Л. Р. Мурзакова (магистрант), Л. Р. Хакимова (магистрант), Я. А. Загитова (магистрант),
Ю. А. Хамзин (асс.), А. Р. Каримова (преп.), Н.А. Руднев (к.т.н., доц.)

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ПРОЦЕССА КОНВЕРСИИ МЕТАНОЛА В ПРИСУТСТВИИ СИЛИКОАЛЮМОФОСФАТА SAPO-34

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра «Газохимия и моделирование химико-технологических процессов»
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; тел. (347)2420370, e-mail: info@rusoil.net

L. R. Murzakova, L. R. Khakimova, Ya. A. Zagitova,
Yu. A. Khamzin, A. R. Karimova, N. A. Rudnev

INVESTIGATION OF THE REGULARITY OF THE METHANOL CONVERSION PROCESS IN THE PRESENCE OF SAPO-34 SILICOALUMINOPHOSPHATE

Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450062, Ufa, Russia; ph. (347)2420370, e-mail: info@rusoil.net

Представлены результаты исследования процесса конверсии метанола на катализаторах SAPO-34 в широком интервале температур и диапазоне давлений на пилотной установке, предназначенной для исследования процессов, протекающих в условиях повышенного давления в проточном режиме. Проведен анализ изменения состава реакционной смеси и показателей процесса в зависимости от условий реакции, результаты представлены в виде графиков. По полученным данным выявлены благоприятные условия проведения процесса получения диметилового эфира и олефинов.

Ключевые слова: газохимия; дегидратация метилового спирта; диметиловый эфир; катализатор; МТО; олефины; синтетическое топливо; цеолит.

Работа проведена в рамках выполнения проектной части государственного задания № 10.1448.2017/4.6

Одним из ключевых нефтехимических продуктов на крупнотоннажных мировом и региональных рынках сбыта является метанол. Объемы его производства непрерывно растут, совершенствуются катализаторы для его получения, аппаратное оформление, повышается энергоэффективность процесса. Это обусловлено многообразием вариантов его применения как в чистом виде, например, в качестве ингибитора гидратообразования при добыче и транспортировке газа, так и в каче-

The paper presents the results of a study of the methanol conversion process on SAPO-34 catalysts over a wide range of temperatures and pressure range in a pilot plant designed to study processes occurring under high-pressure conditions in the flow regime. The analysis of changes in the composition of the reaction mixture and process parameters as a function of the reaction conditions is carried out, the results are presented in the form of graphs. According to the obtained data, favorable conditions for carrying out the process for the production of dimethyl ether and olefins have been revealed.

Key words: catalyst; dehydration of metal alcohol; dimethyl ether; gas-chemistry; MTO; olefins; synthetic fuel; zeolite.

The work was carried out within the framework of the execution of the project part of the state task No. 10.1448.2017/4.6

стве источника сырья для нефтехимии: производств формальдегида, диметилового эфира, синтетического каучука, метиламина и других органических соединений.

В последнее время большой интерес вызывают новые направления переработки метанола, такие как МТО (Methanol to Olefins), МТР (Methanol to Propylene), метанол в диметиловый эфир (Methanol to DME). Внедрение таких процессов в промышленность позволит найти новые пути монетизации природного газа^{1–3}.

Дата поступления 18.03.18

Превращение метанола в углеводороды состоит из следующих этапов ⁴:

1. Дегидратация метанола с образованием равновесной смеси, состоящей из диметилового эфира, метанола и воды;
2. Формирование первичной C-C связи;
3. Метилирование, олигомеризация и циклизация первичных продуктов крекинга с образованием высших олефинов и ароматических соединений.

Предположительные реакции процесса конверсии метанола ⁵:

1. $\text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CO} + 2\text{H}_2$
2. $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$
3. $\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$
4. $2\text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
5. $2\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{CH}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
6. $\text{CH}_3\text{OCH}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$
7. $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$
8. $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
9. $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{OCH}_3 \rightarrow \text{изо-C}_4\text{H}_8 + \text{H}_2\text{O}$
10. $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{OCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3 + \text{CH}_3\text{OH}$
11. $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{OCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
12. $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{OCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
13. $2\text{CH}_3\text{OCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
14. $2\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
15. $\text{CH}_3\text{OCH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{O}$
16. $\text{CH}_3\text{OCH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO} + \text{H}_2$
17. $\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$
18. $\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$

19. $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$
20. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$
21. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$
22. $2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
23. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
24. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3 \rightarrow 2\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$
25. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{изо-C}_4\text{H}_8 + \text{H}_2\text{O}$
26. $2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{изо-C}_4\text{H}_8 + 2\text{H}_2\text{O}$
27. $4\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{изо-C}_4\text{H}_8 + 4\text{H}_2\text{O}$
28. $\text{изо-C}_4\text{H}_8 \rightarrow 2\text{CH}_2=\text{CH}_2$
29. $2\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$
30. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_3 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$

Целью настоящей работы является исследование закономерностей конверсии метанола в диметиловый эфир, олефины и высшие углеводороды (C_{5+} и ароматика) на силикоалюмофосфатном катализаторе SAPO-34 и изучение факторов, влияющих на его активность и селективность в данных реакциях.

Материалы и методы исследования

Серию экспериментов проводили при давлениях 3–30 атм в интервале температур 250–450 °С на пилотной установке, принципиальная схема которой представлена на рис. 1. В результате анализа литературных данных было выявлено, что оптимальная объемная скорость подачи метанола находится в интервале 1–2 ч⁻¹ ^{5,6}, для проведения экспериментов нами было выбрано значение 1.5 ч⁻¹.

Рис. 1. Принципиальная схема пилотной установки для проведения процессов переработки углеводородного сырья: 1 – сырьевая емкость; 2 – плунжерный насос; 3 – проточный реактор; 4, 6 – сепаратор; 5 – охладитель; 7 – буферная емкость; 8 – газовые часы

В качестве катализатора использовали цеолит SAPO-34 (структурный тип — шабазит), относящийся к молекулярным ситам с узкими порами диаметром 3.8 ангстрем. Тип каркаса шабазит обладает структурой с двойными шестичленными кольцами с последовательным расположением слоев ⁷.

Жидкие продукты реакции отбирали из сепараторов в стеклянную посуду, измеряли объем и массу. Газообразные продукты сбрасывали через газовые часы, регистрирующие их объем, часть которого отбирали в газовую камеру для хроматографического анализа. Анализ полученных продуктов проводили на газовом хроматографе «Хроматэк-Кристалл 5000.1» с пламенно-ионизационным детектором и высокоэффективной капиллярной колонкой типа HP-1 (DP-1) 50 м × 0.21 мм × 0.5 мкм и газовом хромато-масс-спектрометре GCMS-QP2010ULTRA, SHIMADZU.

Эффективность процесса определяли по следующим показателям: конверсии сырья, селективности по продуктам реакции и выходу продуктов реакции.

Результаты и их обсуждение

В ходе эксперимента получали газообразные (углеводороды C₁–C₅ и диметиловый эфир) и жидкие продукты (органический и водноспиртовой слой). Проводили анализ количества и содержания метанола в образующейся жидкой фазе и рассчитывали его степень превращения, определяли процентное содержание продуктов реакции. Результаты испытания образца катализатора представлены на рис. 2–5.

Рис. 2. Зависимость конверсии метанола от температуры и давления реакции.

Из рис. 2 следует, что при давлении 3 атм в интервале температур 250–450 °C наблюдается высокая степень превращения метанола, достигающая максимального значения (83.56% мас.) при 250 °C.

Как показано на рис. 3, с повышением температуры данный показатель снижается до 57.83% мас. и затем вновь возрастает при температурах выше 400 °C, при этом отмечается спад селективности по диметиловому эфиру с одновременным ростом содержания олефинов в реакционной смеси.

Рис. 3. Зависимость состава продуктов реакции от температуры при постоянном давлении 3 атм

Можно предположить, что изучаемый процесс протекает по схеме:

Реакция дегидратации метанола в диметиловый эфир является обратимой и экзотермической. Поскольку при температуре ниже 300 °C степень конверсии метанола и селективность по диметиловому эфиру высоки, очевидно, преимущественно протекает реакция с константой скорости k_1 , и равновесие сдвинуто в сторону образования ДМЭ, при этом жидкие и газообразные углеводороды по реакции с константой скорости k_3 образуются в малых количествах. При дальнейшем повышении темпе-

ратуры равновесие смещается влево, конверсия метанола снижается. По мере увеличения температуры процесса выше 400 °С возрастает количество протекающих реакций дегидратации метанола и диметилового эфира, описываемых константами скорости k_2 и k_3 , соответственно, при постепенном удалении молекул ДМЭ из реакционной смеси, равновесие реакции с константой скорости k_1 частично смещается в сторону образования продуктов, степень конверсии метанола вновь возрастает.

Поскольку благоприятной температурой для образования ДМЭ является 300 °С, было изучено влияние давления на показатели процесса при данной температуре (рис. 4). Хотя конверсия метанола с ростом давления заметно падает (с 77.18 до 37.40 % мас.), селективность образования целевых продуктов реакции меняется незначительно. Так, для диметилового эфира она остается в диапазоне 96–80 % мас., для олефинов – 3–7 % мас., однако, при более высоких давлениях в реакционной массе увеличивается содержание высших углеводов, что крайне нежелательно.

Рис. 4. Зависимость состава продуктов реакции от давления при постоянной температуре 300 °С

Селективность по олефиновым углеводам максимальна при 450 °С (рис. 3), их выход при 3 атм составляет 33.64% мас. Следует заметить, что в диапазоне температур 350–400 °С в большей степени образуется пропилен, а при температуре выше 400 °С наблюдается рост образования этилена.

Влияние давления на параметры процесса было также изучено при температуре преимущественного образования олефинов (450 °С) (рис. 5). Максимальная селективность (69.97% мас.) по непредельным углеводородам C_2-C_3 достигается при давлении 6 атм, суммарный выход олефинов при этом давлении равен 44.45% мас. Следует заметить, что с дальнейшим ростом давления селективность по олефинам падает и возрастает содержание в катализате высших углеводов (C_{5+} и ароматические УВ), а также наблюдается интенсивное коксообразование и снижение активности катализатора.

Рис. 5. Зависимость состава продуктов реакции от давления при постоянной температуре 450 °С

Таким образом, выявлены наиболее благоприятные параметры проведения процесса дегидратации метанола на кремнийалюмофосфатном катализаторе с образованием диметилового эфира или олефинов: при более низких температурах (250–300 °С) преимущественно образуется диметиловый эфир, при более высоких (400–450 °С) увеличивается суммарный выход олефинов. Процесс следует проводить при низких давлениях (3–6 атм), высокие давления негативно влияют на селективность по олефиновым углеводородам, при этом увеличивается выход нежелательных продуктов: ароматики, парафинов C_{5+} , кокса и, вследствие закоксовывания катализатора, снижается его активность.

Литература

1. Шириязданов Р.Р., Давлетшин А.Р., Ипатова Е.А.. Переработка биоспиртов в топливные углеводороды // *Альтернативная энергетика и экология*.— 2010.— №11.— С.101-107.
2. Шириязданов Р.Р., Давлетшин А.Р., Смирнов В.К., Кузнецов Е.В., Абрамов П.И., Рахимов М.Н., Ипатова Е.А.. Получение этил-трет-бутилового эфира из биоспиртов на цеолитах // *Баш. хим. ж.*— 2011.— Т.18, №4.— С.17-22.
3. Матюшина Р.Р., Ахметов С.А., Шириязданов Р.Р., Давлетшин А.Р., Рахимов М.Н., Абдюшев Р.Р.. Межмолекулярная дегидратация биобутанола с получением дибутилового эфира на цеолитах структуры FAU // *Баш. хим. ж.*— 2013.— Т.20, №3.— С.48-51.
4. Hassan Babiker, Babiker.A.Karma, Adil. A.Mohammed. AspenHysys Simulation of Methanol to Dimethylether (DME) // *International Journal of Engineering Trends and Technology (IJETT)*.— 2017.— №4.— Pp.214-220.
5. 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.— V.7.— Pp.672-673.
6. 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.— V.153.— Pp.382-392.
7. 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.— С.37-42.

References

1. Shiryazdanov R.R., Davletshin A.R., Ipatova E.A. *Pererabotka biospirov v toplivnyye uglevodorody* [Bioalcohols processing in fuel hydrocarbons]. *Al'ternativnaya energetika i ekologiya* [Alternative energy and ecology], 2010, no.11, pp.101-107.
2. Shiryazdanov R.R., Davletshin A.R., Smirnov V.K., Kuznetsov E.V., Abramov P.I., Rakhimov M.N., Ipatova E.A. *Polucheniye etil-tret-butilovogo efira iz biospirov na tseolitakh* [Manufacturing of ethyl-*tret*-butyl ether from bioalcohols on zeolites]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir chemical journal], 2011, vol.18, no.4, pp.17-22.
3. Matyushina R.R., Akhmetov S.A., Shiryazdanov R.R., Davletshin A.R., Rakhimov M.N., Abdushev R.R. *Mezhmolekulyarnaya degidratatsiya biobutanola s polucheniym dibutilovogo efira na tseolitakh struktury FAU* [Molecular dehydration of biobutanol to get dibutyl ether over zeolites structure FAU]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir chemical journal], 2013, vol.20, no.3, pp.48-51.
4. Hassan Babiker, Babiker.A.Karma, Adil. A.Mohammed. [AspenHysys Simulation of Methanol to Dimethylether (DME)]. *International Journal of Engineering Trends and Technology (IJETT)*, 2017, no.4, pp.214-220.
5. 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.
6. 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.
7. Klochkova S.Yu., Ermolaeva N.Yu., Narenkov R.Yu., Khanikyan V.L, Sapunov V.N. *Issledovanie aktivnosti ryada tseolitnykh katalizatorov v protsesse polucheniya propilena iz metanola* [Investigation of the activity of a number of zeolite catalysts in the process of obtaining propylene from methanol]. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii* [Success in chemistry and chemical technology], 2011, vol. XXV, no.5, pp.37-42.