

На правах рукописи

ГОРЯИНОВА ТАТЬЯНА ИГОРЕВНА

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА НИЗШИХ ОЛЕФИНОВ ИЗ
ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ
ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

02.00.13 – Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва - 2010

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Ордена Трудового Красного Знамени Институте нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН

Научный руководитель: академик
Хаджиев Саламбек Наирович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Стыценко Валентин Дмитриевич
РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина

доктор химических наук, профессор
Цодиков Марк Вениаминович
Учреждение Российской академии наук Институт
нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

Ведущая организация: Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова, химический факультет

Защита диссертации состоится « 23 » декабря 2010 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 002.234.01 в Учреждении Российской академии наук Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХС РАН

Автореферат разослан « 18 » ноября 2010 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Сорокина Е.Ю.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Низшие олефины (C_2-C_4) являются важнейшим сырьем для нефтехимии. В настоящее время в промышленности их получают в процессах пиролиза этана и легких фракций нефти, дегидрирования пропана и бутана, каталитического крекинга тяжелых нефтяных фракций. Прогнозируемое снижение запасов и, соответственно, добычи нефти, резкие колебания цен на нефть на мировом рынке приводят к поиску путей перехода промышленности с традиционного нефтяного на альтернативное углеводородное сырье, такое как природный и попутный газы, битумы, уголь, сланцы и т.д. Химики научились методом газификации эффективно превращать альтернативное углеводородное сырье в синтез-газ, являющийся исходным материалом для широкого круга химических реакций, в первую очередь для получения синтетической нефти, метанола, водорода.

В настоящее время большой интерес вызывает путь получения низших олефинов через диметиловый эфир (ДМЭ), который может быть синтезирован из метанола по реакции дегидратации CH_3OH или в одну стадию из синтез-газа.

Одностадийный синтез ДМЭ разработан рядом фирм. Использование ДМЭ в качестве сырья имеет целый ряд технологических, инженерных и экономических преимуществ. В ИНХС РАН им. А.В.Топчиева разработан как одностадийный способ получения ДМЭ, так и процесс получения низших олефинов с применением запатентованного La-Zr-HZSM-5/ Al_2O_3 цеолитного катализатора, который принят за основу при разработке ТЭО синтеза смеси низших олефинов из природного газа на предприятиях ОАО «СИБУР» и позволяет получать низшие олефины с селективностью до 80 мас. %.

Вместе с тем, для ряда предприятий (ОАО «Башкирская химия», ПО «Казаньоргсинтез») представляет интерес дальнейшее повышение селективности образования низших олефинов, а также, исходя из действующего набора технологических процессов, регулирование соотношения этилен/пропилен в получаемых продуктах. Эта задача, несомненно, представляет и теоретический интерес, так как из-за высокой реакционной

способности ДМЭ и многоканальности его превращений селективное получение заданных химических продуктов весьма сложно. Направленное превращение ДМЭ в низшие олефины с определенным строением и заданной длиной углеродной цепи сдерживается еще и тем обстоятельством, что механизм формирования углеродного скелета в гетерогенно-каталитической реакции в «стесненных» условиях микропор цеолита ZSM слабо изучен. Решающее значение в данном случае может иметь модифицирование цеолитного катализатора элементами, проявляющими высокую активность в образовании С-С связи или способными к эффективному взаимодействию с алкильными фрагментами.

С этой точки зрения, комплексное исследование закономерностей формирования С-С-связи из С-О-связи в реакциях превращения ДМЭ на цеолитах с целью создания катализаторов селективного превращения ДМЭ в низшие олефины представляет огромный интерес.

Целью работы являлось исследование закономерностей реакции превращения ДМЭ на цеолитных катализаторах типа ZSM-5 и создание эффективных катализаторов превращения ДМЭ в низшие олефины, а также поиск путей управления селективностью по наиболее ценным углеводородам – этилену и пропилену.

Научная новизна. Проведено комплексное исследование закономерностей превращения ДМЭ в олефины на цеолитных катализаторах, модифицированных различными металлами (La, Zr, Rh, Mg). Найдено, что введение в состав цеолитного катализатора элементов, проявляющих высокую активность в образовании С-С связи (родий) или способных к эффективному взаимодействию с алкильными фрагментами (магний), позволяет значительно повысить селективность по низшим олефинам $C_2 - C_4$ (до 90 мас.%).

Впервые установлено образование этанола в качестве первичного продукта реакции превращения ДМЭ в олефины. Рассмотрены пути синтеза этанола через стадии гомологизации метанола и изомеризации ДМЭ. Найдено,

что стадия изомеризации ДМЭ в этанол вносит существенный вклад в образование низших олефинов.

Показано, что разработанные цеолитные катализаторы позволяют при варьировании технологических параметров регулировать соотношение этилена, пропилена и бутенов в широком интервале.

Практическая значимость. Разработаны новые высокоселективные патентоспособные каталитические системы на основе модифицированного родием или магнием цеолита HZSM-5, которые позволяют осуществить синтез низших олефинов из ДМЭ со столь же высоким выходом, что и в коммерческих «метанольных» процессах, причем при более низкой температуре и с применением более стабильного катализатора.

Определены технологические параметры конверсии ДМЭ в низшие олефины, варьированием которых состав низших олефинов может изменяться в зависимости от потребностей производства.

Разработаны исходные данные для технико-экономической оценки производства низших олефинов из природного газа на предприятиях ОАО «Башкирская химия».

Апробация работы. Результаты диссертационной работы были представлены на 35th International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering (Bratislava, SK); VI Российской конференции с участием стран СНГ «Научные основы приготовления и технологии катализаторов» и V Российской конференции с участием стран СНГ «Проблемы дезактивации катализаторов» (Новосибирск, 2008); IX Конференции молодых ученых по нефтехимии к 100-летию со дня рождения академика Х.М. Миначева (Звенигород, 2008); VIII International Conference «Mechanisms of catalytic reactions» (Russia, Novosibirsk, 2009); III Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии» (Звенигород, 2009); в Трудах Всероссийской научной молодежной школы-конференции «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии» (Омск, 2010); 7th International Mesoporous Materials Symposium (Sorrento, Italy, 2010)

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 1 статья в квалификационном журнале, 1 патент и тезисы 7 докладов, сделанных на научных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы. Диссертация изложена на 132 страницах, содержит 26 таблиц, 6 схем и 21 рисунок. Список цитируемой литературы включает 154 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Методика эксперимента. Цеолиты, используемые для приготовления катализатора, представляют собой отечественный аналог зарубежного цеолита типа ZSM-5 – цеолит высокомодульный (ЦВМ) с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 37$ (производство ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза», содержит не более 0,04 мас.% оксида натрия) и $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ (производство ЗАО «Нижегородские сорбенты», содержит не более 0,11 мас.% оксида натрия). Водородную форму цеолита (HZSM-5) с заданным остаточным содержанием в нем оксида натрия получали при двукратном катионном обмене Na^+ в 1N растворе азотнокислого аммония с последующей сушкой и прокаливанием в течение 4 ч. при 500°C.

Цеолитсодержащие катализаторы получали путем смешения цеолита HZSM-5 со связующим – суспензией оксида алюминия (содержит 23 мас.% сухого Al_2O_3 производства ЗАО «Промышленные катализаторы», г. Рязань или 18 мас.% сухого Al_2O_3 производства ЗАО «Нижегородские сорбенты») и последующего формования гранул – экструдатов (содержание Al_2O_3 в готовом катализаторе 33-34 мас.%). Далее экструдаты сушили на воздухе, затем в сушильном шкафу и прокаливали при 500°C в течение 4 ч.

Активные элементы вводили в цеолит методом пропитки исходного цеолита водным раствором соли металла до смешения со связующим (La, Zr),

методом пропитки готовых экструдатов цеолита со связующим (Rh, Mg) или методом ионного обмена (Mg).

В качестве исходного сырья использовали ДМЭ (производство ОАО «Азот» г. Новомосковск, соответствует ТУ 2434-059-05761643 – 2001), в качестве разбавителя – He, N₂ или CO+H₂. Эксперименты проводили на лабораторной установке с использованием микрореактора проточного типа. В кварцевый реактор загружали 0,3-1,0 г (0,6-2,0мл) катализатора (фракция 0,2-1,6 мм). Далее проводили активацию катализатора в токе He при 400°C. Устанавливали необходимые объемную скорость подачи реагентов (500-10000ч⁻¹), температуру (240-450°C) и давление (~1атм.). Сконденсированные жидкие продукты собирали в приемнике, а газовый поток с помощью крана-дозатора (объем петли 1 мл) подавали на хроматографический анализ.

Реакционный газовый поток конверсии ДМЭ представляет собой смесь углеводородов C₁-C₆, основным методом анализа которых является газожидкостная хроматография (ГЖХ). Анализ газовых смесей проводили на хроматографе “Кристаллюкс 4000М” с пламенно-ионизационным детектором. Размеры капиллярной колонки 27,5м*0,32мм (Varian, США), в качестве адсорбента используется неполярная фаза CP-poraplot Q (толщина адсорбционного слоя 10мкм), эта фаза оказалась достаточно эффективной для разделения основных групп продуктов реакции (ДМЭ, CH₃OH, углеводороды C₁-C₆). Анализ проводили в режиме термопрограммирования (80-150°C, скорость нагрева 30°/мин), газ-носитель – гелий (деление потока 1:8). Полученные хроматограммы обрабатывали с помощью программы NetChromWin.

Результаты экспериментальных исследований

Известно, что высокомодульный пентасил, аналог ZSM-5, является эффективным катализатором конверсии ДМЭ в низшие олефины (C₂-C₄), однако он обладает недостаточной селективностью по этим ценным продуктам. Запатентованный ИНХС РАН цеолитный катализатор, модифицированный La и

Zr, позволяет по сравнению с водородной формой HZSM-5 повысить селективность по низшим олефинам до 80 мас. % при конверсии ДМЭ ~ 70%, при этом соотношение этилена к пропилену составляет ~ 1,1. Дальнейшее улучшение каталитических свойств может быть обеспечено подбором оптимального модифицирующего элемента и варьированием технологических параметров процесса.

Для решения этой задачи и ее промышленной реализации необходимо исследование интермедиатов, приводящих к образованию этилена как первичного продукта реакции, а также вовлечение в эту реакцию параллельно образуемых оксигенатов.

1. Синтез низших олефинов из диметилового эфира на цеолитных катализаторах, модифицированных соединениями родия

Было изучено влияние модифицирования цеолитных катализаторов родиевыми соединениями, которые являются хорошими активными компонентами катализаторов реакций карбонилирования и гомологизации метанола. На основе предварительных опытов была установлена целесообразность введения родия методом пропитки готовых экструдатов HZSM-5/Al₂O₃.

Влияние концентрации родия в составе цеолитного катализатора Rh/HZSM/Al₂O₃ и природы родиевого соединения на его каталитические свойства в конверсии ДМЭ в олефины

Было изучено влияние концентрации родия в составе цеолитного катализатора на его каталитические свойства в конверсии ДМЭ. Из данных табл.1 видно, что в этих условиях реакция проходит практически с полной конверсией ДМЭ; с ростом концентрации родия от 0,05 до 0,1 мас.% селективность по этилену увеличивается на 4,4 мас.%, селективность по пропилену на 1,1 мас.%, дальнейшее увеличение концентрации родия сопровождается снижением селективности по этилену и незначительным увеличением селективности по пропилену. Наилучшие результаты были получены при концентрации родия 0,1 мас. %.

Таблица 1. Влияние концентрации родия в составе цеолитного катализатора Rh/HZSM/Al₂O₃ на его каталитические свойства в конверсии ДМЭ в олефины

[Rh], мас.%	K _{ДМЭ} , %	Селективность, мас.%						
		CH ₄	C ₂ ⁼	C ₃ ⁼	C ₄ ⁼	C ₅ ⁼	ΣC ₂₊	ΣC ₂ ⁼ -C ₄ ⁼
0,05	99,6	0,8	19,9	18,3	7,9	3,5	50,4	46,1
0,1	99,9	0,2	24,3	19,4	6,3	2,7	47,1	50,0
0,2	99,5	0,9	21,4	20,3	7,1	3,0	48,2	48,8

(T=340°C, P=0,1МПа; исходная смесь: 10%ДМЭ+He, ν₀= 2000 ч⁻¹)

K_{ДМЭ} – конверсия ДМЭ, %

Было исследовано влияние природы родиевого соединения на каталитические свойства цеолитного катализатора. Из данных табл.2 видно, что наибольшую селективность по C₂–C₄ олефинам (50,0-75,2 мас.%) показал образец, модифицированный макрокомплексом родия (полиэтиленимин).

Таблица 2. Влияние природы родиевого соединения на каталитические свойства цеолитного катализатора

Соединение Rh	T, °C	K _{ДМЭ} , %	Селективность, мас.%						
			CH ₄	C ₂ ⁼	C ₃ ⁼	C ₄ ⁼	C ₅ ⁼	ΣC ₂₊	ΣC ₂ ⁼ -C ₄ ⁼
RhCl ₃	320	79,1	1,3	29,2	27,2	14,6	3,8	23,9	71,0
	340	99,7	1,2	18,6	11,4	10,1	5,4	53,3	40,1
AcAc	320	97,2	1,6	24,5	14,3	15,2	6,1	38,3	54,0
	340	99,6	1,6	10,9	7,4	8,7	3,4	68,0	27,0
ПЭИ	320	87,4	0,4	28,2	35,4	11,6	0,9	23,5	75,2
	340	99,9	0,2	24,3	19,4	6,3	2,7	47,1	50,0

(P=0,1МПа; исходная смесь: 10%ДМЭ+He, ν₀=2000 ч⁻¹, катализатор Rh(0,1%)-HZSM/Al₂O₃) AcAc – ацетилацетонат, ПЭИ – полиэтиленимин

Особенности синтеза низших олефинов на цеолитсодержащих катализаторах, модифицированных соединениями родия

С целью изучения первичных интермедиатов образования олефинов из ДМЭ, т.е. преобразования С-О связи в первичную С-С связь, родийсодержащий катализатор был испытан в конверсии ДМЭ при атмосферном давлении и температуре 240 °С, характерной для реакции гомологизации метанола. Как видно из данных табл.3, в этих условиях при достаточно низкой конверсии ДМЭ в продуктах реакции были обнаружены значительные количества метанола (до 44 мас.%) и до 8,2 мас.% этанола, а также большое количество алканов при достаточно низкой конверсии ДМЭ.

С ростом температуры реакции до 270°С селективность по этилену и пропилену существенно возросла, а содержание этанола и метанола снизилось, причем более существенно уменьшилось количество этанола. Соотношение метанол/этанол увеличилось от 5,4 до 12,6.

Таблица 3. Конверсия ДМЭ на катализаторе Rh(0,1)/HZSM/Al₂O₃

T, °C	K _{ДМЭ} , %	Селективность, мас.%							
		CH ₄	C ₂ ⁼	C ₃ ⁼	C ₄ ⁼	C ₅ ⁼	∑C ₂₊	MeOH	EtOH
240	8,6	1,0	5,8	16,9	0,1	-	24,1	43,9	8,2
270	20,4	1,5	22,0	29,2	0,1	2,3	7,1	35,2	2,8

(P=0,1МПа; исходная смесь: 10%ДМЭ+He, v₀= 2000 ч⁻¹)

Исследование влияния объемной скорости (см. рис.1) на соотношение метанол/этанол в продуктах реакции показало, что с повышением объемной скорости увеличивается массовое отношение MeOH/EtOH, что дает основание предположить, что метанол является промежуточным продуктом в образовании этанола.

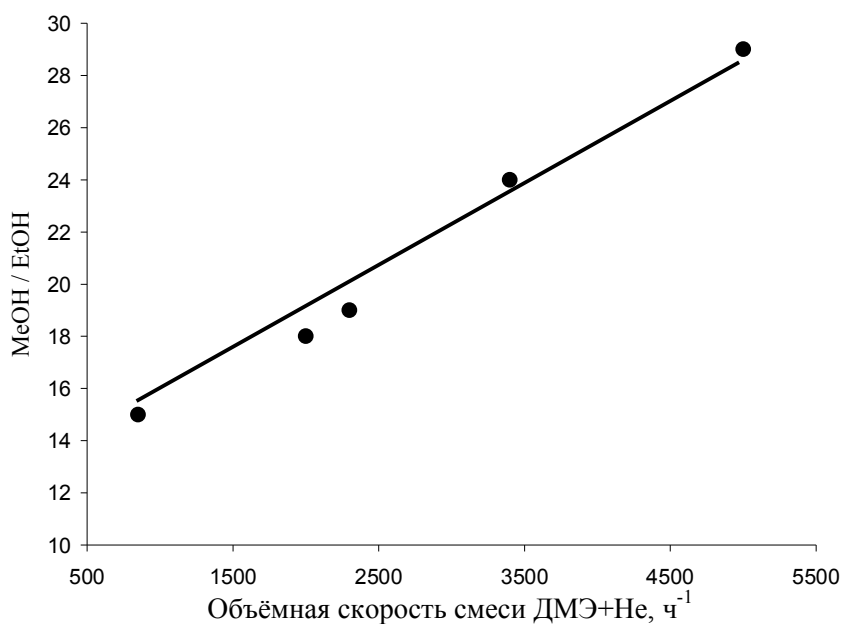


Рис. 1. Зависимость соотношения MeOH/EtOH от объемной скорости исходной газовой смеси на Rh/HZSM/Al₂O₃ (T=270°C; исходная смесь: 10%ДМЭ+He).

Для проверки этого предположения были осуществлены опыты с метанолом в атмосфере синтез-газа с целью оценки вклада гомологизации метанола (см. табл.4). Однако, вопреки ожиданиям, при температуре 240 °С конверсия метанола на катализаторе Rh/HZSM/Al₂O₃ проходит с очень низкой скоростью, и основным компонентом в продуктах является ДМЭ. В продуктах реакции также наблюдается этанол, но его содержание заметно ниже по сравнению с его содержанием в продуктах конверсии ДМЭ в этих же условиях (см. табл. 3). На основании приведенных результатов можно предполагать, что вклад в образование этанола реакции гомологизации метанола существенно меньше по сравнению с вкладом реакции изомеризации ДМЭ.

Таблица 4. Конверсия MeOH на катализаторе на Rh(0,1)/HZSM/Al₂O₃

T, °C	K _{ДМЭ} , %	Селективность, мас. %							
		CH ₄	C ₂ ⁼	C ₃ ⁼	C ₄ ⁼	C ₅ ⁼	∑C ₂₊	ДМЭ	EtOH
240	9,4	1,2	2,7	2,8	-	-	2,1	90,6	0,6
270	78,3	11,9	8,2	16,3	-	0,4	37,9	21,3	4,0

(P=0,1 МПа, исходная смесь: 10%MeOH+30%CO+60%H₂ ; v₀=2000ч⁻¹)

Превращение ДМЭ при низких температурах на лантанциркониевом катализаторе, модифицированном макрокомплексом родия (La-Zr-Rh-HZSM/Al₂O₃), протекает со значительно меньшим образованием этанола (см. табл.5), чем на Rh-HZSM/Al₂O₃ (см. табл.3). Замена гелия на синтез-газ привела к небольшому росту конверсии ДМЭ и увеличению суммарной селективности по олефинам C₂⁼-C₄⁼, причем больше в сторону роста пропилена.

Таблица 5. Конверсия ДМЭ и MeOH на La-Zr-Rh(0,1)/HZSM/Al₂O₃

Исходная смесь	T, °C	K _{ДМЭ} , %	Селективность, мас.%						
			CH ₄	C ₂ ⁼	C ₃ ⁼	C ₄₋₅ ⁼	∑C ₂₊	MeOH	EtOH
ДМЭ+	240	0,5	0,9	4,6	14,2	0,5	0,8	79,0	-
He	270	1,7	0,4	7,1	30,8	1,8	1,3	57,1	1,5
ДМЭ+	240	0,6	0,9	8,8	28,4	-	3,8	56,9	1,2
CO+H ₂	270	1,9	0,6	13,9	39,2	-	3,4	41,6	1,3

(P=0,1 МПа, v₀=2000ч⁻¹)

С повышением температуры до 340°C селективность образования олефинов из ДМЭ на модифицированных родием образцах резко возросла (см. табл.6). Так, для катализатора Rh/HZSM-5/Al₂O₃ с ростом температуры с 270 °C до 340 °C конверсия ДМЭ возрастает с 20,4 до 100 мас.%, селективность по олефинам ∑C₂⁼-C₄⁼ сохраняется практически неизменной. В противоположность этому, конверсия ДМЭ на La/Zr/Rh/HZSM/Al₂O₃ возросла только до 73%, а селективность по олефинам C₂⁼-C₄⁼ с 39,7 до 87 мас.%. В случае метанола селективность по олефинам составила 57,3 мас.% при 100%-ой конверсии. Проведение реакции превращения ДМЭ в потоке синтез-газа привело к резкому росту конверсии и изменению состава олефинов в сторону роста пропилена при почти неизменном суммарном выходе олефинов C₂⁼-C₄⁼ на уровне 90 мас.%. В совокупности полученные данные (см. табл. 6) свидетельствуют о перспективности каталитической системы La-

Zr/HZSM/Al₂O₃, модифицированной соединениями родия. Селективность по олефинам достигает 87-90 мас. %.

Таблица 6. Конверсия ДМЭ и MeOH в условиях синтеза олефинов

Катализатор	Исходная смесь	K _{ДМЭ} , %	Селективность, мас. %						
			CH ₄	C ₂ ⁼	C ₃ ⁼	C ₄ ⁼	C ₅ ⁼	∑C ₂₊	∑C ₂ ⁼ -C ₄ ⁼
Rh/ HZSM/Al ₂ O ₃	ДМЭ(10%)+ He	99,9	0,2	24,3	19,4	6,3	2,7	47,1	50,0
La-Zr/ HZSM/Al ₂ O ₃	ДМЭ(10%)+ He	73,0	1,1	28,1	36,6	6,2	2,2	25,8	70,9
La-Zr-Rh/ HZSM/Al ₂ O ₃	ДМЭ(10%)+He	73,0	0,2	30,4	37,9	18,7	0,8	12,0	87,0
	MeOH(10%)+ +CO(30%) +H ₂ (60%)	100	2,4	28,1	22,2	7,0	-	40,3	57,3
	ДМЭ(10%)+ +CO(30%) H ₂ (60%)	96,0	0,5	32,0	48,0	10,1	0,9	8,5	90,1

($T=340^{\circ}\text{C}$, $P=0,1\text{ МПа}$, $\nu_0 = 2000\text{ ч}^{-1}$)

На основании приведенных результатов была предложена схема образования низших олефинов из ДМЭ, где одним из первичных интермедиатов является этанол, который может образовываться как через изомеризацию диметилового эфира, так и через гомологизацию метанола.

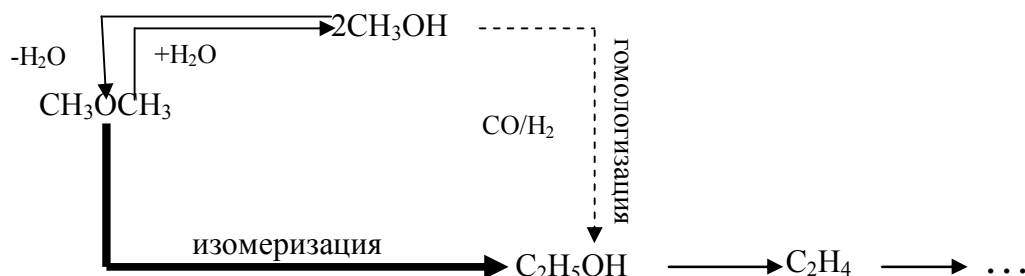


Схема. Образование этилена из ДМЭ или метанола.

С учетом перспективности разработанной каталитической системы было изучено влияние объемной скорости исходной газовой смеси на каталитические свойства La-Zr-Rh/HZSM/Al₂O₃ в конверсии ДМЭ в олефины. Показано, что с увеличением объемной скорости в 5 раз конверсия ДМЭ снижается с 96,5 до 40,7 %, а суммарная селективность по C₂-C₄ олефинам растет с 59,0 до 75,5 мас.%, одновременно снижается выход побочных продуктов реакции – C₂₊ парафинов.

Установлено, что снижение температуры реакции при равной конверсии ДМЭ приводит к росту селективности как по этилену, так и по пропилену в продуктах реакции за счет снижения образования метана и C₂₊ парафинов.

Таким образом, синтез низших олефинов из ДМЭ на родийсодержащих цеолитных катализаторах обеспечивает высокую конверсию сырья и повышенную селективность образования олефинов (до 90 мас.%). Кроме того, варьирование состава исходного сырья и режимных параметров позволяет изменять в значительном интервале соотношение олефинов. На способ получения родийсодержащего цеолитного катализатора синтеза низших олефинов из ДМЭ получен патент РФ.

2. Синтез низших олефинов из диметилового эфира в присутствии цеолитных катализаторов, модифицированных соединениями магния

Исходный цеолитсодержащий катализатор (HZSM/Al₂O₃) был модифицирован соединениями магния, который известен из литературы как элемент, способный к эффективному взаимодействию с алкильными фрагментами и осуществлению магнийорганического синтеза, и который ведет изомеризацию углеводородов с функциональными группами.

Влияние способа введения магния в состав цеолитного катализатора на его каталитические свойства в конверсии ДМЭ в олефины

В табл.7 приведены каталитические свойства образцов, приготовленных разными способами введения магния. Конверсия диметилового эфира при варьировании способа введения магния менялась незначительно. Однако

соотношение компонентов низших олефинов и их общий выход заметно зависели от способа введения магния в цеолитный катализатор. Отношение этилен/пропилен изменялось от 1,9 до 1,1, то есть в 2 раза. Практически в реальных условиях в зависимости от потребностей завода можно варьировать производство этилена, пропилена и бутиленов.

Лучшие результаты по выходу суммы низших олефинов получены при введении магния пропиткой готовых экструдатов HZSM/Al₂O₃. При этом существенно возрос выход пропилена. Для этого же образца наблюдается наиболее низкий выход метана.

Таблица 7. Влияния способов введения магния в цеолитный катализатор на его каталитические свойства

Способ введения магния	K _{дмэ} ,%	Селективность, мас.%							
		CH ₄	C ₂ ⁼	C ₃ ⁼	C ₄ ⁼	C ₅ ⁼	ΣC ₂ -C ₄ ⁼	Σ C ₂₊	C ₂ ⁼ /C ₃ ⁼
Ионный обмен	69,2	2,7	29,4	15,2	4,6	0,1	49,2	48,0	1,9
Ионный обмен без отмывки цеолита	67,4	2,2	30,8	19,2	6,3	0,2	56,3	41,3	1,6
Пропитка на экструдаты *	70,5	1,9	26,7	15,3	11,0	0,1	53,0	45,0	1,7
Пропитка на экструдаты	69,3	0,7	33,1	29,3	1,2	0,8	63,6	34,9	1,1

*(T=320°C, P=0,1 МПа, исходная смесь: 20%ДМЭ+N₂, ν₀=2000ч⁻¹, содержание магния 0,1 мас.%) *с предварительной обработкой цеолита водой*

Исходя из полученных результатов, дальнейшие исследования были выполнены с образцами, приготовленными по методике пропитки готовых экструдатов катализатора, когда магний модифицирует не только цеолитный компонент, но и связующее вещество – оксид алюминия.

Изучение влияния концентрации магния в составе цеолитного катализатора на его каталитические свойства в конверсии ДМЭ при разных температурах

Из результатов, представленных в табл.8, видно, что с ростом количества введенного в катализатор магния конверсия ДМЭ снижается, а селективность образования олефинов C₂-C₄ проходит через максимум. Наилучшие результаты получены на катализаторе с содержанием магния 1,0 мас.%. Суммарная селективность по C₂-C₄ олефинам составила ~ 80,8 мас.%, причем почти 80 мас.% из них приходится на этилен и пропилен. Для магнийсодержащих образцов при температуре 360°С наблюдался высокий выход бутиленов (до 14,6 мас.%), что может представлять практический интерес. Отношение этилен/пропилен незначительно уменьшилось при повышении количества введенного магния. Суммарный выход алканов заметно снизился при увеличении содержания магния до 1,0 мас.% и при дальнейшем росте содержания магния в катализаторе остался почти неизменным. Для всех образцов магнийсодержащего цеолитного катализатора характерно очень низкое метанообразование.

Таблица 8. Исследование влияния концентрации магния на каталитические свойства цеолитного катализатора при разных температурах испытания

[Mg], мас.%	T, °C	K _{ДМЭ} , %	Селективность, мас.%							
			CH ₄	C ₂ ⁼	C ₃ ⁼	C ₄ ⁼	C ₅ ⁼	ΣC ₂ -C ₄ ⁼	ΣC ₂₊	C ₂ ⁼ /C ₃ ⁼
0,1	320	69,3	0,7	33,1	29,3	1,2	0,8	63,6	34,9	1,1
	340	96,8	0,7	27,4	16,2	10,4	0,9	54,0	44,4	1,7
	360	97,4	0,7	17,3	18,4	11,9	2,1	47,6	49,6	0,9
1	320	61,3	сл.	40,7	38,5	1,6	0,9	80,8	18,3	1,1
	340	85,6	сл.	33,6	21,6	12,0	2,4	67,2	30,4	1,6
	360	86,1	сл.	21,3	24,2	14,6	2,9	60,1	37,0	0,9
2	320	53,2	сл.	39,0	40,1	0,1	0,4	79,2	20,4	1,0
	340	74,3	сл.	32,2	22,2	11,1	2,4	65,5	32,1	1,5
	360	74,7	сл.	20,4	25,2	12,7	3,2	58,3	38,5	0,8

(P=0,1 МПа, исходная смесь: 20%ДМЭ+N₂, v₀=2000ч⁻¹)

Наблюдаемый в полученных данных рост селективности образования бутиленов и суммы алканов при одновременном снижении селективности образования этилена и пропилена при повышении температуры реакции с 320 °С до 360 °С указывает на то, что энергия активации реакции образования этилена и пропилена ниже энергии активации реакции образования алканов и полимеризации олефинов.

Было установлено, что изменение концентрации ДМЭ до 30% не оказывает существенного влияния на активность и селективность катализатора. С учетом возможной перспективности магнийсодержащего цеолитного катализатора было исследовано влияние некоторых технологических параметров на конверсию ДМЭ и селективность по низшим олефинам.

Влияние линейной скорости исходной газовой смеси и размера частиц катализатора на конверсию ДМЭ и распределение продуктов реакции

Для оценки возможного влияния внешнедиффузионного торможения в реакции конверсии ДМЭ в олефины были проведены эксперименты с различной линейной скоростью потока сырья в реакторе при постоянной объемной скорости подачи сырья в единицу времени в расчете на объем катализатора.

Для оценки возможного влияния внутридиффузионного торможения были изучены каталитические свойства образцов катализатора с различным размером частиц. Эксперименты проводили при максимально возможной для данной реакции температуре - 450°С, так как с ростом температуры реакции внешне- и внутридиффузионное торможение возрастает. Как видно из представленных в табл.9 и табл.10 данных, даже при наиболее высокой температуре реакции внешне- и внутридиффузионное торможение незначительное, и поэтому уверенно можно считать, что в изученном интервале температур реакция протекает в кинетической области. В дальнейших опытах переменные параметры процесса меняли по температуре реакции от 320 °С до 450 °С и объемной скорости подачи сырья от 500 до 10000 ч⁻¹.

Таблица 9. Влияние линейной скорости исходной газовой смеси на конверсию ДМЭ и распределение продуктов реакции

m(г)/V(мл) кат-ра	Линейная скорость, м/с	t, ч	K _{ДМЭ} , %	Селективность, мас.%					
				CH ₄	C ₂ ⁼	C ₃ ⁼	C ₄ ⁼	C ₅ ⁼	Σ C ₂₊
1,0/2,0	2,5*10 ⁻²	1	100	0,7	15,5	30,6	14,5	4,6	34,1
		5	100	0,7	15,2	32,4	15,8	4,8	31,1
0,5/1,0	1,2*10 ⁻²	1	100	0,6	14,5	29,0	16,0	7,1	32,8
		5	100	0,7	14,7	31,7	18,2	4,9	29,9
0,3/0,6	7,4*10 ⁻³	1	100	0,6	15,1	30,7	15,3	4,5	33,7
		5	100	0,7	15,1	32,3	17,1	4,7	30,0

($T=450^{\circ}\text{C}$, $P=0,1$ МПа, исходная смесь: 10%ДМЭ+N₂, $v_0=2000\text{ч}^{-1}=\text{const}$, $w_{\text{ДМЭ}}=0,75\text{ч}^{-1}=\text{const}$)

Таблица 10. Влияние размера частиц катализатора на конверсию ДМЭ и распределение продуктов реакции

Фракция кат-ра, мм.	m(г)/V(мл) кат-ра	t, ч	K _{ДМЭ} , %	Селективность, мас.%					
				CH ₄	C ₂ ⁼	C ₃ ⁼	C ₄ ⁼	C ₅ ⁼	Σ C ₂₊
0,2-0,4	0,5/1,0	1	100	0,7	14,8	35,5	17,4	5,1	26,5
		5	100	1,0	14,8	35,4	17,9	5,8	25,1
0,4-0,6	0,5/1,0	1	100	0,6	14,5	29,0	16,0	7,1	32,8
		5	100	0,7	14,7	31,7	18,2	4,9	29,9
0,6-1,0	0,5/1,05	1	100	0,6	15,7	31,9	14,9	4,7	32,1
		5	100	0,7	15,4	33,9	16,7	5,1	28,2
1,0-1,6	0,5/1,06	1	100	0,7	13,9	31,6	16,8	4,7	32,3
		5	100	0,6	15,1	34,3	16,8	5,5	27,8

($T=450^{\circ}\text{C}$, $P=0,1$ МПа, исходная смесь: 10%ДМЭ+N₂, $v_0=2000\text{ч}^{-1}=\text{const}$, $w_{\text{ДМЭ}}=0,8\text{ч}^{-1}=\text{const}$)

Влияние объемной скорости исходной газовой смеси на конверсию ДМЭ и распределение продуктов реакции

На рис.2 и в табл. 11 приведены данные по конверсии ДМЭ и селективности образования продуктов для крайних значений температур (450°C и 320°C) при различных объемных скоростях подачи сырья. При температуре 450 °C скорость превращения ДМЭ настолько высока, что во всем изученном интервале объемных скоростей подачи сырья конверсия составляет 100 мас.%. Однако, как видно из рис.2, увеличение массовой скорости подачи сырья при неизменной 100% - ной конверсии ДМЭ приводит к существенному изменению состава образующихся продуктов вследствие изменения условий протекания вторичных реакций. Уменьшение условного времени контакта (рост массовой скорости) приводит, вероятно, к снижению вклада вторичных реакций. Наблюдался равномерный рост выхода пропилена при практически таком же снижении выхода этилена, что указывает на снижение вторичных реакций конверсии пропилена. При максимальной массовой скорости подачи сырья, равной по жидкости 6 ч^{-1} , отношение пропилен/этилен равно 3,1 и изменяется по направлению к режиму, реализованному фирмой Лурги в процессе «метанол в пропилен».

Обращает на себя внимание корреляция выхода изобутана и этилена, с одной стороны, и выходов изобутена и н-бутена с пропиленом, с другой стороны. Это указывает на чрезвычайно сложный механизм образования олефинов при высокой температуре. Фактически наблюдаемый состав продуктов реакции определяется механизмом вторичных реакций превращения олефинов и алканов, образовавшихся с высокой скоростью в первичных реакциях.

При этом селективность образования пропилена, как видно из рис.3, обратно пропорциональна селективности образования изобутана. Известно, что аналогичная зависимость наблюдается при каталитическом крекинге углеводородов на цеолитсодержащих катализаторах при конкуренции карбонийионного и карбенийионного механизмов.

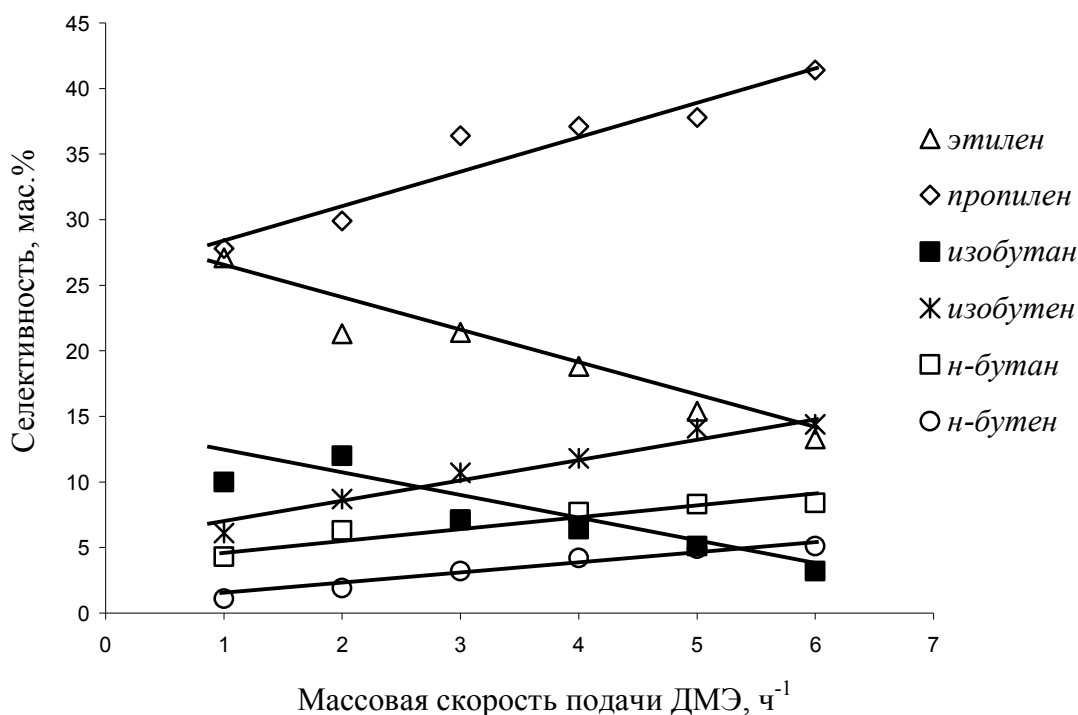


Рис.2. Влияние массовой скорости подачи ДМЭ на распределение продуктов реакции. (Конверсия ДМЭ = 100 мас.%, исходная смесь: 10%ДМЭ+N₂, T=450°С, P=0,1 МПа).

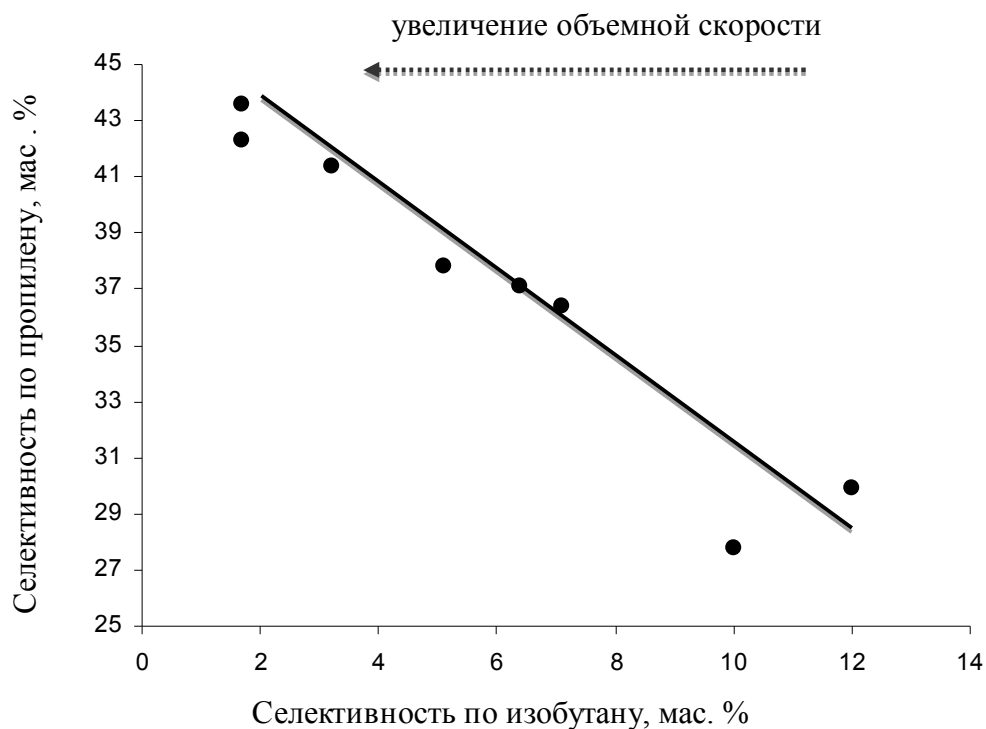


Рис.3. Взаимосвязь образования пропилена и изобутана в реакции конверсии ДМЭ в олефины (Конверсия ДМЭ = 100 мас.%, исходная смесь: 10%ДМЭ+N₂, T=450°С, P=0,1 МПа).

Из результатов, приведенных в табл.11, видно, что в отличие от закономерностей, наблюдаемых при температуре реакции 450 °С, при низких температурах конверсия ДМЭ в изученном интервале объемных скоростей подачи сырья снижается с уменьшением условного времени контакта, селективность образования алканов практически не зависит от условного времени контакта.

Селективность образования бутиленов и амиленов очень низкая и не превышает суммарно 3-4 мас.%. Селективность образования этилена и пропилена высокая (75,7-78,5 мас.%) и также практически не зависит от конверсии ДМЭ, что указывает на существенные отличия в механизме образования олефинов в первичных и вторичных реакциях.

При высокой конверсии ДМЭ, соответствующей небольшой скорости подачи сырья (2000 ч⁻¹), начинает проявляться вклад вторичных реакций и наблюдается рост выхода этилена при снижении выхода пропилена.

Таблица 11. Влияние объемной скорости исходной газовой смеси на конверсию ДМЭ и распределение продуктов реакции

V ₀ , ч ⁻¹	K _{ДМЭ} , %	Селективность, мас.%							
		СН ₄	C ₂ ⁼	C ₃ ⁼	C ₄ ⁼	C ₅ ⁼	∑C ₂ -C ₄ ⁼	∑C ₂₊	C ₂ ⁼ /C ₃ ⁼
2000	94,0	0,6	48,7	27,0	2,2	0,1	77,9	21,4	1,8
3000	57,9	сл	38,2	40,5	1,7	0,6	80,5	18,9	0,9
4000	48,2	сл	37,5	41,0	2,2	1,1	80,7	18,2	0,9
5000	32,0	сл	35,5	41,9	1,7	1,6	79,1	19,2	0,9
6000	26,1	сл	35,5	41,6	1,4	1,7	78,5	19,7	0,9
7000	28,0	сл	35,2	42,0	1,7	1,8	78,9	19,3	0,8

(Исходная смесь: 20%ДМЭ+N₂, T=320°С, P=0,1 МПа)

Магнийсодержащий цеолитный катализатор достаточно стабильно работает после многократных циклов окислительной регенерации. Как видно из рис.3, окислительная регенерация катализатора практически не повлияла на его каталитические свойства, наблюдался даже незначительный прирост в конверсии диметилового эфира.

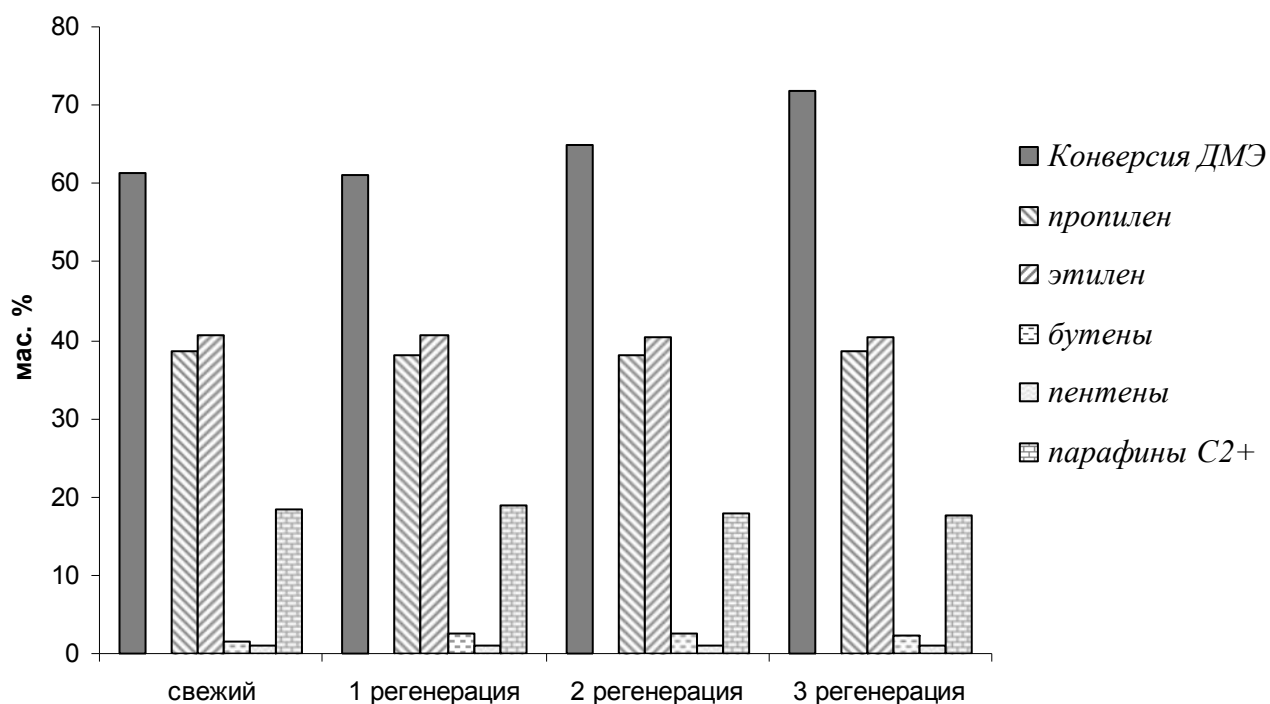


Рис.3. Зависимость конверсии ДМЭ и селективности по продуктам реакции от кратности регенерации катализатора ($T=320^{\circ}\text{C}$, $P=0,1$ МПа, исходная смесь: 20%ДМЭ+ N_2).

Таким образом, модифицирование цеолитсодержащего катализатора магнием существенно повышает селективность по C_2 - C_4 олефинам (80,8 мас.%), причем почти 80 мас.% из них приходится на этилен и пропилен. Изменение объемной скорости подачи сырья и температуры реакции позволяет регулировать соотношение этилена, пропилена и бутенов в большом интервале. Разработанный катализатор сохраняет высокую активность и селективность после окислительной регенерации.

ВЫВОДЫ

1. Для процесса синтеза низших олефинов из диметилового эфира разработаны высокоэффективные каталитические системы на основе La-Zr/HZSM/Al₂O₃, модифицированного соединениями родия, и магнийсодержащий Mg/HZSM/Al₂O₃, которые обеспечивают высокую конверсию сырья и селективность образования олефинов (до 90 мас.%) при пониженных температурах (320-340°C).
2. Определены оптимальные условия модифицирования родием цеолитсодержащих катализаторов HZSM/Al₂O₃ и La-Zr/HZSM/Al₂O₃ превращения диметилового эфира в олефины. Высокую активность и селективность демонстрирует катализатор La-Zr-Rh/HZSM/Al₂O₃, для которого селективность по олефинам составляет не менее 90 мас.% при конверсии ДМЭ равной 96 мас.%.
3. Изучены закономерности превращения диметилового эфира в олефины на цеолитном катализаторе La-Zr-Rh/HZSM/Al₂O₃ и впервые установлено образование этанола в качестве первичного продукта реакции превращения ДМЭ в олефины. Рассмотрены пути синтеза этанола через стадии гомологизации метанола и изомеризации ДМЭ. Найдено, что стадия изомеризации ДМЭ в этанол вносит существенный вклад в образование низших олефинов.
4. Найдены оптимальные условия модифицирования магнием цеолитсодержащего катализатора HZSM/Al₂O₃ превращения диметилового эфира в олефины. Установлено, что наилучшие результаты достигаются при модифицировании как цеолитного компонента, так и связующего - гидроксида алюминия.

5. Исследованы закономерности превращения диметилового эфира в олефины на цеолитном катализаторе $Mg/HZSM/Al_2O_3$. Определены оптимальные условия проведения реакции и найдены условия, позволяющие регулировать соотношение этилена, пропилена и бутенов. Показано, что катализаторы сохраняют высокую активность и селективность после многократной окислительной регенерации.
6. Разработаны исходные данные для расчета реактора и технико-экономической оценки строительства установки для получения из ДМЭ низших олефинов на предприятии ОАО «Башкирская химия» (г. Стерлитамак). Определены технологические параметры процесса конверсии ДМЭ в низшие олефины, варьированием которых состав низших олефинов может изменяться в зависимости от потребностей производства.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Колесниченко Н.В., Хаджиев С.Н., Бирюкова Е.Н., Яшина О.В., Горяинова Т.И., Маркова Н.А., Кулумбегов Р.В. Катализатор и способ получения олефинов из диметилового эфира в его присутствии / Патент России № 2391135. 2010. Бюл. № 16.
2. Колесниченко Н.В., Яшина О.В., Маркова Н.А., Бирюкова Е.Н., Горяинова Т.И., Кулумбегов Р.В., Хаджиев С.Н., Китаев Л.Е., Ющенко В.В. Конверсия диметилового эфира в C_2 - C_4 олефины на цеолитных катализаторах // Нефтехимия. -2009. -Т.49, №. 1. -С. 1-5.
3. Kolesnichenko N.V., Biryukova E.N., Yashina O.V., Kitaev L.E., Bukina Z.M., Yuschenko V .V., Goryainova T.I., , Khadzhiev S.N. Selective conversion of dimethyl ether to olefins $C_2^=$, $C_3^=$ on zeolite catalysts // Book of abstracts of 35th

International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering (SSCHE), Bratislava, SK, May 26-30, 2008. - P.249.

4. Бирюкова Е.Н., Горяинова Т.И., Яшина О.В., Колесниченко Н.В., Хаджиев С.Н., Китаев Л.Е., Ющенко В.В., Воронина З. Д. Цеолитные катализаторы для селективного получения низших олефинов C_2-C_4 из диметилового эфира // Тезисы докладов VI Российской конференции с участием стран СНГ «Научные основы приготовления и технологии катализаторов» и V Российской конференции с участием стран СНГ «Проблемы дезактивации катализаторов» (Туапсинский р-н, п. Новомихайловский, 4-9 сент. 2008 г.).- Новосибирск, 2008. Т.2. С.19-20.
5. Бирюкова Е.Н., Горяинова Т.И., Кулумбегов Р.В. Селективное превращение диметилового эфира в олефины C_2-C_4 на цеолитных катализаторах // Тезисы докладов IX Конференции молодых ученых по нефтехимии к 100-летию со дня рождения академика Х.М. Миначева, Звенигород, 7-10 окт., 2008. - С.47.
6. Kulumbegov R.V., Kolesnichenko N.V., Goryainova T.I., Biryukova E.N., Markova N.A., Ionin D.A., Voronina Z.D., Khadzhiev S.N. Mechanism features of dimethyl ether conversion to light olefins // Book of abstracts of VIII International Conference Mechanisms of catalytic reactions, Novosibirsk, June 29 - July 2, 2009. - V. II. P. 60.
7. Горяинова Т.И., Бирюкова Е.Н., Кулумбегов Р.В., Колесниченко Н.В., Китаев Л.Е., Ющенко В.В., Трухманова Н.И., Хаджиев С.Н. Исследование активности Mg-содержащего цеолитного катализатора в конверсии диметилового эфира в низшие олефины // Тезисы докладов III Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии», Звенигород, 27-30 окт., 2009. - Ч.1, С.260-261.

8. Бирюкова Е.Н., Горяинова Т.И., Колесниченко Н.В., Кулумбегов Р.В., Хаджиев С.Н. Механизм превращения диметилового эфира на цеолитсодержащих катализаторах // Труды Всероссийской научной молодежной школы-конференции «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии», Омск, 16-24 мая 2010. - С.282-283.

9. Kolesnichenko N.V., Kulumbegov R.V. , Markova N.A., Biryukova E.N., Goryainova T.I., Khadzhiev S.N. Applications of zeolites to hydrocarbon obtaining from CO and H₂ via dimethyl ether // Book of abstracts of the 16th International Zeolite Conference joint with the 7th International Mesoporous Materials Symposium, Sorrento, Italy, July 4-9, 2010.