**Горяинова, Татьяна Игоревна. Закономерности синтеза низших олефинов из диметилового эфира на модифицированных цеолитсодержащих катализаторах : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.13 / Горяинова Татьяна Игоревна; [Место защиты: Ин-т нефтехим. синтеза им. А.В. Топчиева РАН].- Москва, 2010.- 132 с.: ил. РГБ ОД, 61 11-2/71**

**УЧРЕЖДЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК ОРДЕНА
ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ**

ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА им. А.В. ТОПЧИЕВА

На правах рукописи

04201100467

**ГОРЯЙНОВА ТАТЬЯНА ИГОРЕВНА**

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА НИЗШИХ ОЛЕФИНОВ ИЗ
ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ
ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ**02.00.13 - Нефтехимия

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель: Академик Хаджиев С.Н.

МОСКВА-2010

**СОДЕРЖАНИЕ**

[ВВЕДЕНИЕ 5](#bookmark3)

1. [ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 8](#bookmark4)
	1. [**Способы получения низших олефинов на основе природного газа 8**](#bookmark5)
		1. [**.Получение низших олефинов на основе природного газа через метанол 12**](#bookmark7)
2. **Получение низших олефинов на основе природного газа через диметиловый эфир.. 15**
3. [**Получение низших олефинов на основе природного газа через этанол 21**](#bookmark9)
	1. **Катализаторы синтеза низших олефинов из метанола или смеси метанола и**

[**диметилового эфира 26**](#bookmark10)

* 1. [**Механизмьі образования низших олефинов 30**](#bookmark16)

[**І.З.І.Оксоний - илидный механизм 35**](#bookmark17)

1. [**Метан-формальдегидный механизм 38**](#bookmark22)
2. [**Карбеновьій механизм 43**](#bookmark24)
3. [**СО-катализируемое образование первичной С-С- связи 45**](#bookmark25)
4. [ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 48](#bookmark26)
5. [**Характеристика используемого сырья 48**](#bookmark27)
6. [**Методика приготовления катализаторов 50**](#bookmark28)
7. **Описание лабораторной установки для проведения синтеза углеводородов из**

**диметилового эфира или метанола 53**

1. **Анализ продуктов реакции 61**
2. [**Расчет основных показателей процесса 63**](#bookmark30)
3. [ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ 67](#bookmark31)
	1. **Синтез низших олефинов из диметилового эфира на цеолитных катализаторах,**

**модифицированных соединениями родия 67**

1. **Влияние концентрации родия в составе цеолитного катализатора RI1/HZSM/AI2O3 на**

**его каталитические свойства в конверсии ДМЭ в олефины 68**

1. **Влияние природы родиевого соединения на каталитические свойства цеолитного**

**катализатора RI1/HZSM/AI2O3 в конверсии ДМЭ в олефины 68**

1. **Изучение первичных интермедиатов образования олефинов из ДМЭ на цеолитных**

**катализаторах, модифицированных макрокомплексом родия 71**

1. **Исследование влияния времени работы катализатора La/Zr/Rh/HZSM/A^Ch на его**

**каталитические свойства в конверсии ДМЭ в олефины 80**

1. **Исследование влияния объёмной скорости исходной газовой смеси на**

**каталитические свойства La-Zr-Rh/HZSM/AbCb в конверсии ДМЭ в олефины 82**

1. **Исследование влияния температуры реакции на каталитические свойства La-Zr-**

**RI1/HZSM/AI2O3 в конверсии ДМЭ в олефины 86**

* 1. [**Синтез низших олефинов из диметилового эфира в присутствии цеолитных катализаторов, модифицированных соединениями магния 91**](#bookmark32)
1. **Влияние способа введения магния в состав цеолитного катализатора на его**

**каталитические свойства в конверсии ДМЭ в олефины 91**

1. **Изучение влияния концентрации магния в составе цеолитного катализатора на его**

**каталитические свойства в конверсии ДМЭ при разных температурах 93**

**3.3. Исследование влияния режимных параметров процесса превращения ДМЭ в низшие**

**олефины на каталитические свойства магнийсодержащего цеолитного катализатора 96**

1. [**Влияние концентрации ДМЭ в исходной газовой смеси на каталитические свойства Mg-HZSM-5/Al203 в конверсии ДМЭ в олефины 96**](#bookmark43)

**на каталитические свойства Mg-HZSM-5/АЬОз в конверсии ДМЭ в олефины 100**

1. **Влияние объёмной скорости исходной газовой смеси на каталитические свойства**

**Mg-HZSM-5/Al203 в конверсии ДМЭ в олефины 103**

1. **Влияние температуры реакции на каталитические свойства Mg-HZSM-5/Al203 в**

**конверсии ДМЭ в олефины 112**

1. **Влияние кратности регенерации катализатора Mg-HZSM-5/Al2C>3 на его**

**каталитические свойства в конверсии ДМЭ в олефины 114**

[ВЫВОДЫ 119](#bookmark55)

[СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 121](#bookmark56)

**ВВЕДЕНИЕ**

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, таким 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.

Вместе с тем получение низших олефинов из альтернативного сырья длительное время оставалось теоретической задачей. Ситуация резко изменилась после открытия фирмой Mobil Oil синтеза нового класса цеолитов, названных цеолитами ZSM и имеющих регулярную наноразмерную канальную структуру пор с размерами 5,6-5,8 ангстрем. Было установлено, что новый класс цеолитов катализирует целый ряд важных химических реакций, получивших широкое промышленное применение (каталитическую депарафинизацию, алкилирование и трансалкилирование ароматических углеводородов, формоселективные по сырью или продукту реакции и т.д.). Новые цеолиты неожиданно проявили высокую активность в поликонденсации метанола с получением широкой гаммы легких углеводородов, выкипающих в интервале кипения бензиновых фракций нефти. Дальнейшие исследования показали возможность непосредственного синтеза из метанола низших олефинов и привели к созданию промышленных установок метанол - олефины, метанол-пропилен (разработки зарубежных фирм Mobil Oil, UOP, Norsk Hydro, Lurgi и др.). Развитие этого направления синтеза низших олефинов связывают прежде всего с использованием в качестве сырья диметилового эфира (ДМЭ), одностадийный синтез которого разработан рядом фирм, в том числе и ИНХС РАН им. А.В.Топчиева.

Использование ДМЭ в качестве сырья имеет целый ряд технологических, инженерных и экономических преимуществ и в ИНХС РАН разработан процесс получения низших олефинов с применением запатентованного La- Zr-HZSM-5/АЬОз цеолитного катализатора. Данный катализатор 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»), исходя из действующего набора технологических процессов, представляет интерес регулирование соотношения этилен/пропилен в получаемых продуктах, а также дальнейшее повышение селективности образования низших олефинов. 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.

Таким образом, селективный синтез из ДМЭ олефинов с определенным строением и заданной длиной углеродной цепи в настоящее время сдерживается двумя обстоятельствами:

•разработка высокотехнологичных наноструктурированных цеолитных катализаторов нового поколения находится только в стадии интенсивного развития;

•механизм формирования углеродного скелета в условиях гетерогенно­каталитических реакций изучен крайне слабо.

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.

Таким образом, 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.

**выводы**

1. Разработаны высокоэффективные каталитические системы синтеза низших олефинов из диметилового эфира на основе La-Zr/HZSM/Al203, модифицированного соединениями родия, и магнийсодержащий Mg/HZSM/АЬОз, которые обеспечивают высокую конверсию сырья и селективность образования олефинов (до 90 мас.%) при пониженных температурах (320-340°С).
2. Определены оптимальные условия модифицирования родием цеолитсодержащих катализаторов HZSM/АЬОз и La-Zr/HZSM/Al203 превращения диметилового эфира в олефины. Высокую активность и селективность демонстрирует катализатор La-Zr-Rh/HZSM/Al203, для которого селективность по олефинам составляет не менее 90 мас% при конверсии ДМЭ, равной 96мас%.
3. Изучены закономерности превращения диметилового эфира в олефины на цеолитном катализаторе La-Zr-Rh/HZSM/АЬОз 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 IIZSM/A1203 превращения диметилового эфира в олефины. Установлено, что наилучшие результаты достигаются при модифицировании как цеолитного компонента, так и связующего - гидрооксида алюминия.
5. Исследованы закономерности превращения диметилового эфира в олефины на цеолитном катализаторе Mg/HZSM/Al203. 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.

 Разработаны исходные данные для расчета реактора и технико­экономической 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.