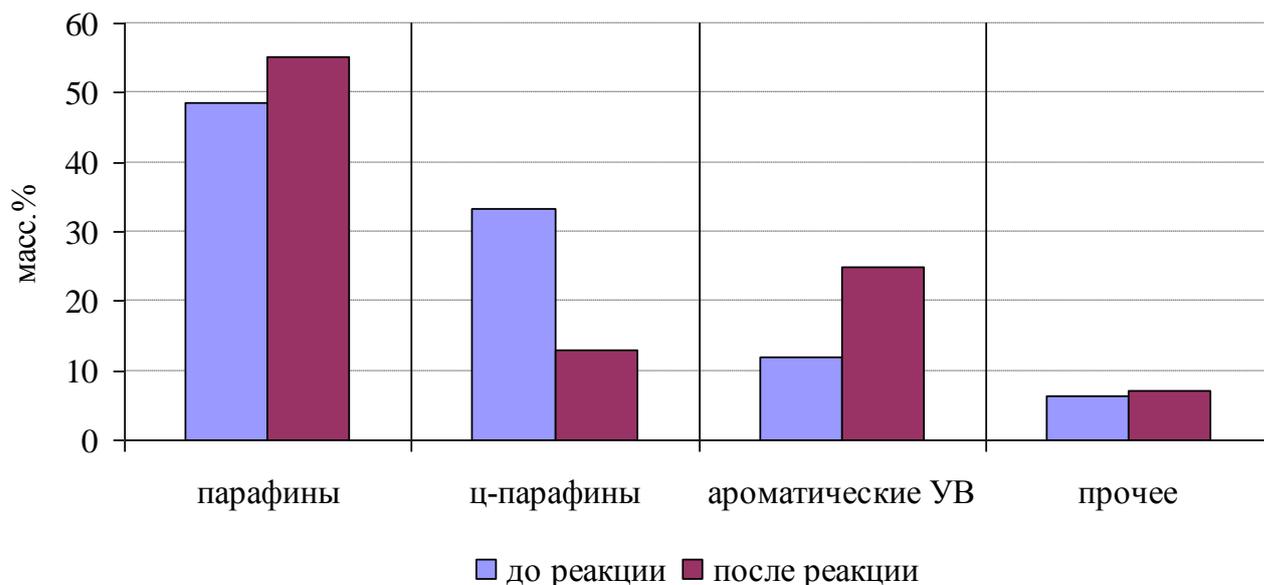


Рисунок 4.7 – Изменение состав жидких углеводородов в процессе конверсии прямогонного бензина

Результаты эксперимента показали, что газообразные продукты содержат преимущественно фракции C_2-C_3 , а в жидких продуктах наблюдалось снижение содержания циклопарафинов при увеличении содержания ароматических углеводородов (практически в два раза, с 11,9 до 24,9 масс. %) и парафинов. Таким образом, данный процесс представляется довольно перспективным в качестве альтернативного способа получения ароматических углеводородов.

4.3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате конверсии углеводородов C_6-C_{10} в газообразных продуктах стабильно образуются $C_2 \sim C_6$ - фракции, среди которых наибольшее количество составляют газы C_3-C_4 . В качестве жидких продуктов в основном образуются, парафины, циклические и ароматические (в частности поликонденсированные) соединения.

Это позволяет сделать вывод о том, что процесс может быть использован в следующих направлениях:

1) При организации рецикла продуктов конверсии метанола с целью повышения суммарного выхода легких углеводородов. Суммарный выход

C_2 – C_3 -олефинов в МТР-процессе, составляет не более 54 %, а потому превращение продуктов конверсии метанола может стать решением для повышения селективности по этилену и пропилену без привлечения дополнительных затрат;

2) С целью получения конкретных фракций углеводородов для нужд химической промышленности, в том числе ароматических углеводородов. Разработка технологии получения синтетических жидких углеводородов приобретает все большую популярность в последние десятилетия. Это обусловлено тем, что рынок сбыта конечных продуктов заводов СЖУ практически неограничен, при этом развитие проектов СЖУ не составляет какой-либо конкуренции нефтеперерабатывающей промышленности.

Результаты эксперимента позволяют задуматься и об иных направлениях применения процесса. Очень низкие выходы олефинов, при одновременно высоких выходах смолы и поликонденсированных соединений, позволяют предложить проводить процесс конверсии олефинов как альтернативу ряду существующих в химической технологии процессов. Например, таких как:

1) Получение смолы. Нефтеполимерные смолы в России традиционно получают из C_9 -фракции жидких продуктов пиролиза нефтехимических предприятий. Нефтеполимерные смолы используются в самых различных отраслях народного хозяйства, а именно:

- клеевая промышленность. Смолы широчайшим образом используются при производстве термоплавких клеев (клей-расплав, НМА), клеев, используемых для производства скотчей, липких лент и прочих самоклеящихся продуктов (PSA) и контактных клеев;
- лакокрасочная промышленность. 60 % растворы смолы в растворителях используются под названием нефтеполимерная олифа. Смолы используются в композициях на основе растительных масел и на основе алкидных смол. Используется как компонент составов, используемых для дорожной разметки;

- печатные краски. Входит в состав композита;
- резиновая промышленность. Входит в состав различных композитов на основе каучуков и резин;
- другие области: материалы для настила пола (в том числе ПВХ-плитка), герметики и мастики.

2) Получение полиароматических соединений. Данная группа веществ может быть реализована в качестве сырья в новой динамично развивающейся отрасли – получении нанотрубок и фуллеренов.

Глава 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СОВМЕСТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНОЛА И УГЛЕВОДОРОДОВ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТАХ

Исходя из полученных ранее экспериментальных данных, представлялась перспективной, с точки зрения увеличения выхода углеводородных продуктов, совместная конверсия метанола и прямогонного бензина. Для проверки этого предположения были проведены две серии экспериментов с постоянной подачей прямогонного бензина и варьированием скорости подачи метанола. Подача бензина для второй серии экспериментов была в 2 раза больше чем в первой. Масса катализатора во всех случаях была постоянной и составляла 5 г. Условное время контакта было выбрано с тем расчетом, чтобы процесс конверсии шел в той области, где образование жидких углеводородов практически не зависело от времени контакта (рисунок 3.15).

В результате экспериментов были получены газообразные и жидкие продукты, состоящие из органического и водноспиртового слоя. Полученные данные представлены в таблице 5.1. Состав жидких углеводородов приведен в таблице 5.2.

Таблица 5.1 – Результаты совместной конверсии бензина и метанола, FeVKЦ+0,5% P₂O₅, 390°C

Параметр процесса	Подача бензина, г/час							
	9,2				18,3			
MeOH, г/час	0,0	5,1	8,4	16,0	0,0	6,0	8,7	15,9
X _{MeOH}		0,978	0,976	0,912		0,974	0,977	0,911
m _{продукты} , Г	4,2	9,9	12,5	17,7	12,0	19,2	21,3	26,3
m _{ЖУВ} , Г	4,2	7,1	7,6	8,8	12,0	15,2	16,4	17,5

Таблица 5.2 – Состав полученных жидких углеводородов, FeBKЦ+0,5 % P₂O₅, 390 °С

Компонент	Подача бензина, г/час							
	9,2				18,3			
MeOH, г/час	0,0	5,1	8,4	16,0	0,0	6,0	8,7	15,9
Парафины, масс. %	35,6	38,4	40,9	42,0	38,9	45,1	45,1	43,2
Олефины, масс. %	16,5	14,6	15,9	16,5	15,5	16,2	15,4	15,7
Циклосоединения, масс. %	15,5	20,2	18,3	20,1	15,0	24,7	24,7	19,8
Ароматические УВ, масс. %	25,7	19,5	17,5	17,4	26,3	11,4	11,5	10,9
Смолы и поликонденсированные соединения, масс. %	4,8	5,0	4,9	1,6	1,1	0,6	2,0	8,9
Неидентифицированные соединения, масс. %	1,9	2,3	2,5	2,4	3,2	2,0	1,3	1,5

Зависимость выхода жидких углеводородов от подачи метанола приведена на рисунке 5.1.

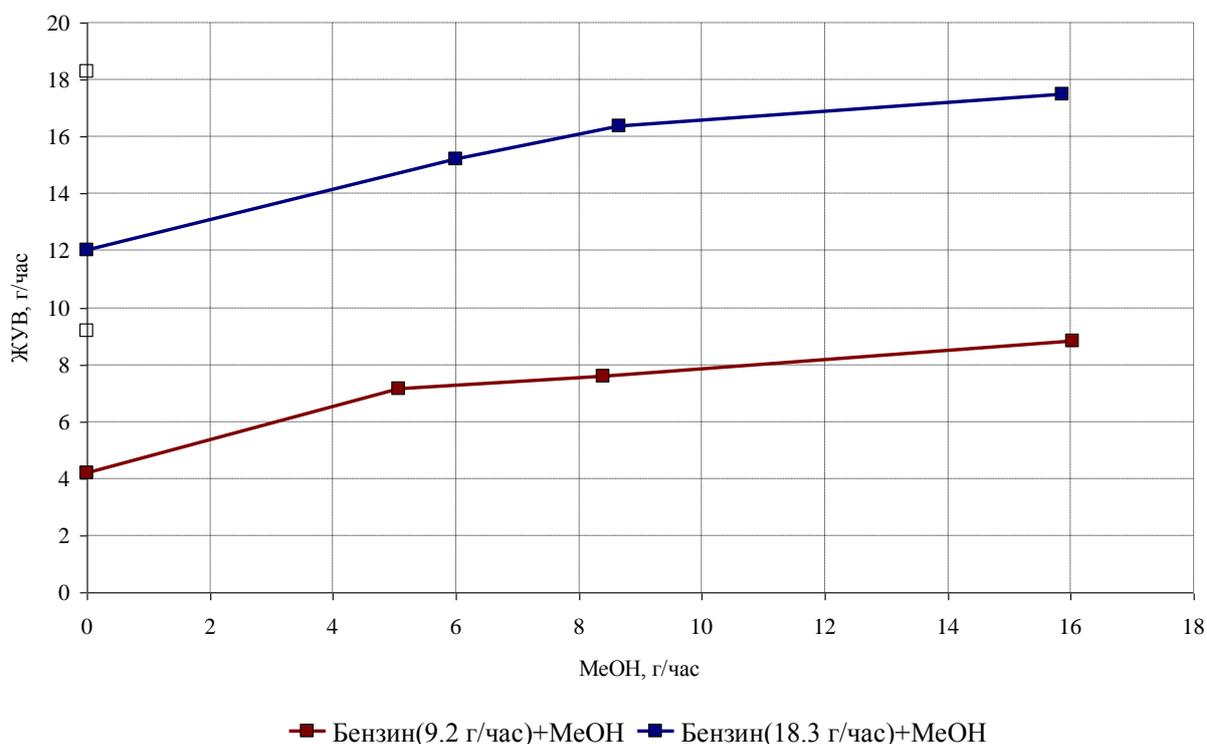


Рисунок 5.1 – Зависимость выход жидких углеводородов от подачи метанола

Для сопоставления полученных данных совместной конверсии с данными отдельного превращения метанола, используя результаты экспериментов из главы 3, были построены аналогичные кривые выхода жидких углеводородов от подачи метанола. При этом для корректного сравнения, подача метанола была пересчитана на ту же массу катализатора, которая использовалась в совместном превращении бензина и метанола. Зависимость выхода жидких углеводородов от подачи метанола приведена на рисунке 5.2.

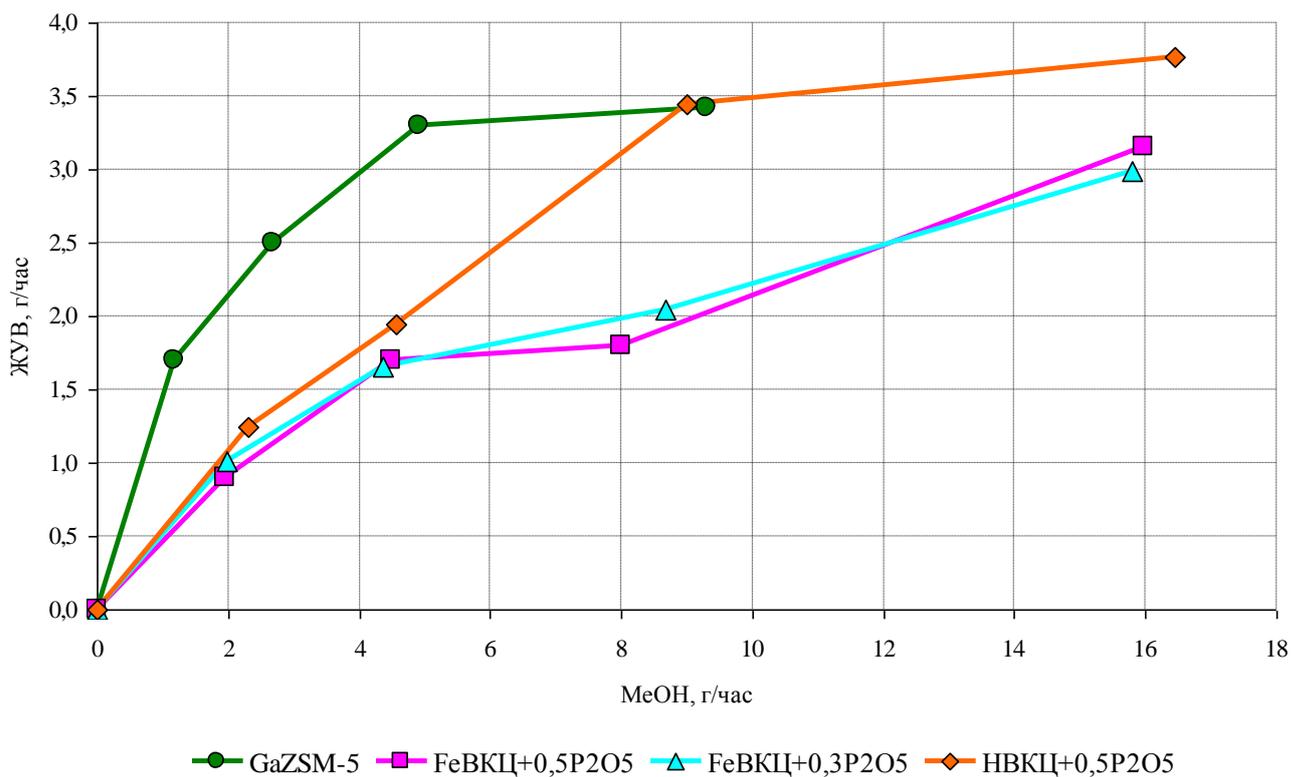


Рисунок 5.2 – Зависимость выхода жидких углеводородов от подачи метанола

Сопоставление выходов жидких углеводородов полученных из метанола и при совместной подаче метанола и бензина представлено на рисунке 5.3.

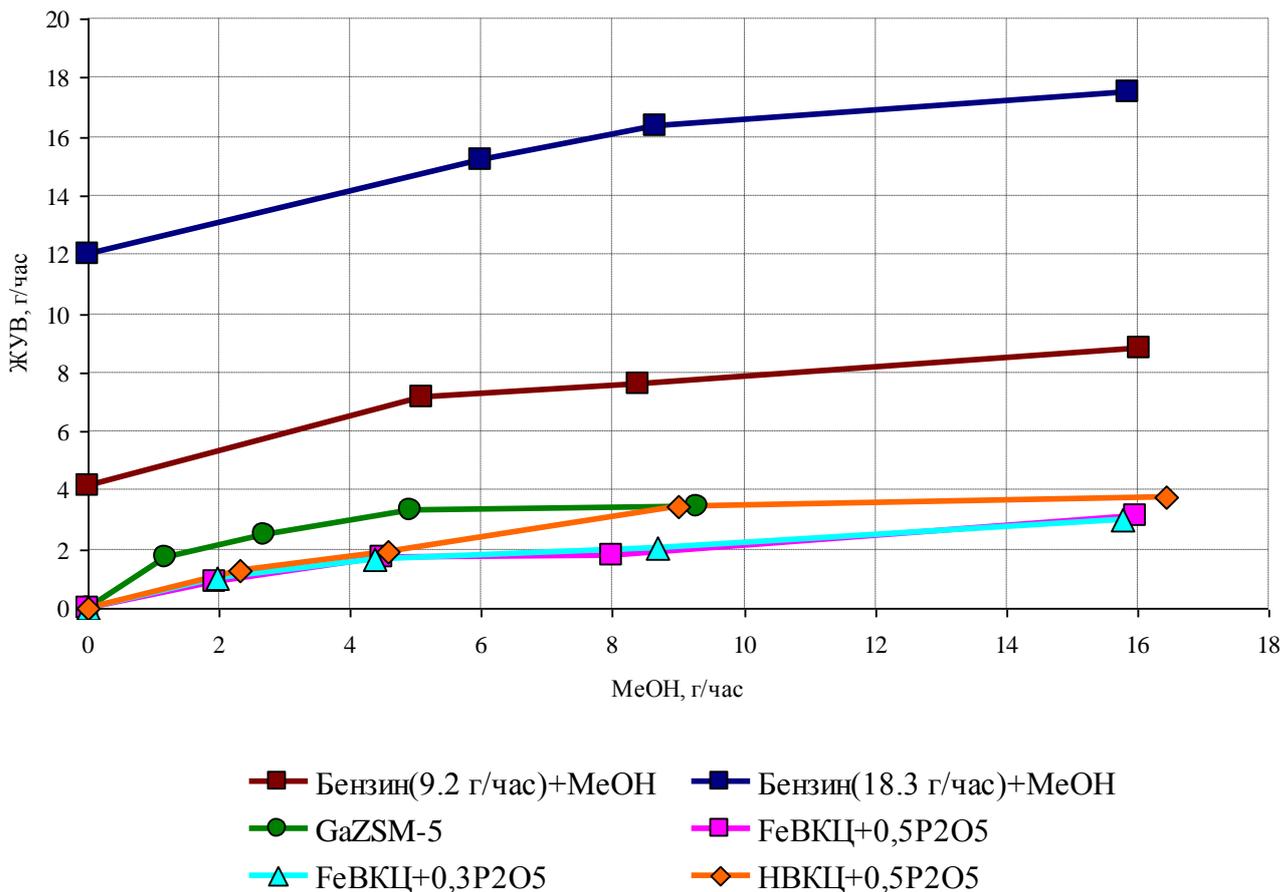


Рисунок 5.3 – Сравнение выхода жидких углеводородов полученных из метанола и при совместной подаче бензина со спиртом в зависимости от подачи метанола

Поскольку в каждой из серий экспериментов подача бензина была постоянной, его время контакта в течение всех экспериментов было неизменно. Таким образом, зная для каждой серии выход жидких углеводородов для чистого бензина, он был просуммирован с выходом углеводородов для метанола. Полученные результаты представлены на рисунке 5.4.

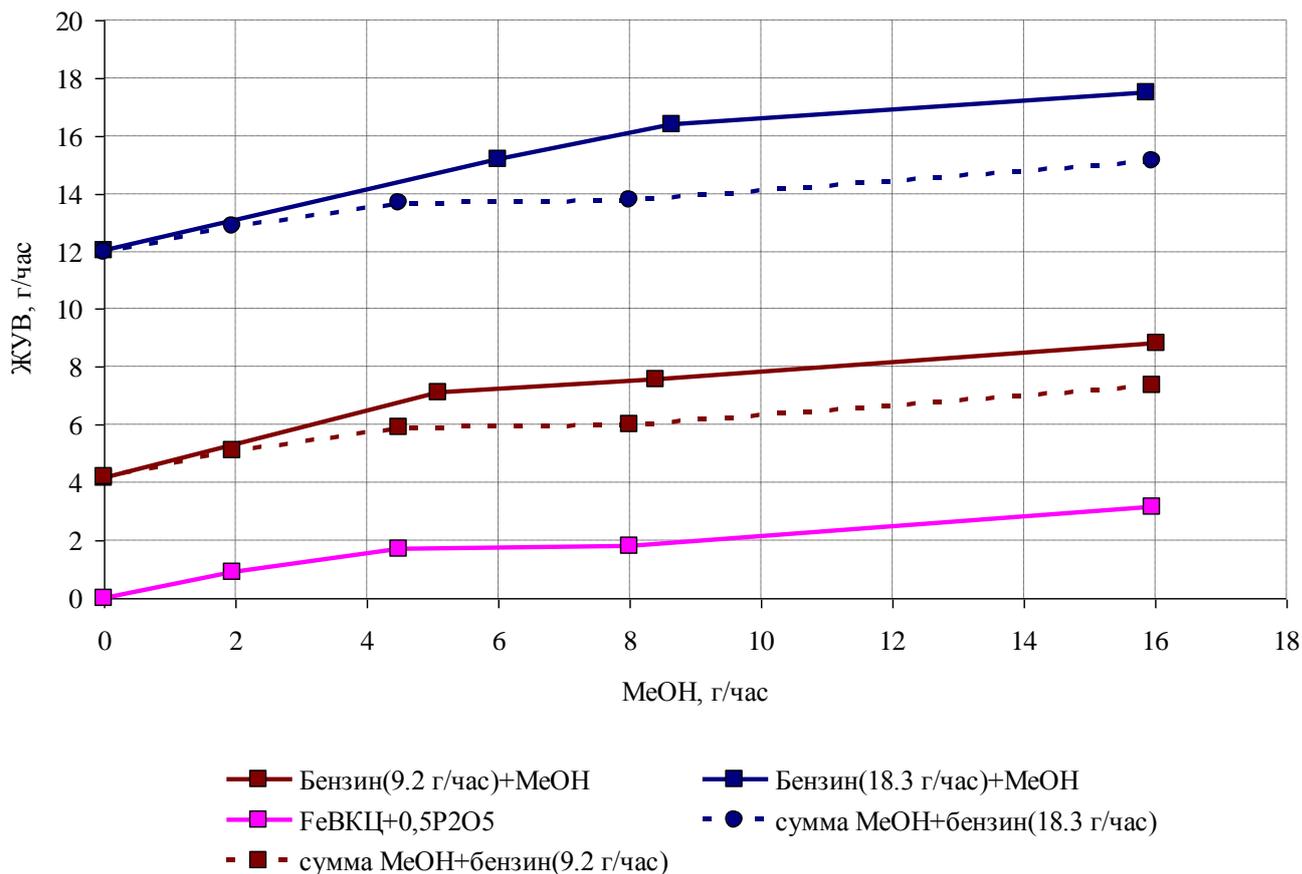


Рисунок 5.4 – Расчетный и реальный выход жидких углеводородов в зависимости от подачи метанола

Как видно из рисунка 5.4, при алгебраическом суммировании выхода жидких углеводородов для метанола и для бензина полученная сумма меньше, чем реально было получено продуктов. Следовательно, происходящие процессы не являются аддитивными, а имеет место синергетический эффект.

По полученным экспериментальным данным был вычислен относительный прирост выхода жидких углеводородов в зависимости от подачи спирта (рисунок 5.5). Для большей информативности эти результаты были отражены в зависимости от содержания метанола в исходной смеси (рисунок 5.6).

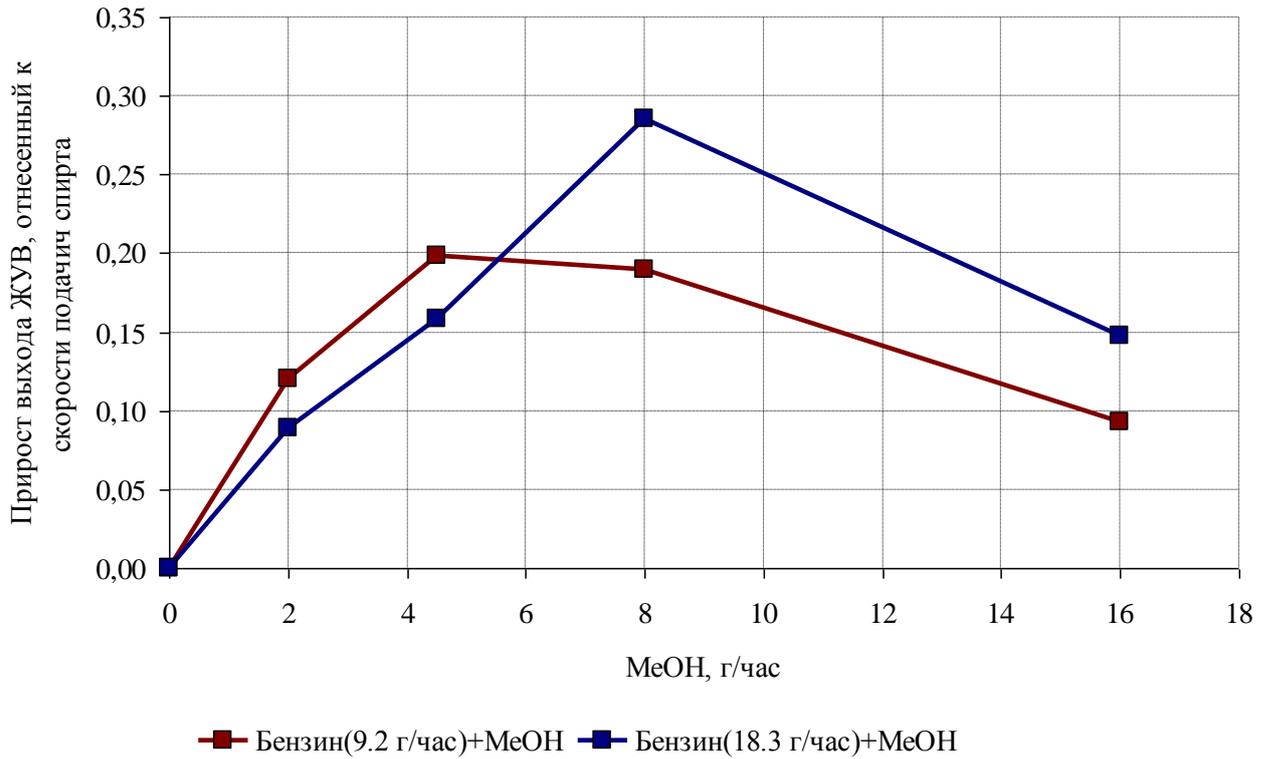


Рисунок 5.5 – Зависимость прироста выхода жидких углеводородов от подачи спирта

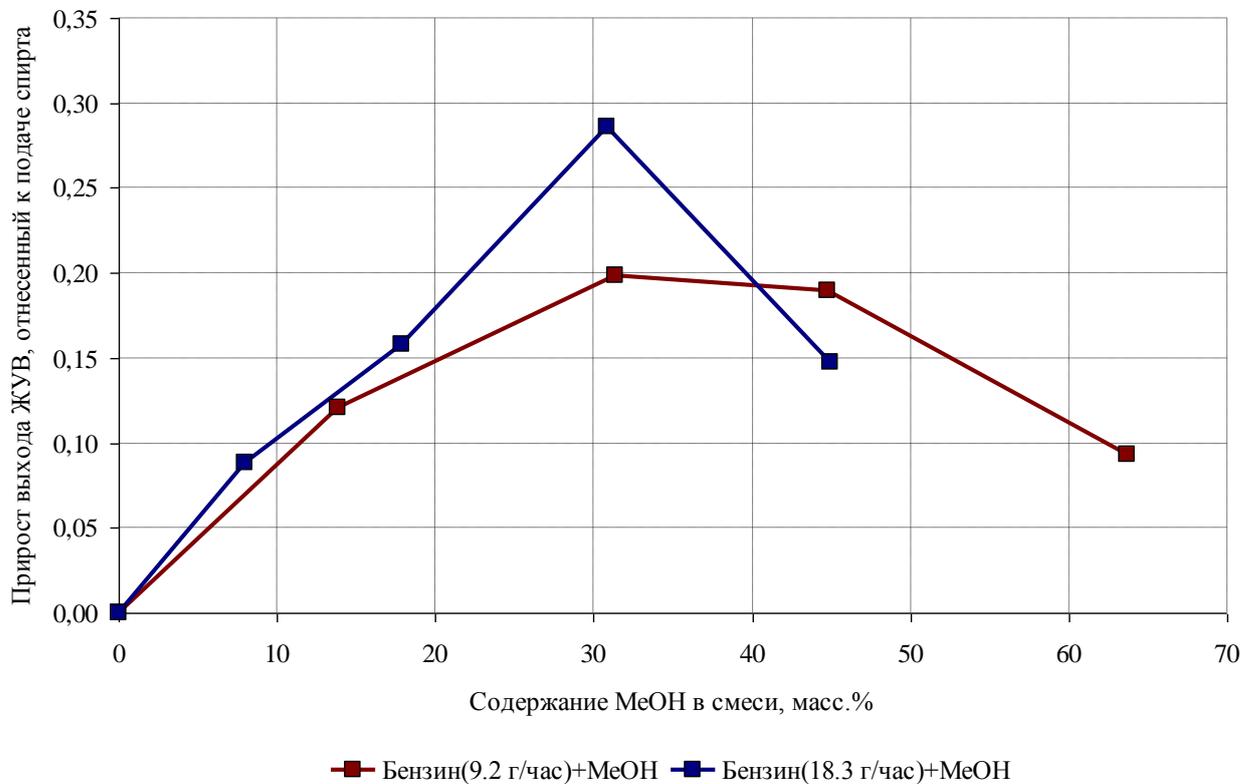


Рисунок 5.6 – Зависимость прироста выхода жидких углеводородов от процентного содержания метанола в исходной смеси

Из представленных на рисунках 5.5 и 5.6 данных видно, что выход жидких углеводородов проходит через максимум при содержании метанола в смеси в области 25–35 масс. % и достигает 0,63 и 0,74 г/г поданной смеси для содержания метанола 35,1 % (подача бензина 9,2 г/час) и 33,3 % (подача бензина 18,3 г/час) соответственно.

Для полученных углеводородов был определен состав. Динамика изменения состава образующихся продуктов в зависимости от содержания метанола в исходной смеси приведена на рисунках 5.7 и 5.8. Для корректного сопоставления данных, расчет для выхода жидких углеводородов производился с учетом только органической части молекулы метанола.

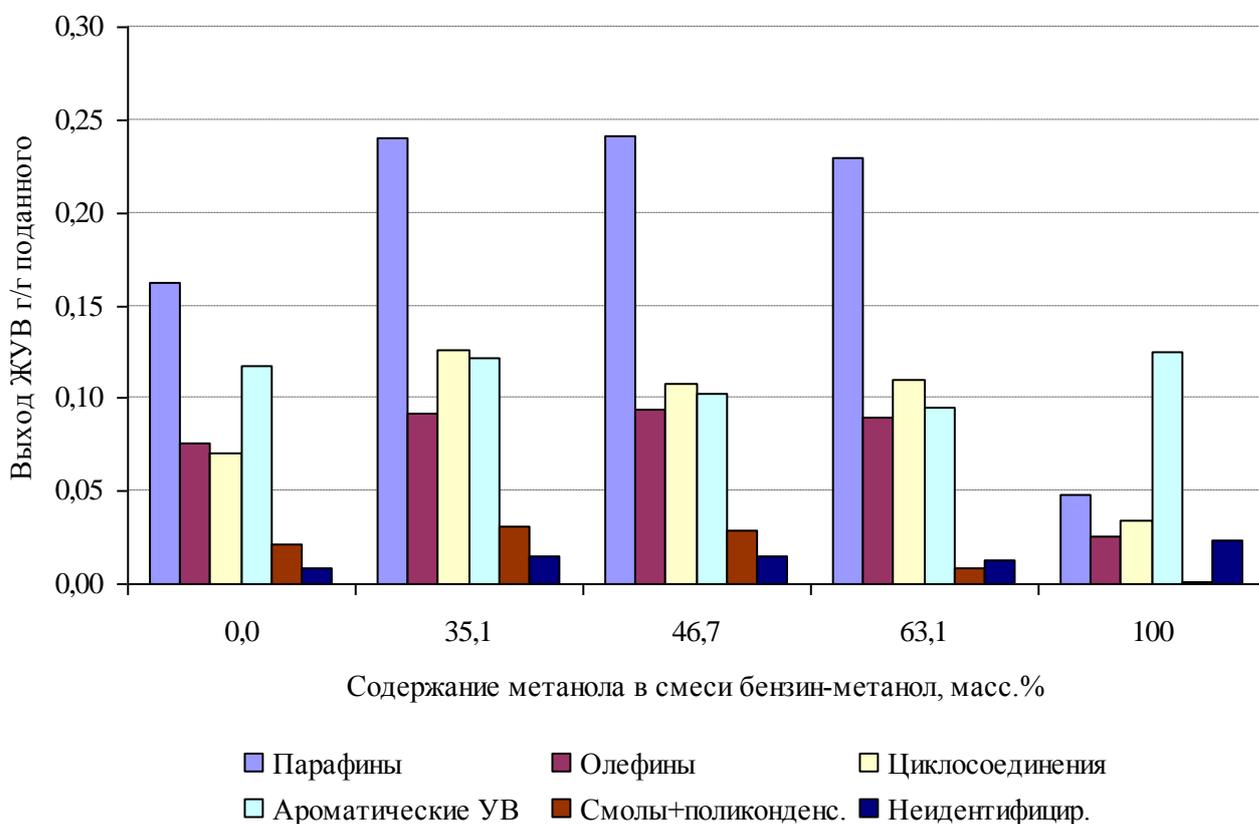


Рисунок 5.7 – Состав жидких углеводородов в зависимости от содержания метанола в исходной смеси бензин-метанол (бензин 9,2 г/час)

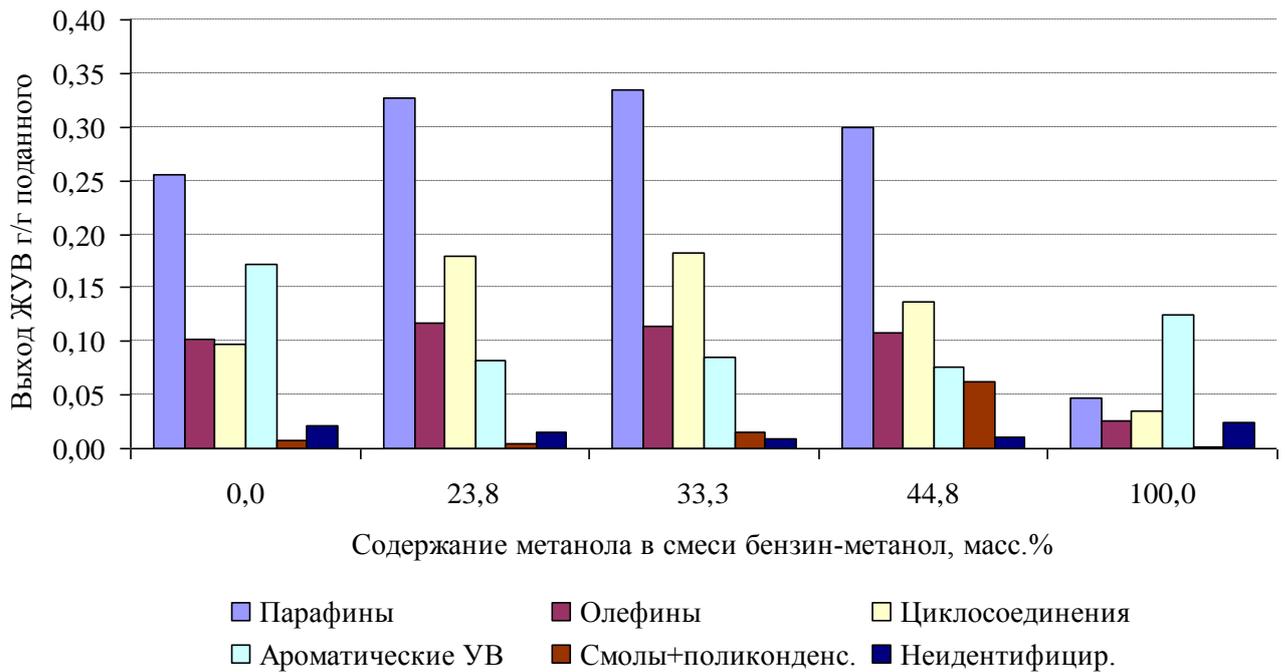


Рисунок 5.8 – Состав жидких углеводородов в зависимости от содержания метанола в исходной смеси бензин-метанол (бензин 18,3 г/час)

Чтобы установить какие фракции углеводородов образовывались в результате синергетического эффекта, из полученных данных выхода жидких углеводородов были последовательно вычтены вклады конверсии чистого бензина и чистого метанола, с учетом их содержания в исходной смеси, подаваемой в реактор. На рисунках 5.9 и 5.10 представлены выходы жидких углеводородов за вычетом вклада конверсии бензина для экспериментов с подачей бензина 18,3 и 9,2 г/час соответственно.

Из представленных данных видно, что при малом условном времени контакта бензина (рисунок 5.9, подача бензина 18,3 г/час) идет расходование ароматических соединений. Скорость этого расходования снижается по мере увеличения концентрации спирта в исходной смеси.

С увеличением времени контакта (рисунок 5.10, подача бензина 9,2 г/час) такого эффекта нет. Наблюдается только образование ароматических соединений, которое увеличивается с увеличением концентрации спирта.

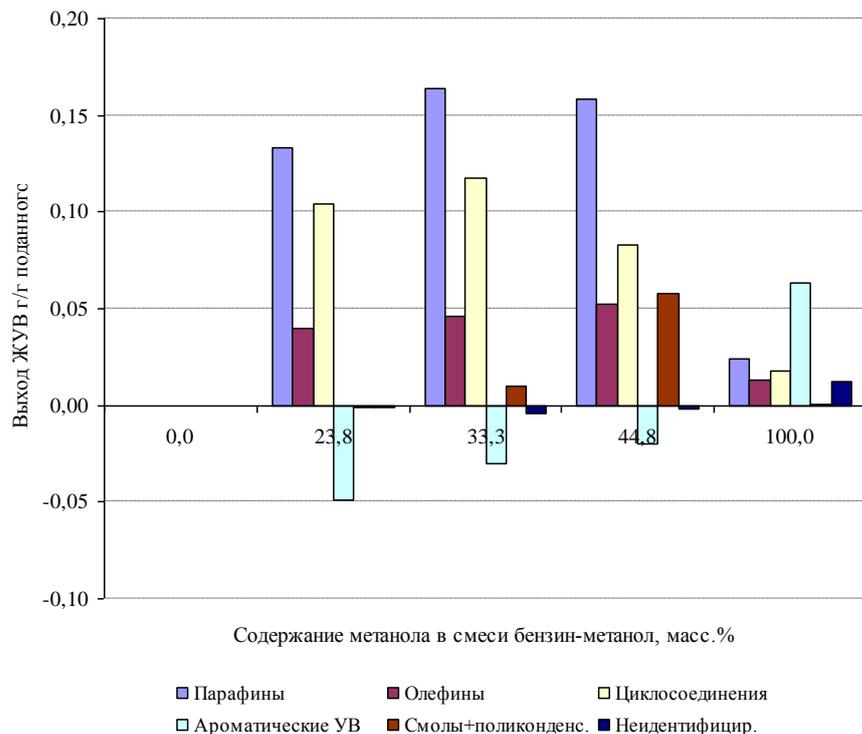


Рисунок 5.9 – Зависимость выхода жидких углеводородов от содержания метанола в исходной смеси бензин-метанол (бензин 18,3 г/час) за вычетом вклада конверсии бензина

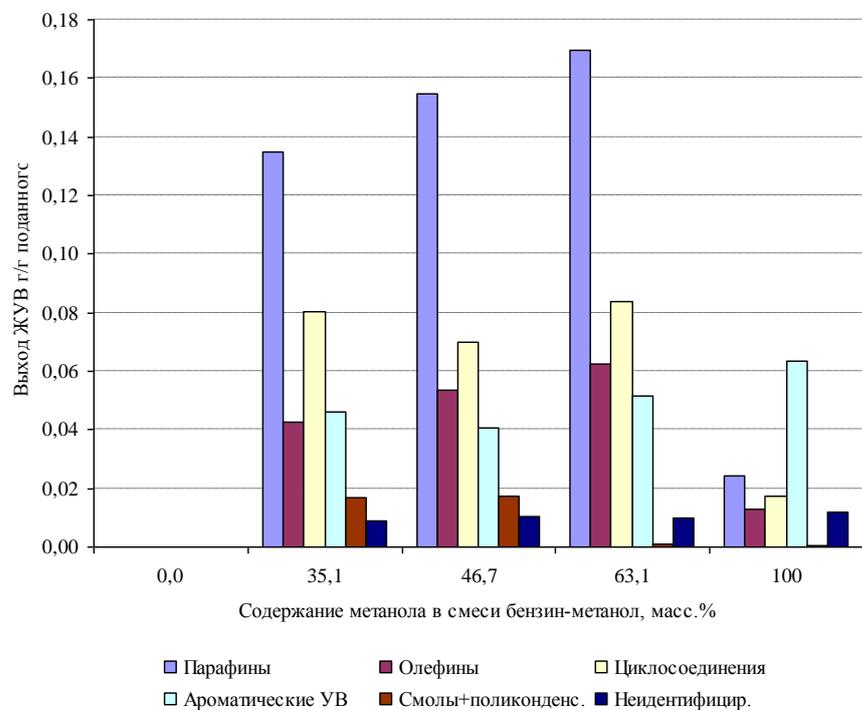


Рисунок 5.10 – Зависимость выхода жидких углеводородов от содержания метанола в исходной смеси бензин-метанол (бензин 9,2 г/час) за вычетом вклада конверсии бензина

На рисунках 5.11 и 5.12 представлены выходы жидких углеводородов за вычетом вклада конверсии, как бензина, так и метанола для экспериментов с подачей бензина 18,3 и 9,2 г/час соответственно. Фактически, на данных рисунках отражен синергетический эффект совместного превращения метанола и прямогонного бензина на катализаторе.

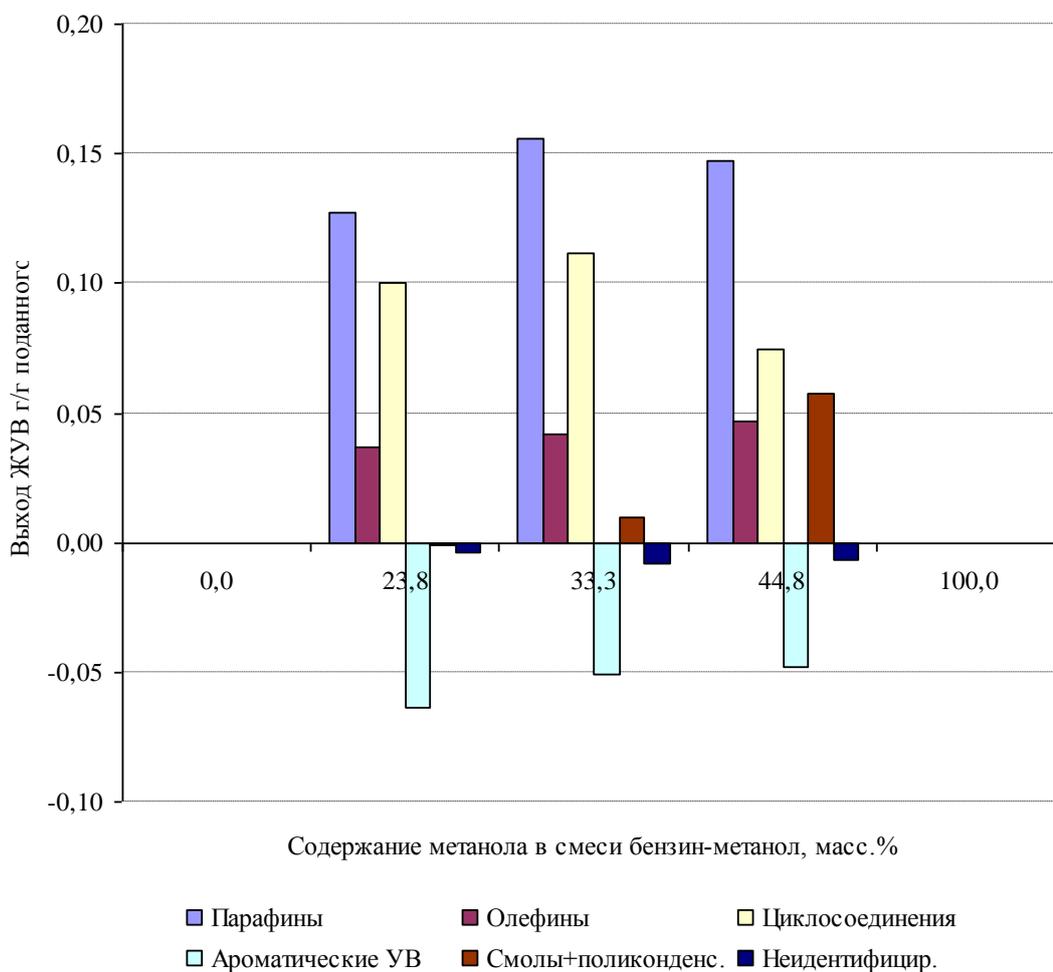


Рисунок 5.11 – Зависимость выхода жидких углеводородов от содержания метанола в исходной смеси бензин-метанол (бензин 18,3 г/час) за вычетом вклада конверсии бензина и метанола

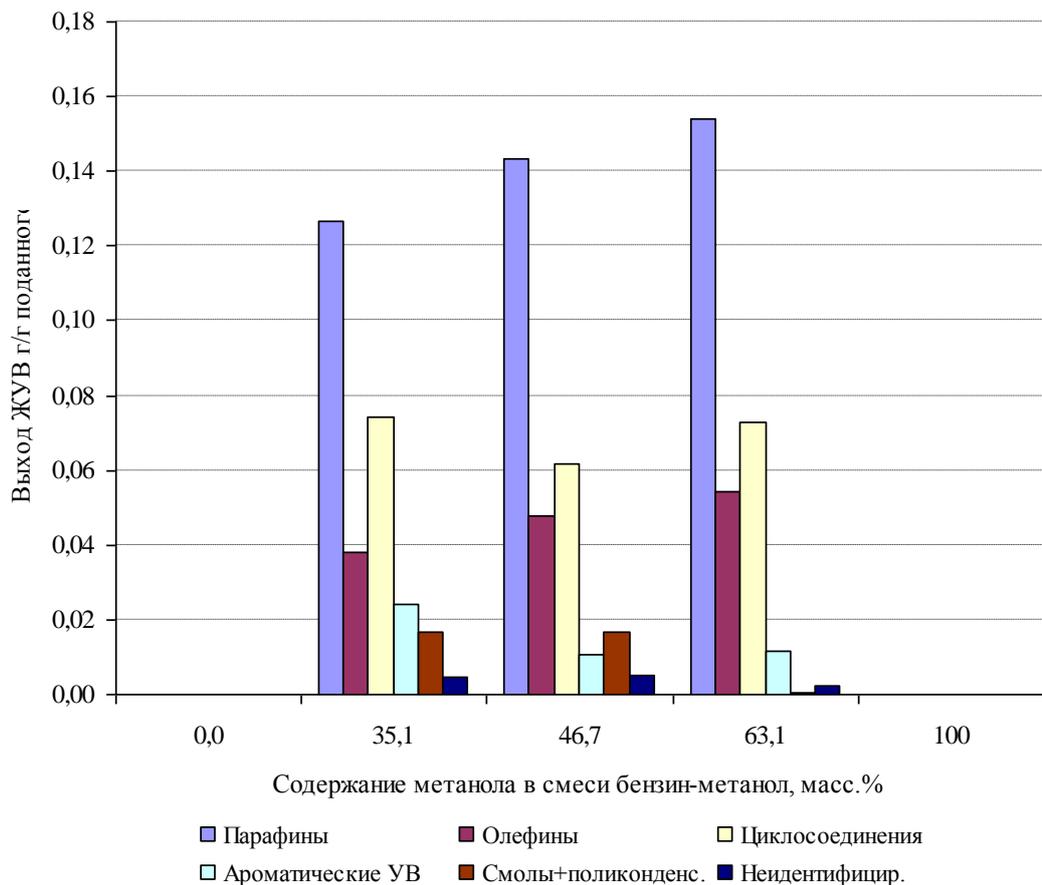


Рисунок 5.12 – Зависимость выхода жидких углеводородов от содержания метанола в исходной смеси бензин-метанол (бензин 9,2 г/час) за вычетом вклада конверсии бензина и метанола

Видно, что при малом условном времени контакта бензина (рисунок 5.11, подача бензина 18,3 г/час) синергетический эффект заключается в гидрировании ароматических углеводородов с образованием алифатических циклосоединений а также идет образование парафинов. Увеличение условного времени контакта бензина (рисунок 5.12, подача бензина 9,2 г/час) привело к стабильному увеличению выхода парафинов и олефинов с увеличением содержания спирта. Ароматические соединения при этом с ростом содержания метанола в исходной смеси продолжали расходоваться, но общий синергетический эффект для них был положительным.

Сопоставление составов жидких углеводородов, полученных из различного исходного сырья, приведено в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Состав и выход ЖУВ полученных из метанола и различных углеводородов

Компонент	Исходное сырье				
	MeOH		парафины	бензин	бензин + MeOH
	GaZSM-5	FeBKЦ +0,5% P ₂ O ₅			
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

Из представленных данных видно, что во всех случаях конверсии метанола, n-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 FeBKЦ + 0,5 % P₂O₅ увеличивается на ≈ 30–40 %.

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 ($\text{Si/Al}=60, 220$) и модифицированные добавками Fe, Ga, Zr, P_2O_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 (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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. URL: <http://www.engineering-solutions.airliquide.com> (дата обращения: 14.03.13).
2. Funk G.A., Myers D., Vora B., A different game plan// Hydrocarbon Engineering. – 2013. – Vol. 18. – № 12. – pp. 25-28.
3. Gregor J.N., Maximize Profitability and olefin production with UOP's advanced MTO technology// IHS World Methanol Conference, Madrid, November 27th–29th, 2012.
4. Vora B.V., Marker T.L., Barger, P.T., Nilsen H.R., Kvisle S., Fuglerud T., Economic Route for natural Gas Conversion to Ethylene and Propylene// Studies in Surface Science and Catalysis. – 1997. – Vol. 107. – pp. 87-98.
5. Рабо Дж., Химия цеолитов и катализа на цеолитах. М.: Мир, 1980. – т.2, глава 8, стр. 3-39.
6. Chen J., Wright P.A., Thomas J.M., Natarajan S., Marchese L., Bradley S.M., Sankar G., Catlow C.R.A., Gai-Boyes P.L., Townsend R.P., Lok C.M., SAPO-18 Catalysts and Their Bronsted Acid Sites// J. Phys. Chem. – 1994. – Vol. 98. – pp. 10216-10224.
7. Manufacture of light olefins: пат. 4062905 США, МПК: C07C1/20; / Chang C.D., Lang W.H., Silvestri A.J., заявитель: Mobil Oil Corporation, заявл.: 06.12.1976, опубл.: 13.12.1977.
8. Aramendia M.A., Borau V., Jimenez C., Marinas J.M., Roldan R., Romero F.J., Urbano F.J., Catalytic Application of Zeolites in the Methanol Conversion to Hydrocarbons// Chemistry Letters. – 2002. – Vol. 7. – pp. 672-673.
9. Кубасов А.А., Цеолиты в катализе: сегодня и завтра// Соросовский образовательный журнал. – 2000. – том 6. – № 6. – стр. 44-51.
10. Freeman D., Wells R.P.K., and Hutchings G.J., Conversion of Methanol to Hydrocarbons over Ga₂O₃/H-ZSM-5 and Ga₂O₃/WO₃ Catalysts// Journal of Catalysis. – 2002. – Vol. 205. – pp. 358-365.
11. Li Z., Martinez-Triguero J., Jihong Yu J., Corma A., Conversion of methanol

to olefins: Stabilization of nanosized SAPO-34 by hydrothermal treatment// *Journal of Catalysis*. – 2015. – Vol. 329. – pp. 379-388.

12. Sedighi M., Towfighi J., Methanol conversion over SAPO-34 catalysts; Systematic study of temperature, space-time, and initial gel composition on product distribution and stability// *Fuel*. – 2015. – Vol. 153. – pp. 382-392.

13. Wang J., Li J., Xu S., Zhi Y., Wei Y., He Y., Chen J., Zhang M., Wang Q., Zhang W., Wu X., Guo X., Liu Z., Methanol to hydrocarbons reaction over HZSM-22 and SAPO-11: Effect of catalyst acid strength on reaction and deactivation mechanism// *Chinese Journal of Catalysis*. – 2015. – Vol. 36. – pp. 1392-1402.

14. Brogaard R.Y., Henry R., Schuurman Y., Medford A.J., Moses P.G., Beato P., Svelle S., Norskov J.K., Olsbye U., Methano-to-hydrocarbons conversion: The alkene methylation pathway// *Journal of Catalysis*. – 2014. – Vol. 314. – pp. 159-169.

15. Jamil A.K., Muraza O., Yoshioka M., Al-Amer A.M., Yamani Z.H., Yokoi T., Selective Production of Propylene from Methanol Conversion over Nanosized ZSM-22 Zeolites// *Industrial&Engineering Chemistry Research*. – 2014. – Vol. 53. – pp. 19498-19505.

16. Lee Y., Kim Y., Viswanadham N., Jun K., Bae J.W., Novel aluminophosphate (AlPO) bound ZSM-5 extrudates with improved catalytic properties for methanol to propylene (MTP) reaction// *Applied Catalysis A: General*. – 2010. – Vol. 374. – pp. 18-25.

17. Lee Y., Kim J.M., Bae J.W., Shin C., Jun K., Phosphorus induced hydrothermal stability and enhanced catalytic activity of ZSM-5 in methanol to DME conversion// *Fuel*. – 2009. – Vol. 88. – pp. 1915-1921.

18. Bjorgen M., Joensen F., Holm M.S., Olsbye U., Lillerud K., Svelle S., Methanol to gasoline over zeolite H-ZSM-5: Improved catalyst performance by treatment with NaOH// *Applied Catalysis A: General*. – 2008. – Vol. 345. – pp. 43-50.

19. Gujar A.C., Guda V.K., Nolan M., Yan Q., Toghiani H., White M.G., Reactions of methanol and higher alcohols over H-ZSM-5// *Applied Catalysis A: General*. – 2009. – Vol. 363. – pp. 115-121.

20. Papari S., Mohammadrezaei A., Asadi M., Golhosseini R., Naderifar A., Comparison of two methods of iridium impregnation into HZSM-5 in the methanol to propylene reaction// *Catalysis Communications*. – 2011. – Vol. 16. – pp. 150-154.

21. Yang Y., Sun C., Du J., Yue Y., Hua W., Zhang C., Shena W., Xu H., The synthesis of durable B–Al–ZSM-5 catalysts with tunable acidity for methanol to propylene reaction// *Catalysis Communications*. – 2012. – Vol. 24. – pp. 44-47.

22. Zaidi H.A., Pant K.K., Catalytic conversion of methanol to gasoline range hydrocarbons// *Catalysis Today*. – 2004. – Vol. 96. – pp. 155-160.

23. Kaarsholm M., Joensen F., Nerlov J., Cenni R., Chaouki J., Patience G.S., Phosphorous modified ZSM-5: Deactivation and product distribution for MTO// *Chemical Engineering Science*. – 2007. – Vol. 62. – pp. 5527-5532.

24. Wei R., Li C., Yang C., Shan H., Effects of ammonium exchange and Si/Al ratio on the conversion of methanol to propylene over a novel and large partical size ZSM-5// *Journal of Natural Gas Chemistry*. – 2011. – Vol. 20. – pp. 261-265.

25. Gong T., Zhang X., Bai T., Zhang Q., Tao L., Qi M., Duan C., Zhang L., Coupling Conversion of Methanol and C₄ Hydrocarbon to Propylene on La-Modified HZSM-5 Zeolite Catalysts// *Industrial&Engineering Chemistry Research*. – 2012. – Vol. 51. – pp. 13589-13598.

26. Makarfi Y.I., Yakimova M.S., Lermontov A.S., Erofeev V.I., Koval L.M., Tretiyakov V.F., Conversion of bioethanol over zeolites// *Chemical Engineering Journal*. – 2009. – Vol. 154. – pp. 396-400.

27. Bjorgen M., Svelle S., Joensen F., Nerlov J., Kolboe S., Bonino F., Palumbo L., Bordiga S., Olsbye U., Conversion of methanol to hydrocarbons over zeolite H-ZSM-5: On the origin of the olefinic species// *Journal of Catalysis*. – 2007. – Vol. 249. – pp. 195-207.

28. Machado N.R.C.F., Calsavara V., Astrath N.G.C., Neto A.M., Baesso M.L., Hydrocarbons from ethanol using [Fe,Al]ZSM-5 zeolites obtained by direct synthesis// *Applied Catalysis A: General*. – 2006. – Vol. 311. – pp. 193-198.

29. Song Z., Takahashi A., Mimura N., Fujitani T., Production of Propylene from

Ethanol Over ZSM-5 Zeolites// *Catalysis Letters*. – 2009. – Vol. 131. – pp. 364-369.

30. Hamieh S., Canaff C., Tayeb K.B., Tarighi M., Maury S., Vezin H., Pouilloux Y., Pinard L., Methanol and ethanol conversion into hydrocarbons over H-ZSM-5 catalyst// *Eur. Phys. J. Special Topics*. – 2015. – Vol. 224. – pp. 1817-1830.

31. 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*. – 2009. – т. XXIII. – № 6. – стр. 30-33.

32. 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*. – 2011. – т. XXV. – № 5. – стр. 37-42.

33. 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*. – 2009. – т. XXIII. – № 6. – стр. 18-21.

34. Chen J.Q., Bozzano A., Glover B., Fuglerud T., Kvisle S., Recent advancements in ethylene and propylene production using the UOP/Hydro MTO process// *Catalysis Today*. – 2005. – Vol. 106. – pp. 103-107.

35. Wu X., Abraha M.G., Anthony R.G., Methanol conversion on SAPO-34: reaction condition for fixed-bed reactor// *Applied Catalysis A: General*. – 2004. – Vol. 260. – pp. 63-69.

36. Haw J.F., Song W., Marcus D.M., Nicholas J.B., The Mechanism of Methanol to Hydrocarbon Catalysis// *Acc. Chem. Res*. – 2003. – Vol. 36. – pp. 317-326.

37. Haw J.F., Marcus D.M., Well-defined (supra)molecular structures in zeolite methanol-to-olefin catalysis// *Topics in Catalysis*. – 2005. – Vol. 34. – pp. 41-48.

38. Chen J., Thomas J.M., Wright P.A., Townsend R.P., Silicoaluminophosphate number eighteen (SAPO-18): a new microporous solid acid catalyst// *Catalysis Letters*. – 1994. – Vol. 28. – pp. 241-248.

39. Hu S., Shan J., Zhang Q., Wang Y., Liu Y., Gong Y., Wu Z., Dou T., Selective formation of propylene from methanol over high-silica nanosheets of MFI zeolite// *Applied Catalysis A: General.* – 2012. – Vol. 445-446. – pp. 215-220.

40. Hu S., Gong Y., Xu Q., Liu X., Zhang Q., Zhang L., Dou T., Highly selective formation of propylene from methanol over high-silica EU-1 zeolite catalyst// *Catalysis Communications.* – 2012. – Vol. 28. – pp. 95-99.

41. Kumita Y., Gascon J., Stavitski E., Moulijn J.A., Kapteijn F., Shape selective methanol to olefins over highly thermostable DDR catalysts// *Applied Catalysis A: General.* – 2011. – Vol. 391. – pp. 234-243.

42. Lacarriere A., Luck F., Swiercznski D., Fajula F., Hulea V., Methanol to hydrocarbons over zeolites with MWW topology: Effect of zeolite Texture and acidity// *Applied Catalysis A: General.* – 2011. – Vol. 402. – pp. 208-217.

43. Ni X., Tan Y., Han Y., Study of Methanol Conversion over Fe-Zn-Zr Catalyst// *Journal of Natural Gas Chemistry.* – 2007. – Vol. 16. – pp. 326-328.

44. Chang C.D., Silvestri A.J., The Conversion of Methanol and Other O-Compounds to Hydrocarbons over Zeolite Catalysts// *Journal of Catalysis.* – 1977. – Vol. 47. – pp. 249-259.

45. Dejaifve P., Vedrine J.C., Bolis V., Derouane E.G., Reaction Pathways for the Conversion of Methanol and Olefins on H-ZSM-5 Zeolite// *Journal of Catalysis.* – 1980. – Vol. 63. – pp. 331-345.

46. Olah G.A., Doggweiler H., Felberg J.D., et al., Onium Ylide Chemistry. 1. Bifunctional Acid-Base-Catalyzed Conversion of Heterosubstituted Methanes into Ethylene and Derived Hydrocarbons. The Onium Ylide Mechanism of the $C_1 \rightarrow C_2$ Conversion// *J. Amer. Chem. Soc.* – 1984. – Vol. 106. – pp. 2143-2149.

47. Hutchings G.J., Johnston P., Lee D.F., Warwick A., Williams C.D., Wilkinson M., The conversion of Methanol and Other O-Compounds to Hydrocarbons over Zeolite β // *Journal of Catalysis.* – 1994. – Vol. 147. – pp. 177-185.

48. Derouane E.G., Nagy J.B., Dejaifve P., van Hooff J.H.C., Spekman B.P., Vedrine J.C., Naccache C., Elucidation of the Mechanism of Conversion of Methanol

and Ethanol to Hydrocarbons on a New Type of Synthetic Zeolite// *Journal of Catalysis*. – 1978. – Vol. 53. – pp. 40-55.

49. Jean L., Effect of process parameters on methanol to olefins reactions over SAPO catalysts// A Thesis Submitted to the Graduate Faculty of Auburn University In Partial Fulfillment of the Requirement for the Degree of Master of Science, Auburn, Alabama August 8, 2005.

50. Schulz H., «Coking» of zeolites during methanol conversion: Basic reactions of the MTO-, MTP- and MTG processes// *Catalysis Today*. – 2010. – Vol. 154. – pp. 183-194.

51. Guo W., Wu W., Luo M., Xiao W., Modeling of diffusion and reaction in monolithic catalysts for the methanol-to-propylene process// *Fuel Processing Technology*. – 2013. – Vol. 108. – pp. 133-138.

52. Mei C., Wen P., Liu Z., Liu H., Wang Y., Yang W., Xie Z., Hua W., Gao Z., Selective production of propylene from methanol: Mesoporosity development in high silica HZSM-5// *Journal of Catalysis*. – 2008. – Vol. 258. – pp. 243-249.

53. Park T., Froment G.F., Kinetic Modeling of the Methanol to Olefins Process. 1. Model Formulation// *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2001. – Vol. 40. – pp. 4172-4186.

54. Park T., Froment G.F., Kinetic Modeling of the Methanol to Olefins Process 2. Experimental Results, Model Discrimination, and Parameter Estimation// *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2001. – Vol. 40. – pp. 4187-4196.

55. Ingram C.W., Lancashire R.J., On the formation of C₃ hydrocarbons during the conversion of ethanol using H-ZSM-5 catalyst// *Catalysis Letters*. – 1995. – Vol. 31. – pp. 395-403.

56. Firoozia M., Baghalh M., Asadi M., The effect of micro and nano particle sizes of H-ZSM-5 on the selectivity of MTP reaction// *Catalysis Communications*. – 2009. – Vol. 10. – pp. 1582-1585.

57. Rownaghi A.A., Rezaei F., Hedlund J., Yield of gasoline-range hydrocarbons as a function of uniform ZSM-5 crystal size// *Catalysis Communications*. – 2011. – Vol. 14. – pp. 37-41.

58. Chang C.D., Hydrocarbons from Methanol// Catalysis Reviews. – Science and Engineering – 1983. – Vol. 25:1. – pp. 1-118.

59. Chang C.D., Lang W.H., Smith R.L., The Conversion of Methanol and Others O-Compounds to Hydrocarbons over Zeolite Catalysts II. Pressure Effects// Journal of Catalysis. – 1979. – Vol. 56. – pp. 169-173.

60. Wu W., Guo W., Xiao W., Luo M., Methanol conversion to olefins (MTO) over H-ZSM-5: Evidence of product distribution governed by methanol conversion// Fuel Processing Technology. – 2013. – Vol. 108. – pp. 19-24.

61. Liu J., Zhang C., Shen Z., Hua W., Tang Y., Shen W., Yue Y., Xu H., Methanol to propylene: Effect of phosphorus on a high silica HZSM-5 catalyst// Catalysis Communications. – 2009. – Vol. 10. – pp. 1506-1509.

62. Yaripour F., Shariatinia Z., Sahebdehfar S., Irandoukht A., Effect of boron incorporation on the structure, products selectivities and lifetime of H-ZSM-5 nanocatalyst designed for application in methanol-to-olefins (MTO) reaction// Microporous and Mesoporous Materials. – 2015. – Vol. 203. – pp. 41-53.

63. Zha T., Takemoto T., Tsubaki N., Direct synthesis of propylene and light olefins from dimethylether catalyzed by modified H-ZSM-5// Catalysis Communications. – 2006. – Vol. 7. – pp. 647-650.

64. Zhang H., Liu H., Jiang Y., Chang X., Yuan K., Wang B., Guo Y., Meng S., Methanol Conversion to propylene over Mo-HZSM-5 zeolite// Advanced Materials Research. – 2014. – Vol. 834-836. – pp. 476-480.

65. Наренков Р.Ю., Кладова Д.Ю., Сапунов В.Н., Катализ модифицированными цеолитами процесса конверсии метанола в углеводороды// Химическая промышленность сегодня. – 2014. – № 3. – стр. 11-19.

66. Способ каталитического крекинга углеводородного сырья с высоким выходом легких олефинов и устройство для его осуществления: пат. 2487160 РФ, МПК: C10G 11/18, C10G 51/02; / Соляр Б.З., Глазов Л.Ш., Мнев М.В., Климцева Е.А., Либерзон И.М., Аладышева Э.З., заявитель: Соляр Б.З., заявл.: 26.03.2012, опубл.: 10.07.2013.

67. Konno H., Okamura T., Kawahara T., Nakasaka Y., Tago T., Masuda T., Kinetics of *n*-hexane cracking over ZSM-5 zeolites – Effect of crystal size on effectiveness factor and catalyst lifetime// Chemical Engineering Journal. – 2012. – Vol. 207-208. – pp. 490-496.

68. Наренков Р.Ю., Кладова Д.Ю., Сапунов В.Н., Превращения линейных углеводородов на цеолитном катализаторе// Химическая промышленность сегодня. – 2014. – № 8. – стр. 18-24.

69. Цеолитсодержащий катализатор, способ его получения и способ превращения алифатических углеводородов C₂-C₁₂ в ароматические углеводороды или высокооктановый компонент бензина: пат. 2333035 РФ, МПК: В01J 29/46, В01J 21/06, В01J 23/06, В01J 37/00, С10G 35/095, С07С 15/02; / Восмерилов А.В., Вагин А.И., Восмерикова Л.Н., Величина Л.М., Юркин Н.А., Ли И.А., Будюк Н.А., Булавко С.Н., заявитель: Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, ООО Научно-производственное Предприятие «Синтез», заявл.: 22.08.2006, опубл.: 10.09.2008.

70. Цеолитный катализатор, способ его приготовления и способ превращения прямогонной бензиновой фракции нефти в высокооктановый компонент бензина: пат. 2323778 РФ, МПК: В01J 29/42, В01J 35/00, В01J 37/04, С10G 35/095, С10G 35/085, С07С 15/02; / Величина Л.М., Восмерилов А.В., Иванов Г.В., заявитель: Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, заявл.: 30.11.2006, опубл.: 10.05.2008.

71. Цеолитсодержащий катализатор, способ его получения и способ превращения низкооктановых бензиновых фракций в высокооктановый бензин без и в присутствии водорода: пат. 2480282 РФ, МПК: В01J 29/46, В01J 29/48, В01J 21/04, В01J 21/06, В01J 37/00, С10G 35/095; / Рожков В.В., Александров А.Б., Струков А.В., Хлытин А.Л., Терентьев А.И., Юркин Н.А., Барбашин Я.Е., Восмерилов А.В., Восмерикова Л.Н., заявитель: ОАО «Новосибирский завод химконцентратов», заявл.: 18.03.2011, опубл.: 27.04.2013.

72. Цеолитсодержащий катализатор, способ его получения и способ превращения алифатических углеводородов C_2-C_{12} и метанола в высокооктановый бензин и ароматические углеводороды: пат. 2478007 РФ, МПК: B01J 29/46, B01J 29/48, B01J 21/04, B01J 21/06, B01J 37/00, C07C 1/20; / Восмерилов А.В., Величкина Л.М., Вагин А.И., Коробицына Л.Л., Килин О.Л., Юркин Н.А., заявитель: Учреждение Российской академии наук Институт химии нефти Сибирского отделения РАН, ЗАО Научно-производственное предприятие «Химико-технологический центр», заявл.: 19.01.2009, опубл.: 27.07.2010.

73. Способ получения цеолитсодержащего катализатора и способ переработки низкооктановых бензиновых фракций: пат. 2342996 РФ, МПК: B01J 29/06, B01J 29/40, B01J 23/06, B01J 37/04, C10G 35/095; / Величкина Л.М., Восмерилов А.В., Вагин А.И., Коробицына Л.Л., заявитель: Институт химии нефти Сибирского отделения Российской Академии наук, заявл.: 05.03.2007, опубл.: 10.01.2009.

74. Цеолитсодержащий катализатор, способ его приготовления и способ получения моторных топлив с использованием этого катализатора: пат. 2382814 РФ, МПК: C10G 35/095, B01J 29/48; / Восмерилов А.В., Величкина Л.М., Вагин А.И., Восмерилова Л.Н., Юркин Н.А., Ли И.А., Булавко С.Н., Будюк Н.А., заявитель: Институт химии нефти Сибирского отделения Российской Академии наук, ООО Научно-Производственное Предприятие «Синтез», заявл.: 21.02.2007, опубл.: 27.08.2008.

75. Lipin P.V., Doronin V.P., Gulyaeva T.I., Conversion of Higher *n*-Alkanes under Deep Catalytic Cracking Conditions// Petroleum Chemistry. – 2010. – Vol. 50. – № 5. – pp. 362-367.

76. N-Paraffin selective hydroconversion process using borosilicate ZSM-48 molecular sieves: пат. 20110100872 США, МПК: C10G73/38; / Burton A.W., заявитель: Chevron U.S.A. Inc, заявл.: 05.11.2009, опубл.: 05.05.2011.

77. ZSM-5 catalyst with micropores and mesopores, preparation method thereof and production method of light olefins through catalytic cracking of hydrocarbons

using the catalyst: пат. 20130085311 США, МПК: C07C4/06; / Youn M., Kim M., Park S., Song B., Song I., Lee J., заявитель: Honam Petrochemical Corporation, заявл.: 29.09.2011, опубл.: 04.04.2013.

78. Borges P., Pinto R.R., Lemos M.A.N.D.A., Lemos F., Vedrine J.C., Derouane E.G., Ribeiro F.R., Light olefin transformation over ZSM-5 zeolites. A kinetic model for olefin consumption// Applied Catalysis A: General. – 2007. – Vol. 324. – pp. 20-29.

79. Kubo K., Iida H., Namba S., Igarashi A., Selective formation of light olefin by *n*-heptane cracking over HZSM-5 at high temperatures// Microporous and Mesoporous Materials. – 2012. – Vol. 149. – pp. 126-133.

80. Alyani M., Towfighi J., Sadrameli S.M., Effect of process variables on product yield distribution in thermal catalytic cracking of naphtha to light olefins over Fe/HZSM-5// Korean J. Chem. Eng. – 2011. – Vol. 28. – № 6. – pp. 1351-1358.

81. Wakui K., Satoh K., Sawada G., Shiozawa K., Matano K., Suzuki K., Hayakawa T., Yoshimura Y., Murata K., Mizukami F., Dehydrogenative cracking of *n*-butane over modified HZSM-5 catalysts// Catalysis Letters. – 2002. – Vol. 81. – № 1-2. – pp. 83-88.

82. Rane N., Kersbulck M., van Santen R.A., Hensen E.J.M., Cracking of *n*-heptane over Bronsted acid sites and Lewis acid Ga sites in ZSM-5 zeolite// Microporous and Mesoporous Materials. – 2008. – Vol. 110. – pp. 279-291.

83. Kanazirev V., Mavrodinova V., Kosova L., Conversion of C₈ aromatics and *n*-pentane over Ga₂O₃/HZSM-5 mechanically mixed catalysts// Catalysis Letters. – 1991. – Vol. 9. – pp. 35-42.

84. Reddy J.K., Motokura K., Koyama T., Miyaji A., Baba T., Effect of morphology and particle size of ZSM-5 on catalytic performance for ethylene conversion and heptane cracking// Journal of Catalysis. – 2012. – Vol. 289. – pp. 53-61.

85. Long H., Wang X., Sun W., Guo X., Conversion of *n*-Octene over Nanoscale HZSM-5 Zeolite// Catal. Lett. – 2008. – Vol. 126. – pp. 378-382.

86. Rahimi N., Karimzadeh R., Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: A review// Applied Catalysis A: General. – 2011. – Vol. 398. – pp. 1-17.

87. Lee J.H., Kang S., Kim Y., Park S., New Approach for Kinetic Modeling of Catalytic Cracking of Paraffinic Naphtha// Ind. Eng. Chem. Res. – 2011. – Vol. 50. – pp. 4264-4279.

88. Hollander M.A., Wissink M., Makkee M., Moulijn J.A., Gasoline conversion: reactivity towards cracking with equilibrated FCC and ZSM-5 catalysts// Applied Catalysis A: General. – 2002. – Vol. 223. – pp. 85-102.

89. Komatsu T., Catalytic Cracking of Paraffins on Zeolite Catalysts for the Production of Light Olefins//20-th Annual Saudi-Japan Symposium, Catalysts in Petroleum Refining & Petrochemicals, Dhahran, December 2010.

90. Guo Y., Pu M., Chen B., Cao F., Theoretical study on the cracking reaction catalyzed by a solid acid with zeolitic structure: The catalytic cracking of 1-hexene on the surface of H-ZSM-5// Applied Catalysis A: General. – 2013. – Vol. 455. – pp. 65-70.

91. Pinto R.R., Borges P., Lemos M.A.N.D.A., Lemos F., Ribeiro F.R., Kinetic modelling of the catalytic cracking of *n*-hexane and *n*-heptane over a zeolite catalyst// Applied Catalysis A: General. – 2004. – Vol. 272. – pp. 23-28.

92. Коробицына Л.Л., Восмерилов А.В., Арбузова Н.В., Величкина Л.М., Вагин А.В., Получение, физико-химические и каталитические свойства железоалюмосиликатов// Журнал физической химии. – 2002. – т. 76. – № 4. – стр. 658-663.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Таблица А.1 – Состав прямогонной бензиновой фракции

Компонент	Содержание, масс. %
Метилбутан	7,20
Метилпентан	4,81
Гексан	3,81
Метилциклопентан	3,07
Циклогексан	11,60
Гептан	4,87
Метилциклогексан	7,41
Триметилциклопентан	1,53
Метилгептан	5,21
Толуол	7,07
Октан	5,61
Диметилциклогексан	0,52
Диметилгептан	2,73
Этилциклогексан	2,24
Метилоктан	3,00
Диметилбензол	2,98
Метилэтилциклогексан	3,29
Нонан	3,53
Пропилциклогексан	3,07
Метилнонан	1,35
Триметилбензол	0,72
Метилпропилбензол	1,10
Декан	2,83
Метилдекан	1,28
Бутилциклогексан	0,60
Ундекан	1,72
Додекан	0,62
Неидентифицированные	6,23
Итого	100,00

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

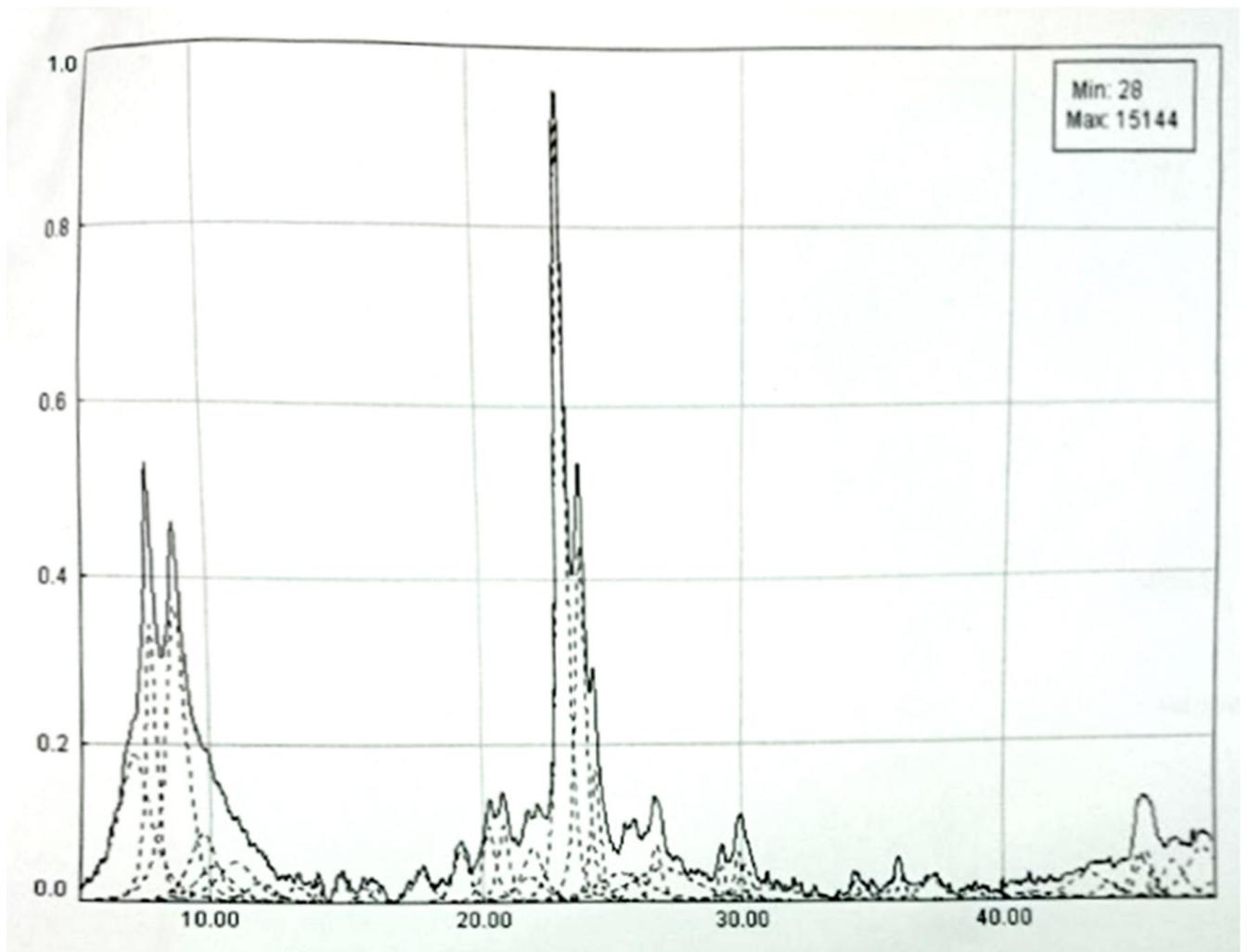


Рисунок Б.1 – Рентгенограмма образца Н-АС

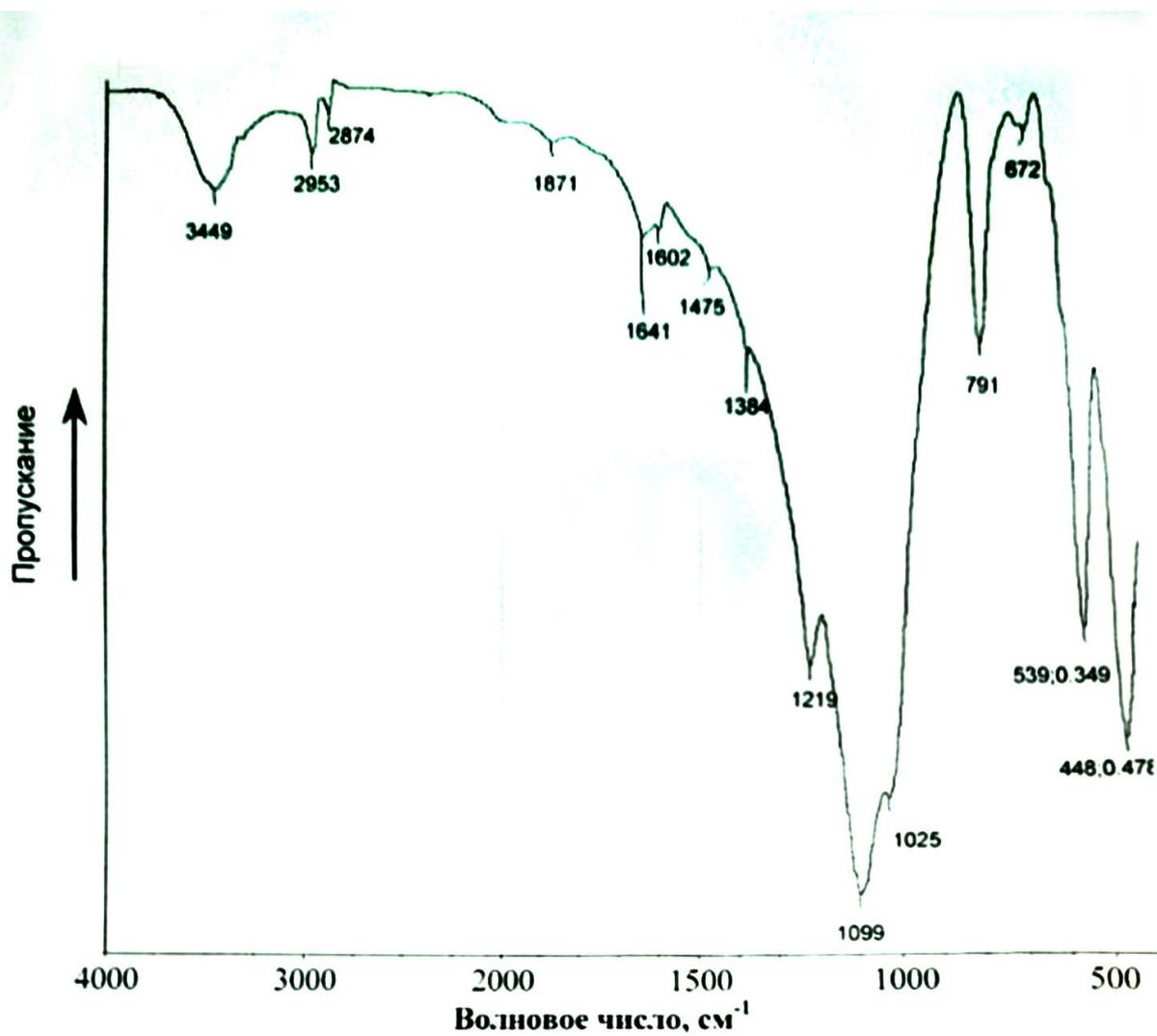


Рисунок Б.2 – ИК-спектр катализатора Н-АС (M=60).

Степень кристалличности образца – 93 % (оптическая плотность – 0,730)

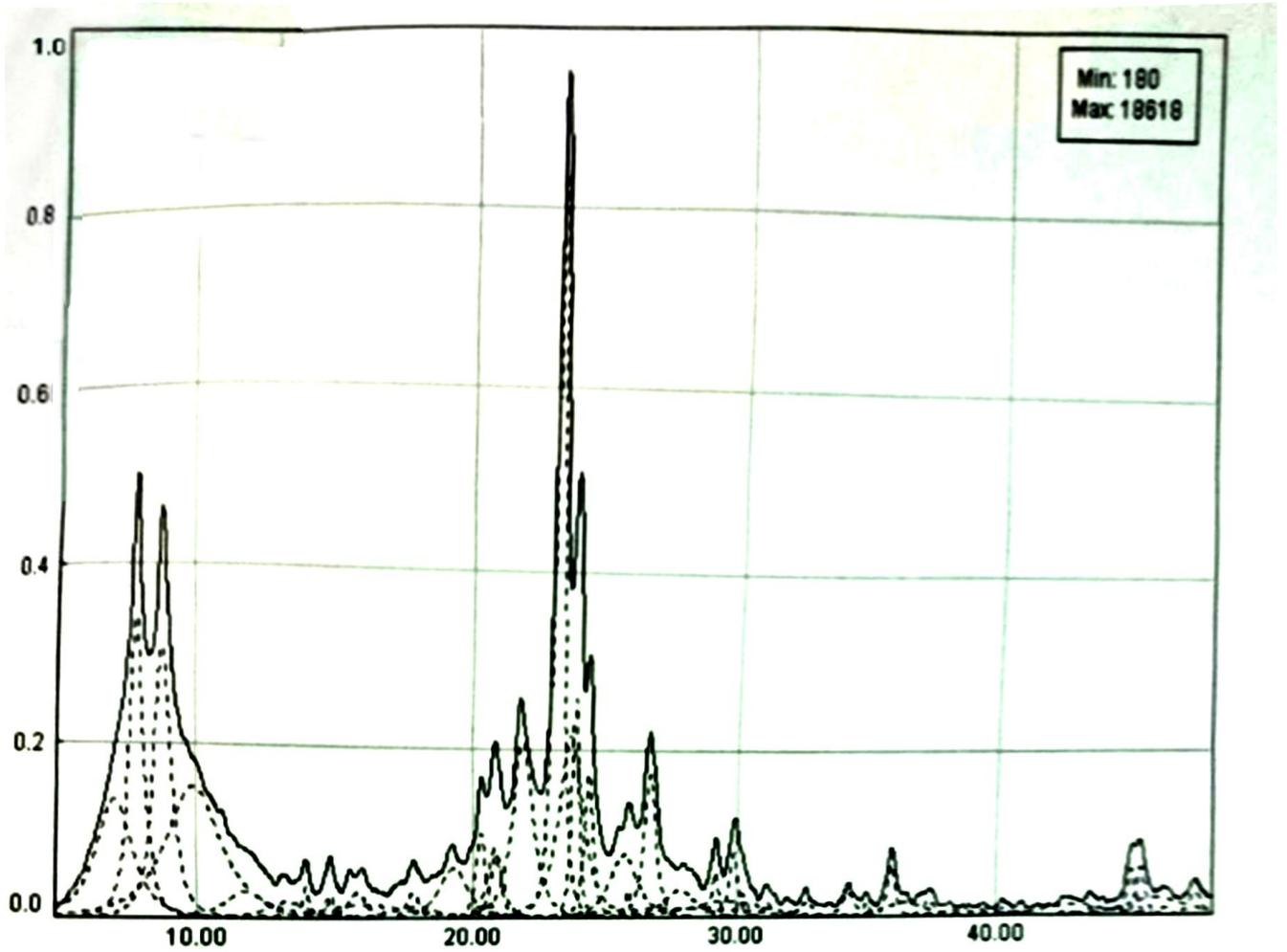


Рисунок Б.3 – Рентгенограмма образца Ga-AC

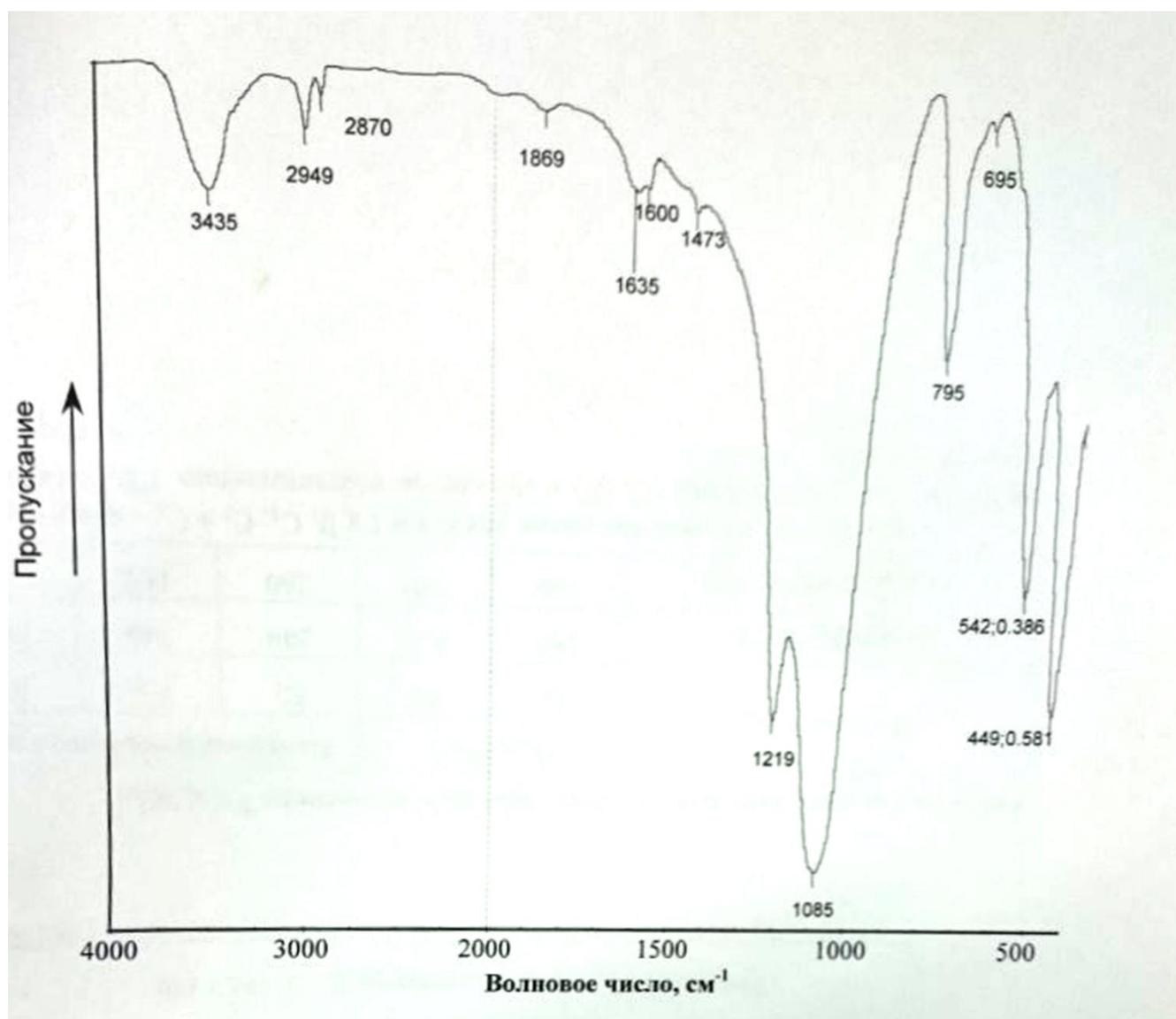


Рисунок Б.4 – ИК-спектр катализатора Ga-AC (M=60)

Степень кристалличности образца – 86 % (оптическая плотность – 0,664)

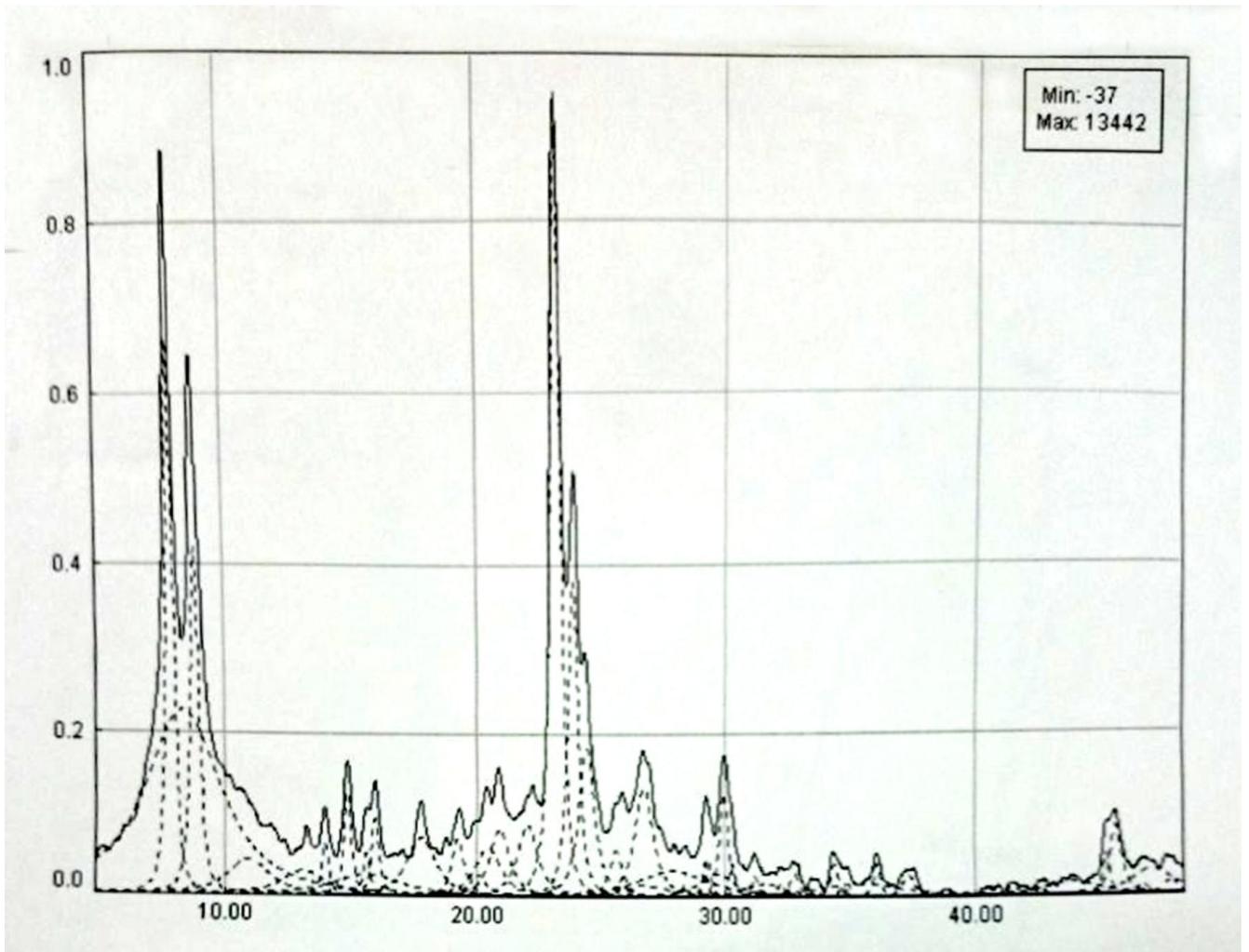


Рисунок Б.5 – Рентгенограмма образца Zr-АС

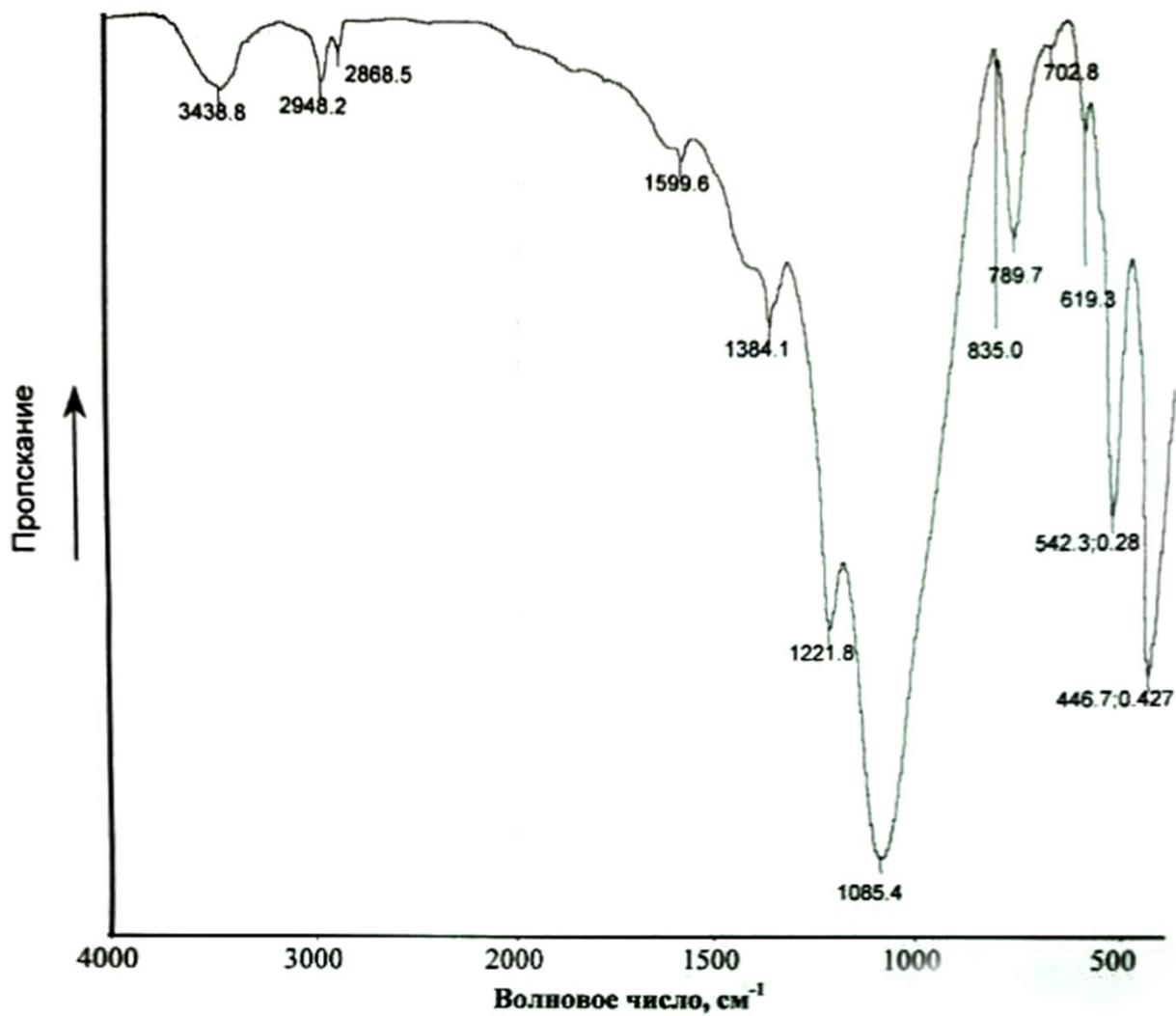


Рисунок Б.6 – ИК-спектр катализатора Zr-AC (M=60).

Степень кристалличности образца – 84 % (оптическая плотность – 0,656)

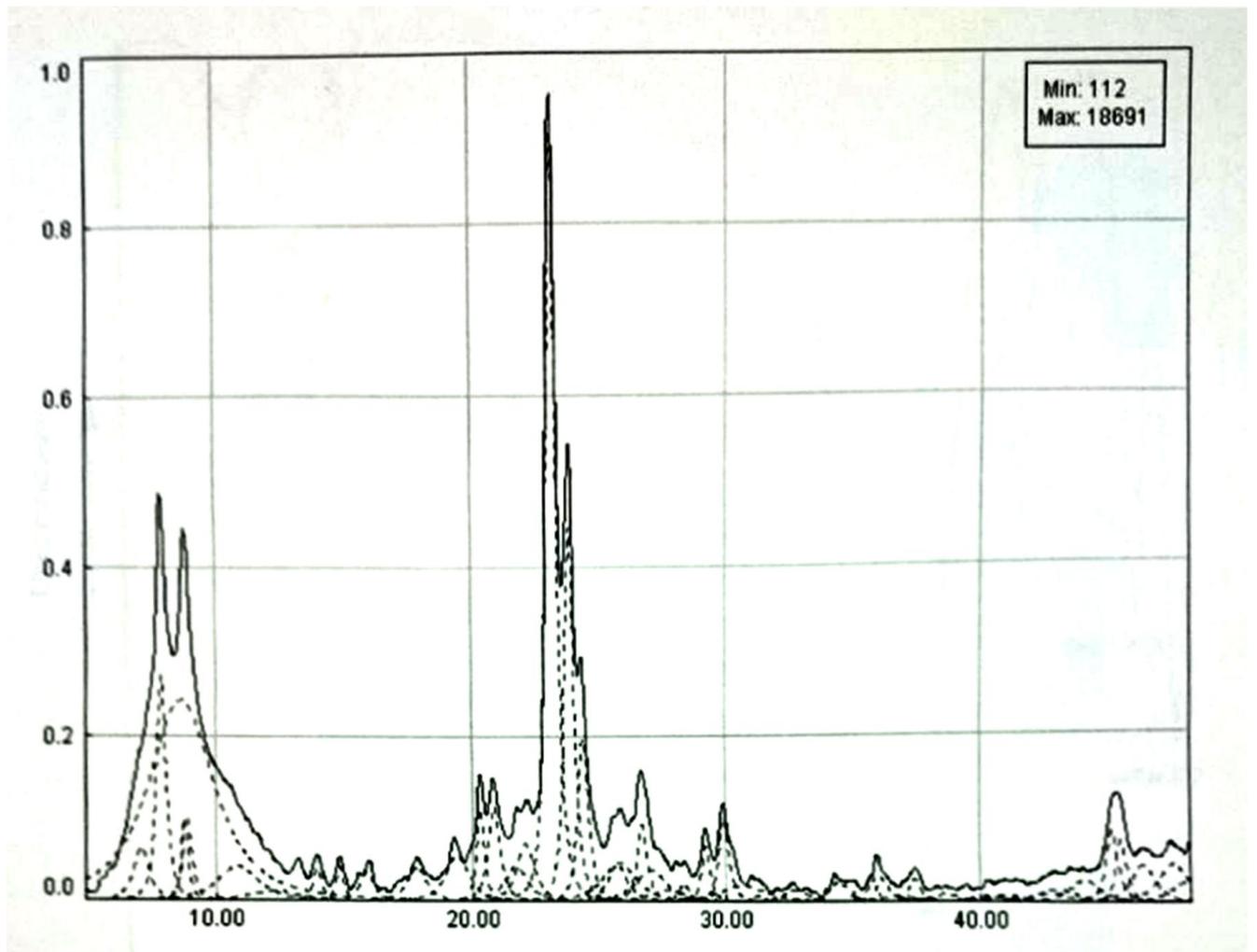


Рисунок Б.7 – Рентгенограмма образца Zn-Cr-AC

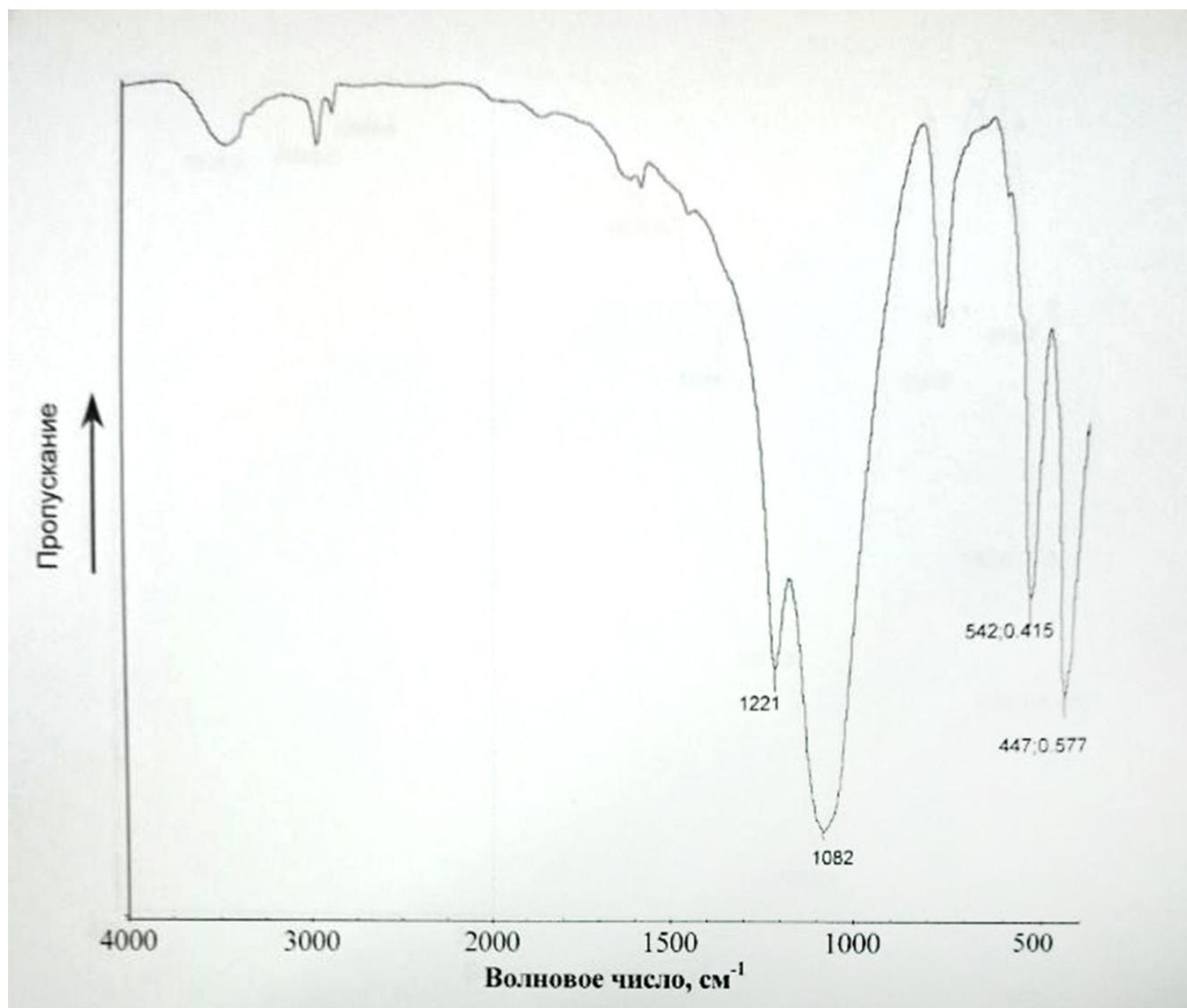


Рисунок Б.8 – ИК-спектр катализатора Zn-Cr-AC (M=40).

Степень кристалличности образца – 92 % (оптическая плотность – 0,719)

Таблица Б.1 – Кислотные свойства катализаторов по данным термопрограммируемой десорбции NH_3 *

Катализатор	$T_{\text{макс}} (\text{°C})$			Концентрация (мкмоль/г)			
	T_{I}	T_{II}	T_{III}	C_{I}	C_{II}	C_{III}	C_{Σ}
H-AC/20 % СВ	180	410	-	249	146	-	395
Ga-AC/20 % СВ	185	370	-	210	171	-	381
Zr-AC/20 % СВ	150	310	520	136	145	23	304
Zn-Cr-AC/20 % СВ	180	380	-	260	169	-	429

* $T_{\text{I}}, T_{\text{II}}, T_{\text{III}}$ – температуры максимумов пиков для форм I, II и III;
 $C_{\text{I}}, C_{\text{II}}, C_{\text{III}}$ и C_{Σ} – концентрации кислотных центров в формах (I), (II), (III) и суммарная соответственно,
СВ – связующее вещество (Al_2O_3)