**Кулумбегов Руслан Владимирович. Каталитический синтез низших олефинов из метанола и диметилового эфира на цеолитных катализаторах : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.13 / Кулумбегов Руслан Владимирович; [Место защиты: Ин-т нефтехим. синтеза им. А.В. Топчиева РАН]. - Москва, 2008. - 130 с. : ил. РГБ ОД, 61:08-2/203**

ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА им. А.В. ТОПЧИЕВА

На правах рукописи

04.2.00 813817м

**КУЛУМБЕГОВ РУСЛАН ВЛАДИМИРОВИЧ**

**КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НИЗШИХ ОЛЕФИНОВ ИЗ
МЕТАНОЛА И ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА НА ЦЕОЛИТНЫХ**

**КАТАЛИЗАТОРАХ**02.00.13 - Нефтехимия

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научные руководители: д.х.н., профессор Сливинский Е.В.

к.х.н. Абрамова А.В.

МОСКВА-2008

**СОДЕРЖАНИЕ**

[***ВВЕДЕНИЕ*** **5**](#bookmark3)

1. [***ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.*** ***8***](#bookmark4)
	1. **Промышленные технологии в мире и в России по получению**

**метанола и диметилового эфира 8**

[1.1.1 Получение синтез-газа 9](#bookmark6)

* + 1. Процесс Фишера - Тропша ,11
		2. [Получение метанола 15](#bookmark7)
		3. [Получение диметилового эфира 18](#bookmark8)
			1. [Получение диметилового эфира из метанола 19](#bookmark9)
			2. Одностадийный синтез диметилового эфира из синтез - газа ..19
	1. Получение низших непредельных углеводородов в

[промышленности 21](#bookmark12)

1. [Получение этилена 24](#bookmark13)
2. Получение этилена высокотемпературным дегидрированием

этана 25

1. [Получение этилена из метана 25](#bookmark16)
2. Получение этилена дегидратацией этанола 27
	1. [Получение углеводородов из диметилового эфира и метанола 31](#bookmark24)
3. **Получение низших олефинов из метанола в лабораторных**

**условиях 36**

* 1. [**Механизмы протекающих реакций при превращении метанола и диметилового эфира в олефиновые углеводороды и углеводороды, бензиновой фракции 40**](#bookmark27)
		1. [Оксоний-илидный механизм 41](#bookmark29)
		2. [Карбеновый механизм 45](#bookmark32)
		3. Карбокатионный механизм 47

з

* + 1. Свободнорадикальый механизм 48
	1. **Катализаторы превращения диметилового эфира и метанола.... 52'**
		1. [Кислотные свойства цеолитов 57](#bookmark42)
	2. **Исследования конверсии метанола и ДМЭ на катализаторах**

**типа ZSM-5 и SАРО-34 59**

1. ***ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ*** ***67***

**2.1 Характеристика используемого сырья 67**

[**212. Методика приготовления катализаторов 67**](#bookmark44)

1. **Исследование структуры цеолитов ЦВМ\*и SAPO-34 методом**

**рентгенофазового анализа 681**

1. **Изучение кислотных свойств цеолитов ЦВМ и SAPO-34 методом**

**температурно-программируемой десорбции (ТПД) аммиака 68**

1. **Описание лабораторной установки для проведения синтеза**

**углеводородов из метанола1 или диметилового эфира 70**

**Методика проведения экспериментов 70**

1. **Анализ продуктов реакции 72**
2. **Оценка детонационной стойкости жидких продуктов конверсии**

**диметилового эфира. Описание метода определения октанового числа продуктов реакции 80**

1. [**Расчет основных показателей процесса 82**](#bookmark46)
2. [***ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ*** ***84***](#bookmark47)
	1. **Результаты физико-химических методов исследования. 84**
3. Исследование структуры цеолитов ЦВМ и SAPO-34 методом

рентгенофазового анализа 84

1. [Изучение кислотных свойств цеолитов ЦВМ и SAPO-34 методом температурно-программируемой десорбции (ТПД) аммиака 85](#bookmark48)
	1. [**Каталитические свойства силикоалюмофосфатов (SAPO-34) в конверсии метанола и ДМЭ 87**](#bookmark49)
2. [Превращение метанола на SAPO-34 87](#bookmark51)
3. Влияние добавления воды к метанолу на каталитические свойства

[SAPO-34 92](#bookmark57)

1. Влияние окислительной регенерации на каталитические свойства

SAPO-34 95

* 1. **Каталитические свойства катализаторов на основе НЦВМ в**

**конверсии ДМЭ 97**

* + 1. Исследование превращения ДМЭ на немодифицированном

НЦВМ 97

* + 1. Исследование влиянияі природнії металла (Zn, Fe и Со) на свойства

катализаторов ЦВМ в конверсии ДМЭ при Р = 0.1 МПа 100

* + 1. Конверсия ДМЭ на цеолитных катализаторах НЦВМ при Р= 3

МПа ' 104

* + 1. Исследование влияния модифицирования цинксодержащего

цеолита фосфором и цирконием на выход низших олефинов 109

* + 1. Каталитические свойства цеолитного катализатора Zn-P-Zr-

НЦВМ (СО-39), содержащего промотирующие добавки 113

* + - 1. Влияние добавления воды на каталитические свойства

[катализатора СО-39 116](#bookmark66)

* + - 1. Влияние окислительной регенерации на каталитические

[свойства катализатора СО-39 118](#bookmark68)

[***ВЫВОДЫ.*** ***121***](#bookmark70)

[***СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ*** ***122***](#bookmark71)

**ВВЕДЕНИЕ**

Легкие олефины являются важнейшим сырьем в нефтехимической промышленности. В будущем ожидается увеличение потребности в этилене и, особенно, в пропилене [1]. В настоящее время в структуре производства этилена 64% приходится на крупнотоннажные установки пиролиза жидких дистиллятов нефти, около 17% - на малотоннажные установки газового пиролиза, около 11% составляет пиролиз бензина и 8% - пиролиз этана. Важным источником сырья для получения олефинов являются углеводородные газы нефтеперерабатывающих заводов [2]. Однако с увеличением выработки моторных топлив все меньше сырья остается для нужд нефтехимической промышленности. Помимо этого уже в текущем десятилетии прогнозируется снижение объемов добычи нефти большинством ведущих мировых производителей [3].

Эти и другие причины вынуждают ученых искать альтернативные нефти источники сырья. Одним из таких источников является природный газ. Его доказанные мировые запасы велики и постоянно пересматриваются в сторону увеличения [4]. Они сосредоточены в двух основных регионах - в России, на Ближнем и Среднем Востоке. Обладая 12.8% территории, наша страна имеет более 40% потенциальных запасов природного газа (мировые достоверные ресурсы - 155 трлн, м3, прогнозируемые - 280 трлн. м3). Кроме этого, существуют огромные запасы метана в виде твердых газовых гидратов. Они составляют около 20 тыс. трлн, м3 [5-7], то есть на два порядка превышают традиционные запасы метана. Таким образом, природный газ по запасам и экологическим характеристикам можно считать перспективным ресурсом, способным обеспечить потребности человечества в энергии и углеводородном сырье.

Пиролизом метана можно получить ацетилен или этилен, однако, это очень энергоемкий процесс с очень низким выходом легких олефинов.

. Другим более рациональным путем является окисление метана в синтез-газ

с дальнейшей конверсией последнего на гетерогенных катализаторах либо по методу Фишера-Тропша, либо через метанол и/или диметиловый эфир (ДМЭ) в углеводороды. В процессе Фишера-Тропша получается широкий спектр углеводородов от С] до С20, однако для получения легких олефинов эффективнее использовать путь через метанол и/или диметиловый эфир. Фактически из природного газа можно получить почти все, что получается из нефти.

В зависимости от условий процесса и катализатора из диметилового эфира можно > получить либо жидкие углеводороды, либо олефины. Конечно, диметиловый эфир и сам является потенциальным моторным топливом, альтернативен дизельному топливу, однако требуются значительные инвестиции для решения технических и инфраструктурных проблем, связанных с применением ДМЭ в качестве топлива. Помимо этого, ДМЭ является слабым наркотиком и трудно предвидеть последствия его широкого потребления и доступности.

Диметиловый эфир имеет ряд преимуществ перед метанолом, который в подавляющем большинстве исследований предусматривается в качестве сырья для получения легких олефинов. Первое - выход углеводородов при конверсии ДМЭ по сравнению с метанолом, увеличивается, за счет большего соотношения С:0 в его молекуле. Второе - в процессе дегидратации метанола выделяется большее количество тепла, что приводит к усложнению технологической схемы за счет организации теплоотвода. Третье — получение ДМЭ из синтез-газа является более выгодным с точки зрения капиталовложения и экологии, по сравнению с получением метанола [8, 9]. Вместе с тем, в промышленности действуют крупнотоннажные установки производства метанола, что делает использование метанола для получения олефинов более практичным и технологически отработанным.

Исходя из изложенного, целью настоящей работы было создание эффективных цеолитных катализаторов синтеза олефинов из метанола и ДМЭ, а также систематическое изучение факторов, влияющих на их активность и селективность в этих реакциях.

**ВЫВОДЫ**

1. Проведено систематическое исследование влияния типа цеолита, природы модифицирующего элемента на активность и селективность - цеолитных катализаторов в конверсии метанола и ДМЭ.
2. Найдено, что введение в состав катализатора на основе ЦВМ Zn, Zr и Р приводит к повышению выхода низших олефинов. Показано, что модифицирование катализатора Zn-ЦВМ фосфором и цирконием приводит к снижению количества сильных кислотных центров и увеличению- кислотных центров средней и слабой силы.
3. Разработан высокоактивный, селективный и стабильный катализатор синтеза этилена и пропилена из ДМЭ'(СО-39). Катализатор представляет собой цеолит НЦВМ, модифицированный Zn, Zr, Р и Mg, и не уступает по своим каталитическим свойствам известному катализатору на оснве SAPO- 34 в превращении ДМЭ в низшие олефины, как по стабильности, так и по выходу олефинов С2“-С3". При этом время непрерывной работы катализатора СО-39 до регенерации в несколько раз больше, чем катализатора SAPO-34.
4. Обнаружено влияние воды на каталитические свойства исследуемых цеолитов в конверсии МеОН и ДМЭ. В; конверсии метанола добавление воды приводит к значительному повышению стабильности катализатора. В случае ДМЭ добавление воды увеличивает не только стабильность катализатора, но и выход олефинов.

Повышение давления в конверсии ДМЭ ведет к увеличению выхода жидких углеводородов. Жидкий углеводородный продукт характеризуется большим содержанием ароматических углеводородов до 94%.