Павлов Владимир Сергеевич. Дезактивация молекулярно-ситовых катализаторов конверсии метанола в углеводороды;[Место защиты: ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук], 2023

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Ордена Трудового Красного Знамени

Институт Нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева

Российской академии наук

На правах рукописи

Павлов Владимир Сергеевич

Дезактивация молекулярно-ситовых катализаторов конверсии метанола в углеводороды

1.4.12 Нефтехимия

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель: к.х.н. Коннов Станислав Владиславович

Москва 2024 год

Оглавление

Список сокращений

1. Введение 5

2. Обзор литературы 11

2.1. Промышленные технологии процесса конверсии метанола 11

2.1.1. История внедрения процесса 11

2.1.2. Современные промышленные технологии конверсии метанола в углеводороды 13

2.1.3. Аппаратурное оформление процесса 15

2.2. Катализаторы процесса 22

2.3. Механизм реакции 27

2.3.1. Эволюция представлений о механизме реакции 27

2.3.2. Современные представления о протекании процесса. Алкеновый и ареновый циклы 30

2.3.3. Методы количественного определения вклада алкенового и аренового циклов в реакцию МТН 33

2.3.4. Механизмы превращения по ареновому циклу 38

2.4.5. Явление автокатализа при протекании реакции МТН 40

2.4.6. Механизм образования первой С-С-связи 43

2.4. Продукты уплотнения и дезактивация катализатора 43

2.4.1. Топология катализатора и его дезактивация 43

2.4.2. Влияние физико-химических свойств катализатора на скорость его дезактивации 46

2.4.3. Влияние условий проведения процесса на скорость дезактивации катализатора 55

2.4.4. Методы анализа продуктов уплотнения 58

2.4.5. Свойства продуктов уплотнения и дезактивация катализатора 71

3. Экспериментальная часть 75

3.1. Приготовление катализаторов конверсии метанола 75

3.2. Исследование физико-химических свойств катализаторов 76

3.3. Каталитический эксперимент 78

3.4. Анализ продуктов уплотнения 80

4. Результаты и обсуждение 82

4.1. Влияние физико-химических свойств катализаторов конверсии метанола на скорость их

дезактивации 82

4.1.1. Влияние кислотности и размера кристалла силикоалюмофосфатного катализатора SAPO-34 на

показатели процесса конверсии метанола в СЛР 82

4.1.2. Влияние особенностей кристаллизации цеолита MFI на его физико-химические свойства и

скорость дезактивации в реакции конверсии метанола 88

4.2. Механизмы дезактивации молекулярно-ситовых катализаторов конверсии метанола в зависимости

от типа реактора 100

различного типа 100

4.2.2. Особенности дезактивации цеолитного катализатора со структурой MFI в реакторах

различного типа 113

4.2.3. Сравнение устойчивости цеолитного и силикоалюмофосфатного катализаторов в среде

сларри-реактора 124

5. Основные результаты и выводы 126

6. Список литературы 128

1. **Основные результаты и выводы**
2. Впервые показано, что процесс конверсии метанола в углеводороды может быть осуществлен на силикоалюмофосфатном катализаторе SAPO-34 в условиях сларри-реактора.
3. Установлено, что производительность силикоалюмофосфатного катализатора SAPO-34 в условиях сларри-реактора зависит от размера кристаллов и кислотности катализатора. Снижение размера кристаллов с 1 мкм до 0.3 мкм и увеличение концентрации кислотных центров с 1.2 до 1.8 ммоль/г способствует росту конверсии метанола в 1.6 раз.
4. Показано, что дезактивация катализатора конверсии метанола в углеводороды на основе цеолита MFI не связана с размером кристалла и определяется распределением кислотных центров по кристаллу. Равномерное распределение кислотных центров по кристаллу способствует увеличению времени по сравнению с катализатором, в котором ядро обогащено алюминием.
5. Установлены закономерности дезактивации катализатора конверсии метанола на основе цеолита MFI в реакторах различного типа. Показано, что быстрая дезактивация катализатора на основе цеолита MFI в условиях сларри-реактора связана с необратимой деградацией его активных центров под воздействием воды. В реакторе с псевдоожиженным слоем катализатора время стабильной работы катализатора выше в 2.1 раза, чем в реакторе с неподвижным слоем катализатора из-за равномерного характера дезактивации.

Установлены закономерности дезактивации катализатора конверсии метанола на основе силикоалюмофосфата SAPO-34. Показано, что быстрая дезактивация в сларри-реакторе связана с ускорением образования продуктов уплотнения из-за более высокой концентрации олефинов в среде полидиметилсилоксана по сравнению с газовой фазой. В реакторе с псевдоожиженным слоем катализатора время стабильной работы катализатора выше в 1.8 раза, чем в реакторе с неподвижным слоем катализатора из-за равномерного характера дезактивации. На основании обнаруженных закономерностей дезактивации предложен способ увеличения времени стабильной работы катализатора в условиях сларри-реактора, основанный на модифицировании внешней поверхности силикоалюмофосфата слоем диоксида кремния.