**Пересыпкина Екатерина Геннадьевна. Влияние реакционной среды в синтезе углеводородов из диметилового эфира на цеолитных катализаторах: диссертация ... кандидата Химических наук: 02.00.13 / Пересыпкина Екатерина Геннадьевна;[Место защиты: ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им.А.В.Топчиева Российской академии наук], 2016.- 131 с.**

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки**

**Ордена Трудового Красного Знамени**

**Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева**

**Российской академии наук**

На правах рукописи

**Пересыпкина Екатерина Геннадьевна**

**ВЛИЯНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЫ В СИНТЕЗЕ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

02.00.13 – Нефтехимия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата

химических наук

**Научный руководитель:**

кандидат технических наук, Магомедова М.В.

Москва – 2016

2 ОГЛАВЛЕНИЕ

[ВВЕДЕНИЕ 4](#bookmark0)

[ГЛАВА 1. Обзор литературы 7](#bookmark1)

1. [Общие сведения о HZSM-5 цеолите и катализаторах 8](#bookmark2)
2. [Механизм и химизм реакции 11](#bookmark3)
3. [Первичные реакции – дегидратация метанола и образование С-С связи. . 12](#bookmark4)
4. [Вторичные реакции - превращение олефинов C2-C4 в метилировании, олигомеризации, крекинге, переносе водорода, изомеризации и циклизации. . 20](#bookmark5)
5. [Кинетика 24](#bookmark6)
6. [Схемные решения 32](#bookmark7)
7. [Синтез олефинов 32](#bookmark8)
8. [Синтез углеводородов бензинового ряда 33](#bookmark9)

ГЛАВА 2. Экспериментальная часть 41

1. [Сырье и вспомогательные материалы 41](#bookmark10)
2. [Катализатор 41](#bookmark11)
3. [Mg-HZSM-5/Al2O3 41](#bookmark12)
4. [Pd-Zn-HZSM-5/Al2O3 42](#bookmark13)
5. [Предварительная обработка катализатора 42](#bookmark14)
6. [Физико-химические свойства катализаторов. . 43](#bookmark15)

2.3. Установки и методика изучения каталитических свойств. . 45

1. [Синтез олефинов C2-C4 на лабораторной установке 45](#bookmark16)
2. [Синтез олефинов C2-C4 на микропилотной установке 46](#bookmark17)
3. [Синтез углеводородов С5+ на микропилотной установке 47](#bookmark18)

[2.4 Анализ продуктов реакции 48](#bookmark19)

1. [Газовая фаза: углеводороды и оксигенаты 48](#bookmark20)
2. [Компоненты синтез-газа и состав жидкой водной фазы 48](#bookmark21)
3. [Состав жидкой органической фазы 49](#bookmark22)

[2.5 Методика обработки результатов 49](#bookmark23)

[2.6. Методика расчетных исследований. . 50](#bookmark24)

ГЛАВА 3. Результаты и их обсуждение 52

[3.1 Синтез олефинов C2-C4 в среде азота 52](#bookmark25)

1. [Влияние предварительной обработки катализатора 52](#bookmark26)
2. [Влияние условного времени контакта по углероду и температуры на конверсию ДМЭ и выходы продуктов 54](#bookmark27)

3

1. [Влияние конверсии ДМЭ и температуры реакции на селективность образования продуктов 58](#bookmark28)
2. [Влияние среды 66](#bookmark29)

[3.2 Синтез олефинов C2-C4 в среде синтез-газа 71](#bookmark30)

1. [Влияние предварительной стабилизации катализатора 72](#bookmark31)
2. [Влияние условного времени контакта по углероду и состава сопутствующего газа на конверсию ДМЭ и выходы продуктов 74](#bookmark32)
3. [Влияние конверсии ДМЭ и состава сопутствующего газа на селективность образования продуктов 77](#bookmark33)

[3.3 Синтез углеводородов С5+ из диметилового эфира в среде синтез-газа 82](#bookmark34)

[3.3. 1 Влияние условного времени контакта по углероду на конверсию ДМЭ и выходы](#bookmark35)

[углеводородов на Mg-HSZM-5/Al2O3 и Pd-Zn-HSZM-5/Al2O3 катализаторах 83](#bookmark35)

[3.3.2 Селективность образования углеводородов на Mg-HSZM-5/Al2O3 и Pd-Zn-HSZM-
5/Al2O3 катализаторах 93](#bookmark36)

[3.4. Анализ особенностей химизма реакций, протекающих при конверсии ДМЭ в различных реакционных средах на цеолитных катализаторах Mg-HZSM-5/Al2O3 и Pd-Zn-HZSM-5/Al2O3](#bookmark37)

 [98](#bookmark37)

ГЛАВА 4. Расчетные исследования 110

[4.1 Разработка схемного решения 110](#bookmark38)

[4.2 Одностадийный синтез ДМЭ 111](#bookmark39)

[4.3 Синтез углеводородов 114](#bookmark40)

1. [Синтез олефинов C2-C4 114](#bookmark41)
2. [Синтез углеводородов С5+ 115](#bookmark42)

[ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ 118](#bookmark43)

[СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 119](#bookmark44)

4

**ВВЕДЕНИЕ**

**Актуальность темы.** Синтез углеводородов из метанола и/или ДМЭ на цеолитных катализаторах является одним из наиболее перспективных направлений получения нефтехимических продуктов на базе ненефтяного сырья – природного газа, попутного нефтяного газа, угля, биогаза. Так, в зависимости от давления процесса могут быть получены: при атмосферном давлении - олефины С2-С4; при давлении до 10,0 МПа - смесь углеводородов С5+, выкипающих в пределах кипения бензиновых фракций нефтей.

Конверсия метанола в углеводороды протекает с большим выделением тепла (*ΔН298r* =-223 ккал/кгСН3ОН), при этом в соответствие с литературными данными лимитирующей стадией является его дегидратация в ДМЭ (*ΔН298r*=-184 ккал/кгСН3ОН). В связи с этим с целью сохранения высокой селективности образования целевых продуктов в качестве сырья предпочтительно использовать диметиловый эфир.

В промышленных масштабах синтез диметилового эфира осуществляется из метанола на оксидных катализаторах, среди которых наиболее распространенным является γ-Al2O3. Вместе с тем по сравнению с двухстадийным процессом (синтез метанола+дегидратация) по энергетическим показателям более привлекательным является одностадийный синтез ДМЭ из синтез-газа. Такой вариант конверсии синтез-газа впервые был разработан Розовским А.Я. Однако в этом случае для выделения ДМЭ в качестве товарного продукта в схемном решении одностадийного синтеза, как правило, предусматривается сложная система, включающая в себя абсорбцию метанолом, стриппинг, ректификацию, что значительно удорожает капитальные затраты и себестоимость продукта. При использовании ДМЭ в качестве сырья синтеза углеводородов привлекательным решением является осуществление процесса его конверсии в углеводороды в реакционной среде (синтез-газе) в качестве разбавителя.

В ИНХС РАН разработаны и приготовлены в опытных масштабах цеолитные катализаторы, модифицированные различными металлами, для конверсии ДМЭ в низшие олефины и углеводороды С5+, которые испытаны в условиях оценки начальной активности, селективности образования продуктов и стабильности. Для разработки основ технологии и проведения инжиниринговых расчетов актуальной задачей является исследование химизма конверсии ДМЭ в синтетические углеводороды на рекомендованных для опытного производства цеолитных катализаторах, стабилизированных по активности и селективности до уровня, ожидаемого при промышленном применении.

5

**Цель работы**: исследование химизма и закономерностей конверсии ДМЭ в углеводороды на стабилизированных цеолитных катализаторах в различных реакционных средах: водород, синтез-газ.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Установить влияние обработки водяным паром при 500оС в течение 6 часов
(стабилизация) на активность и селективность Mg-HZSM-5/Al2O3 катализатора в синтезе
олефинов С2-С4.

2. Изучить синтез олефинов С2-С4 из ДМЭ на стабилизированном Mg-HZSM-5/Al2O3катализаторе в проточном режиме при атмосферном давлении в различных реакционных
средах: водород, синтез-газ с различной концентрацией СО, оределить влияние температуры и
состава сопутствующего газа на конверсию ДМЭ и распределение продуктов.

1. Изучить синтез углеводородов С5+ из ДМЭ на стабилизированном Mg-HZSM-5/Al2O3 катализаторе в проточно-циркуляционном режиме при повышенном давлении (10,0 МПа) для модельной смеси ДМЭ/синтез-газ. Сопоставить закономерности синтеза углеводородов из ДМЭ при атмосферном и повышенном давлении.
2. Исследовать синтез углеводородов С5+ из ДМЭ на Pd-Zn-HZSM-5/Al2O3 катализаторе в проточно-циркуляционном режиме при повышенном давлении (10,0 МПа) для модельной смеси ДМЭ/синтез-газ. Провести оценку влияния модифицирования катализатора различными металлами на химические превращения ДМЭ.

**Научная новизна.**

1. Впервые осуществлены систематические исследования синтеза олефинов С2-С4 из ДМЭ в различных реакционных средах (водород, синтез-газ с разной концентрацией СО) с применением стабилизированного водяным паром Mg-HZSM-5/Al2O3 катализатора.
2. Впервые показано, что основными первичными продуктами в синтезе олефинов С2-С4 из ДМЭ на стабилизированном водяным паром Mg-HZSM-5/Al2O3 катализаторе являются метанол, пропилен и бутены. Предложены новые представления о механизме образования С-С связи при конверсии ДМЭ, базирующиеся на синхронном образовании метанола и олефинов в первичных реакциях.
3. Впервые получены данные по синтезу углеводородов из ДМЭ на стабилизированном водяным паром Mg-HZSM-5/Al2O3 катализаторе при атмосферном и повышенном (10,0 МПа) давлении в среде синтез-газа. Установлено влияние концентрации СО в составе синтез-газа на протекание вторичных реакций в конверсии ДМЭ в углеводороды .
4. Впервые проведены сравнительные исследования по химизму реакций, протекающих в среде синтез-газа при повышенном давлении (10,0 МПа) на катализаторах, предназначенных для получения олефинов С2-С4 (Mg-HZSM-5/Al2O3) и бензиновой фракции (Pd-Zn-HZSM-

6 5/Al2O3). Показана роль модифицирующего компонента цеолитного катализатора в реакциях гидрирования и переноса водорода при синтезе углеводородов из ДМЭ. **Практическая значимость работы**.

1. Разработаны технологически и экономически перспективные схемные решения для
создания отечественного производства синтеза углеводородов из ДМЭ в среде синтез-газа.

1. В рамках договора с ОАО «СибурХолдинг» разработаны и выданы исходные данные для базового проектирования установки синтеза этилена и пропилена из природного газа мощностью 1,0 млн.т/год по олефинам.
2. В рамках договора с компанией ARCUS Technologie (Германия) разработаны и выданы исходные данные для базового проектирования демонстрационной установки синтеза углеводородов С5+ из синтез-газа мощностью 1,0 т/сут.
3. В рамках договора с компанией Extiel (США) разработаны и выданы исходные данные для базового проектирования опытной установки синтеза углеводородов С5+ из природного газа мощностью 100 млн.м3/год.

**ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ**

1. Высокотемпературная обработка водяным паром Mg-HZSM-5/Al2O3 цеолитного катализатора
синтеза олефинов обеспечивает неизменность каталитических свойств во времени, приводит к
росту количества сильных бренстедовских кислотных центров (пп. 3593 см-1) и появлению
стабилизированных поверхностью гидроксониевых ионов.

2. В синтезе олефинов С2-С4 из ДМЭ на катализаторе Mg-HZSM-5/Al2O3, обработанном
водяным паром, основными первичными продуктами являются метанол, пропилен и бутены.
Этилен при низких температурах (320оС) является первичным продуктом, при высоких (360оС)
- преимущественно продуктом вторичных реакций.

1. Установлено, что метанол и пропилен интенсивно превращаются во вторичных реакциях. Одинаковый характер зависимости их выхода от времени контакта свидетельствует о синхронном их образовании по оксоний-илидному механизму.
2. Определено, что оксид углерода в составе сопутствующего газа при конверсии ДМЭ в олефины С2-С4 на катализаторе Mg-HZSM-5/Al2O3 влияет преимущественно на скорость протекания вторичных реакций.
3. Сопоставление закономерностей синтеза углеводородов из ДМЭ на катализаторе Mg-HZSM-5/Al2O3, обработанном водяным паром, при разном давлении показало, что с ростом давления снижается селективность образования метанола и возрастает селективность образования продуктов бимолекулярных реакций метилирования и Н-переноса с образованием более высокомолекулярных соединений.
4. Показано, что механизм образования углеводородов на Mg-HZSM-5/Al2O3 и Pd-Zn-HZSM-5/Al2O3 катализаторах одинаков. Модифицирование цинком цеолитного катализатора приводит к резкому росту скоростей бимолекулярных реакций метилирования, Н-переноса.

7. Расчетными исследованиями в программе AspenPlus определены оптимальные схемные
решения реакторных блоков синтеза олефинов С2-С4 в интегрированной схеме и синтеза
углеводородов С5+ в проточно-циркуляционной схеме.