

УДК 544.421.081.7

КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ КОНВЕРСИИ МЕТАНОЛА И ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА В ОЛЕФИНЫ НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ (ОБЗОР)

© 2015 г. С. Н. Хаджиев, М. В. Магомедова, Е. Г. Пересыпкина

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: podlesnaya@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 02.03.2015 г.

*All models are wrong
...but some are useful
George E.P. Box*

В обзоре представлены различные подходы к описанию кинетики реакции и синтеза олефинов из метанола/диметилового эфира для двух типов цеолитных катализаторов – ZSM-5 и SAPO-34. Показано, что наряду с феноменологическими моделями в настоящее время активно используются и микрокинетические модели, разработанные с учетом детального механизма реакции, и квантово-химические расчеты, основанные на теории активных соударений и теории активированного комплекса. Для описания скоростей элементарных стадий предлагаются как степенные зависимости, так и выражения типа Хоугена–Уотсона.

Ключевые слова: кинетика синтеза этилена и пропилена, моделирование, метанол, диметиловый эфир, МТО-процесс, цеолитные катализаторы ZSM-5, SAPO-34.

DOI: 10.7868/S0028242115050068

Исследование кинетики и механизма реакции превращения метанола и диметилового эфира в низшие олефины имеет как теоретическое, так и прикладное значение. В практическом плане реакция конверсии метанола и диметилового эфира в олефины является одной из наиболее востребованной при создании процессов глубокой переработки природного газа и угля в нефтехимические продукты и полимеры. К настоящему моменту введены в эксплуатацию промышленные установки получения этилена и пропилена на базе не нефтяного сырья – МТО-процесс (метанол в олефины) фирм ExxonMobil (США), UOP (США) и МТР-процесс (метанол в пропилен) фирмы Lurgi (Германия) [13].

Реализации процесса в промышленных масштабах сопутствовали обширные исследования кинетики реакции, как с использованием интегрального и дифференциального реакторов со стационарным слоем катализатора, так и с применением реакторов специфических конструкций, например, TGA-реактор (thermogravimetric analysis reactor) [4, 5], ТЕОМ-реактор (tapered oscillating microbalance reactor) [6–11], ТАР-реактор (temporal analysis product) [12, 13] и другие.

Анализ литературных данных показывает, что в основном исследования проведены для реакции

превращения метанола на цеолитных катализаторах типа ZSM-5 и SAPO-34, при этом продуктами реакции являются диметиловый эфир (ДМЭ), этилен, пропилен, бутены, метан, алифатические углеводороды C₅–C₈, моноциклические ароматические углеводороды и кокс.

Изучению кинетических превращений ДМЭ в олефины посвящено значительно меньшее количество работ, и прежде всего это работы ИНХС РАН [14–17], Sardesai A. [18–20], Zhao T.S. [21, 22], Hill I.M., Bhan A. [23–25].

Среди исследовательских групп, активно работающих над изучением кинетики МТО-реакции, следует отметить:

– Froment G.F., факультет инженерной химии. Техасский университет A&M, США;

– Bjorgen M., Joensen F., Nerlov J., компания Haldor Topsøe, Дания;

– Chen D., Rebo H.P., Moljord K., Holmen A., факультет инженерной химии, Норвежский университет науки и технологии, Трондхейм, Норвегия;

– Svelle S., Kolboe S., Olsbye U., центр материаловедения и нанотехнологий, факультет химии, Университет г. Осло, Норвегия;

– Lesthaeghe D., van der Mynsbrugge J., Vandichel M., Waroquier M., van Speybroeck V., центр молекулярного моделирования Гентского университета, Бельгия;

– Aguayo A., Gayubo A.G., Benito P.L., Bilbao J., Mier D., факультет инженерной химии, Университет Страны Басков, Испания;

– Pias S., Bhan A., Khare R.K., Malek A., Hill I.M., факультет инженерной химии и науки о материалах, Университет Миннесоты, Миннеаполис, США;

– Borges P., Oliveira P., Pinto R.R., Lemos M.A.N.D.A., Lemos F., центр инженерной биологии и химии, Институт биотехнологии и биоинженерии, Лиссабон, Португалия.

Следует так же отметить работы, выполненные под руководством de Lasa H.I. (центр разработки инженерного оформления реакторов, Университет Западной Онтарио, Лондон, Канада) с участием SABIC Technology Center (Саудовская Аравия), и работы, проведенные в отделениях Академии наук и институтах Китая: Институт химии угля КАН, Тайян (Man J., Zhang Q., Xie H., Pan J.); Институт химии КАН, Пекин (Cui Zh-M., Liu Q., Ma Zh., Bian Sh-W.); Университет науки и технологии Восточного Китая, Шанхай (Wu W., Guo W., Xiao W., Luo M., Pu J., Weng H.); Университет Цинхуа, Пекин (Zhou H., Wang Y., Wei F., Wang D., Wang Zh.); Северо-Восточный университет, Ксиан (Gong T., Zhang X., Bai T., Tao L.); Пекинский университет химической технологии, Пекин (Sun Sh., Li J.); Шанхайский исследовательский институт нефтехимической технологии, Шанхай (Mei Ch., Liu Zh., Wang Y., Yang W., Xie Z.); Фуданьский университет, Шанхай (Hua W., Gao Z.); Нинся университет, Иньчуань (Zhao T.-Sh.).

Для описания полученных результатов авторами предлагаются как феноменологические кинетические модели, основанные на стехиометрических уравнениях реакций, так и модели, разработанные с учетом детального механизма образования низших олефинов и последующих их превращений в реакциях олигомеризации, крекинга и ароматизации. Следует отметить, что первый тип моделей наиболее практичен и подходит для разработки аппаратно-технологического оформления процесса, поскольку отражает значимые свойства системы и, как правило, имеет небольшое количество параметров. Модели второго типа обладают более высокой предсказательной способностью. Однако для них существует проблема, связанная с отсутствием единого мнения о механизме образования первой С–С-связи и маршрутах образования низших олефинов, что изложено нами в [26].

Особенностями описания закономерностей реакции является использование массовых концентраций компонентов в кинетических уравнениях и условного времени контакта по массе –

величине обратной нагрузке на катализатор по реагенту [г (кат) ч/г (метанола)]. Как правило, при описании компоненты объединены в группы – оксигенаты (метанол, ДМЭ), олефины (этилен, пропилен), алканы, углеводороды C_{5+} . Иногда при описании кинетики из углеводородов C_{5+} выделяют ароматические соединения, а из алканов – метан.

Во многих работах наряду с разработкой моделей для описания кинетики реакции, предлагаются так же модели для описания кинетики дезактивации катализатора.

В настоящем обзоре представлены как работы, в которых рассматриваются как феноменологические модели, так и работы, направленные на разработку моделей, основанных на детальном механизме реакции.

1. Кинетические модели для цеолитных катализаторов типа ZSM-5

Оригинальная реакция образования С–С-связи при конверсии одноуглеродного спирта на новом типе цеолита ZSM-5 и процесс получения синтетического бензина из метанола на цеолитных катализаторах были открыты в 70-е гг. 20 в. фирмой Exxon Mobil (США). Это стало первой, по-настоящему новой разработкой в области способов получения синтетических моторных топлив с момента открытия синтеза Фишера–Тропша.

В настоящее время процесс превращения метанола в бензин, так называемый MTG-процесс (methanol-to-gasoline), реализован в промышленных масштабах на двух заводах:

– 1985 г., Мотунуи, Новая Зеландия, Exxon Mobil (США), мощность 570 тыс. т/год по бензину, где в настоящее время производство бензина не осуществляется;

– 2009 г., Шаньси, Китай, JAMG (Китай), мощность 110 тыс. т/год по бензину.

Используемый катализатор синтезирован на основе цеолита ZSM-5, который относится к среднепористым цеолитам с диаметром пересекающихся 10-членных кольцевых каналов $5-6 \text{ \AA} - 10MR \times 10MR$.

Работы 1970–1990-х гг. по изучению кинетики процесса конверсии метанола на цеолитных катализаторах типа ZSM-5 в основном посвящены синтезу широкого спектра углеводородов, в первую очередь углеводородов, входящих в состав автомобильных бензинов. Интерес к исследованию реакции конверсии метанола в олефины (МТО-процесс) появился в конце 1970-х гг. [27]. Было установлено, что первой стадией реакции является конверсия метанола в диметилловый эфир; при этом в широком интервале параметров процесса скорость стадии дегидратации значительно превышает скорость реакций образования низших олефинов и с хорошей точностью описывается урав-

нением первого порядка по концентрации метанола.

Следует отметить, что на катализаторах типа ZSM-5 практически не наблюдается образования этана (0.1–0.7 мас. %), вместе с тем в контактном газе присутствует небольшое количество CO, водорода и пропана на уровне 0.7–2.0; 0.03–0.05 и 1.5–3.0 мас. % соответственно. Для цеолитов типа ZSM-5 общий вид зависимости распределения углеродсодержащих продуктов от условного времени контакта/конверсии метанола имеет вид, представленный на рис. 1.

С увеличением времени контакта выход ароматических соединений и насыщенных углеводородов увеличивается, выход низших олефинов (этилен и пропилен) выходит на некоторое постоянное значение. Для выхода ДМЭ наблюдается максимум, характерный для промежуточного продукта последовательной реакции.

При сохранении общих закономерностей численные значения выхода продуктов, состав и их соотношение существенно зависят от типа применяемого катализатора и его модифицирования, условий реакции, интенсивности протекания вторичных реакции и многих других факторов, что породило большое разнообразие данных, наблюдаемых в эксперименте и описываемых затем соответствующей кинетической моделью.

Кинетика реакции. Обзор работ, посвященных моделированию кинетики МТО-(MTG)-реакции за период 1979–1999 гг. представлен в [28]. Ранние работы [29–31] отличаются высокой степенью формализации, когда построение кинетической модели проводится на основе общей схемы, отра-

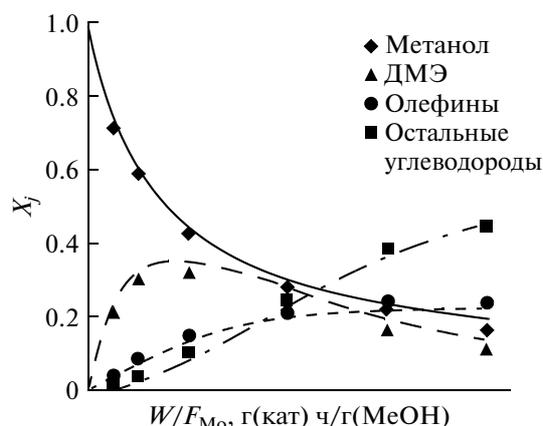


Рис. 1. Зависимость массовых концентраций продуктов от условного времени контакта.

жающей образование продуктов реакции. Так, например, в работе [30] для описания кинетики на катализаторе ZSM-5 предложена схема последовательных стадий реакции (схема 1); при этом формальная кинетическая модель представлена в виде системы обыкновенных дифференциальных уравнений, описывающих скорости реакции по веществам с учетом стехиометрических коэффициентов. Скорости отдельных стадий описаны уравнениями первого порядка по реагирующим веществам.

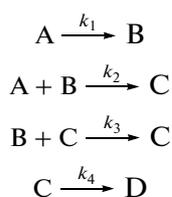


Схема 1. [30]

A – оксигенаты, B – [:CH₂], C – олефины, D – ароматические соединения и алканы.

$$\begin{aligned}
 -\frac{dA}{dt} &= k_1A + k_2AB \\
 -\frac{dB}{dt} &= k_1A - k_2AB - k_3BC \\
 \frac{dC}{dt} &= k_2AB + k_3BC - k_4C
 \end{aligned}$$

Модель [30]

$\frac{dX}{dt}$ – скорость образования или расходования группы веществ X, X – концентрация группы веществ X, k_j – константа скорости j-ой реакции.

Среди ранних работ следует отметить также работу [32], в которой проведены исследования по изучению адсорбции и кинетики конверсии смеси метанол/ДМЭ на HZSM-5 катализаторе при температуре 115–200°C. Впервые для описания скорости расходования метанола предложено уравнение типа

Ленгмюра-Хиншельвуда и показано, что увеличение концентрации воды должно приводить к снижению скорости образования олефинов:

$$r = \frac{k_1 P(\text{CH}_3\text{OH})}{1 + k_2 P(\text{H}_2\text{O})},$$

где r – скорость расходования метанола, $P(\text{CH}_3\text{OH})$ – парциальное давление метанола, $P(\text{H}_2\text{O})$ – парциальное давление воды.

Однако авторы не учли, что при разбавлении системы парами воды снижается парциальное давление углеводородов в реакционной смеси и, соответственно, снижается скорость вторичных реакций превращения олефинов. Совокупность указанных факторов может влиять на выход олефинов неоднозначно.

Наряду с феноменологическими моделями, предполагающими последовательный механизм образования олефинов, используются также модели с параллельным механизмом. Например, проведена серия кинетических экспериментов на HZSM-5-катализаторе [33, 34], условия проведения которых представлены в табл. 1. Результаты исследования показали отсутствие олефинов и высокомолекулярных углеводородов в контактном газе при временах контакта менее 0.25 г(кат) ч/моль (CH_2). Увеличение времени контакта приводит к резкому росту выхода продуктов, что свидетельствует о высокой скорости их образования и автокаталитическом характере реакции, являющемся одной из особенностей параллельного механизма. Кроме того, установлено, что зависимость выхода олефинов от времени контакта при 500°C в области значения 0.5 г(кат) ч/моль (CH_2) имеет максимум (50 мас. %), который при временах контакта более 1.0 г(кат) ч/моль (CH_2) стабилизируется и становится равным 35 мас. %. Вместе с тем при температуре 450°C и времени контакта 2.4 г(кат) ч/моль (CH_2) наблюдается минимум выхода олефинов, равный 28 мас. %, и максимум выхода алканов, равный 32 мас. %. С учетом полученных экспериментальных результатов и их интерпретации авторами предложен набор стехиометрических уравнений (схема 2).

№	Реакция	№	Реакция
1.	$2M \rightleftharpoons D + W$	8.	$P + O \rightarrow O$
2.	$M \rightarrow O$	9.	$G \rightarrow O$
3.	$D \rightarrow O$	10.	$O \rightarrow B$
4.	$M/D \rightarrow C$	11.	$O \rightarrow P$
5.	$M + O \rightarrow O$	12.	$M + O \rightarrow G$
6.	$D + O \rightarrow O$	13.	$D + O \rightarrow G$
7.	$B + O \rightarrow O$		

Схема 2. [33]. М – метанол; D – диметиловый эфир; W – вода; O – олефины; C – метан; G – углеводороды C_{5+} , включая ароматические соединения; P – парафины; B – *n*-бутан.

Как видно, данная схема предполагает, что олефины C_2 – C_4 являются промежуточными продуктами реакции (стадии 2 и 3), которые далее участвуют в автокаталитической реакции получения новых олефинов (стадии 5–8), в образовании

углеводородов C_{5+} (стадии 12 и 13) и парафинов в результате реакций олигомеризации, перераспределения водорода и крекинга (стадии 10 и 11). Следует отметить, что реакции образования олефинов и парафинов (стадии 7–11) протекают при температурах свыше 500°C. Метан является побочным продуктом разложения кислородсодержащих соединений (стадия 4).

Кроме того, с целью возможности использования разработанной кинетической модели для описания процесса синтеза парафинов из метанола, и основываясь на результатах своих предыдущих работ [34, 35], авторами из группы алканов выделен *n*-бутан.

Выражения для описания скоростей по веществам при отсутствии влияния дезактивации имеют вид:

$$\begin{aligned}
 r_{M_0} &= \\
 &= -k_1 y_M^2 + \frac{k_1}{K} k_D y_W - k_2 y_M - k_4 y_M - k_5 y_M y_O - k_{12} y_M y_O \\
 r_{D_0} &= \\
 &= k_1 y_M^2 - \frac{k_1}{K} k_D y_W - k_3 y_D - k_4 y_D - k_6 y_D y_O - k_{13} y_D y_O \\
 r_{B_0} &= k_7 y_B y_O + k_{10} y_O^2 \\
 r_{O_0} &= k_2 y_M + k_3 y_D + k_5 y_M y_O + k_6 y_D y_O + k_7 y_B y_O + \\
 &+ k_8 y_P y_O + k_9 y_G - (k_{10} + k_{11}) y_O^2 - k_{12} y_M y_O - k_{13} y_D y_O \\
 r_{P_0} &= -k_8 y_P y_O + k_{11} y_O^2 \\
 r_{G_0} &= -k_9 y_G + 2k_{12} y_M y_O + 2k_{13} y_D y_O \\
 r_{C_0} &= k_4 y_M + k_4 y_D,
 \end{aligned}$$

r_{i_0} – скорость образования или расходования веществ в начальный момент времени, y_i – мольная доля *i*-ого вещества (см. схему 2).

С использованием методов регрессионного анализа авторами показано, что наибольшей энергией активации обладает стадия 3 образования олефинов из диметилового эфира (186 кДж/моль) и стадия 4 образования метана путем разложения оксигенов (111 кДж/моль).

В работах других исследователей (например, [36–38]) для определения маршрутов образования олефинов и их последующих превращений применяются методы компьютерного моделирования и квантово-химические расчеты, основанные на теории единичного акта реакции и теории активированного комплекса.

На первом этапе авторами [36] представлены возможные механизмы образования продуктов реакции: ДМЭ, метана, низших олефинов. По их

Таблица 1. Условия проведения экспериментов

Характеристика реактора			Характеристика катализатора			Условия испытаний			Ссылка	
Тип/материал	$d_{\text{вн}}$, мм	h , мм	Тип	Фракция, мм	$m(\text{кат})/V(\text{кат})$	P , атм	T , °C	$\tau/WHSV$		Реагент
Стационарный слой/сталь	9	100	HZSM-5 Si/Al = 30	0.15–0.3	до 5 г Слой разбавлен карборундом	1 атм	400–550	0.25–2.4 г(кат) ч/моль (CH ₂)	Метанол	[33]
Стационарный слой/сталь	9	100	HZSM-5 Si/Al = 30, 280			1 атм	400–575	0.5–10 г(кат) ч/моль	Метанол <i>n</i> -бутан Метанол/ <i>n</i> -бутан	[34]
Стационарный слой/сталь	9	100	HZSM-5 Si/Al = 30, 280; SAPO-18	0.10	до 5 г Слой разбавлен карборундом	1 атм	450–575	1.1 г(кат) ч/моль (CH ₂)	<i>n</i> -бутан	[35]
Стационарный слой/сталь	21.4	270	ZSM-5	0.5–1.0	1.0 г Слой разбавлен инертном (5 к 1)	1.04 бар	360–480	0.1–7.0 г(кат) ч/моль	Метанол/N ₂ Метанол/H ₂ O	[37, 38]
Стационарный слой	21.4	270	HZSM-5 Si/Al = 200	0.5–1.0	1.0 г Слой разбавлен инертном (5 к 1)	1.04 бар	360–480	0.5–6.5 кг(кат) с/моль	Метанол	[43]
“Кипящий” слой катализатора	46	360	P-ZSM-5	0.045–0.350	50, 110, 220, 330 г		400–550	0.5–3.6 мл/мин WHSV = 2.4 ч ⁻¹	Метанол Метанол/Ar Метанол/вода 1-гексен/Ar	[46]
Берти-реактор			HZSM-5 Si/Al = 30, 80, 280		10 г	1.36 бар	300–470	3.5–19.5 г(кат) ч/моль (ДМЭ)	ДМЭ	[47, 48]
Стационарный слой			HZSM-5 HNaZSM-5_24 HNaZSM-5_30 HNaZSM-5_32		35–150 мг	1 атм $P_i = 5–30\%$	200–450	60 мл/мин-C ₂ H ₄ 120 мл/мин-C ₃ H ₆ 240 мл/мин-C ₄ H ₈	Этилен Пропилен Бутен-1	[60, 61]
Стационарный слой	3		HZSM-5 Si/Al = 45		2.5 мг	1 атм $P_i = 5–100$ мбар * $P_i = 3–200$ мбар	305–410	18–292 ч ⁻¹ 0.0042–0.044 ч ⁻¹ *	¹³ CH ₃ OH/He/ ¹² C ₃ H ₄ * ¹³ CH ₃ OH/He/ ¹² C ₃ H ₆ * ¹³ CH ₃ OH/He/ <i>n</i> - ¹² C ₄ H ₈	[62, 63*]
Стационарный слой/сталь	5		HZSM-5 Si/Al = 200	0.2–0.4	100 мг	1 атм $P_i = 10$ кПа	460	0.7–8.0 г(кат) ч/моль	Метанол/N ₂ /спирты C ₂ C ₇	[64]
Стационарный слой/кварц	6	260	HZSM-5 Si/Al = 90		1–5 мг	1 атм $P_{\text{MeOH}} = 10$ кПа	450 350–450*	0.04–0.35 г(кат) мин/моль (MeOH)	Метанол/N ₂ /пара- и метаксилолы, бензол, толуол, * Метанол/N ₂ /олефины C ₂ –C ₇	[65, 66*]
Стационарный слой			SAPO-34		1–500 мг	1.2 бар	450	0.002–0.25 ч	Метанол/He	[74]
Стационарный слой	7		SAPO-34	0.1–0.3		1 атм	350–475	0.025–0.35 г(кат) ч/г(MeOH)	Метанол/H ₂ O	[76]
Стационарный слой	6		SAPO-34		10–200 мг		450	15–30 мл/мин 0.003–0.2 ч	Этилен, пропилен, бутен-1, бутен-2/N ₂	[84]

мнению, наиболее вероятным механизмом образования олефинов из ДМЭ/метанола является оксоний-илидный механизм. В связи с чем рассмотрено восемь различных маршрутов, которые в качестве первой стадии предполагают:

1) взаимодействие метокси-частицы с основными центрами катализатора – 3 маршрута;

2) взаимодействие метокси-частицы и ДМЭ – 2 маршрута;

3) взаимодействие метокси-частицы и метанола в газовой фазе – 1 маршрут;

4) взаимодействие диметил-оксониевого иона и ДМЭ – 2 маршрута.

Сформулированы методы и подходы для решения задачи дискриминации указанных механизмов. При этом предполагалось, что образование высших олефинов C_4-C_8 , ароматических соединений и алканов протекает по карбений-ионному механизму, который включает стадии протонирования/депротонирования, изомеризации, метилирования/олигомеризации, β -элиминирования, Н-переноса.

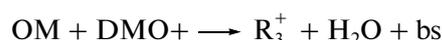
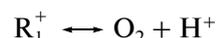
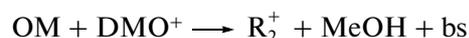
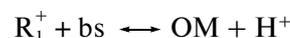
На втором этапе [37] для нахождения итогового механизма использованы методы компьютерного моделирования [39–42], поскольку получение первичных продуктов может быть описано бесконечным множеством элементарных стадий.

Численные значения констант скорости элементарных стадий найдены с использованием теории активных столкновений, предполагающей, что константа скорости элементарной стадии зависит от количества активных столкновений по уравнению $k' = n_e \tilde{k}$, где k' – константа скорости элементарной стадии, n_e – количество активных столкновений, \tilde{k} – константа скорости одного столкновения.

Для определения геометрии активированных комплексов в реакциях метилирования, олигомеризации и β -элиминирования авторами проведены полуэмпирические квантово-химические расчеты с использованием соотношения Эванса–Поляни.

С использованием методов математического моделирования результатов кинетического эксперимента проведена дискриминация возможных механизмов (маршрутов) образования низших олефинов, рассмотренных ранее [36], при этом использованы критерии Фишера и Стьюдента. Для описания скоростей элементарных стадий предложены степенные зависимости и выражения типа Хоугена–Уотсона. Определены скорости реакций по веществам, и для каждой элементарной стадии рассчитаны численные значения кинетических параметров и констант адсорбции. Для нахождения 33-х кинетических и адсорбционных констант использован массив из 222 экспериментальных данных. В результате для разработки кинетической модели принят механизм а",

предполагающий образование низших олефинов в результате взаимодействия метилоксониевого илида и диметилоксониевого иона. Разработанная модель лучше всех описывает S-образный вид зависимости выхода этилена от времени контакта.



Механизм а" [37].

Показано, что абсолютное значение бинарного коэффициента корреляции между результатами расчета на основе разработанной кинетической модели с использованием механизма а" и экспериментальными данными менее 0.3.

В соответствие с результатами расчета образование ДМЭ путем метилирования метанола через диметилоксониевый ион (DMO^+) протекает с высокой скоростью даже при низких температурах ($E_a = 6.65$ кДж/моль). При относительно низких температурах (до $485^\circ C$) температурный коэффициент скорости образования прекурсора этилена (R_2^+) из оксониевого илида, адсорбированного на поверхности метилоксониевого илида (ОМ), и диметилоксониевого иона (DMO^+) существенно выше температурного коэффициента скорости образования прекурсора пропилена (R_3^+) из этих же реагентов. Энергия активации образования указанных прекурсоров составляет 68.71 кДж/моль и 24.19 кДж/моль соответственно. Реакция образования метана протекает с низкой скоростью, энергия активации составляет 122 кДж/моль. Энтальпия протонирования для олефинов составляет: -9.13 кДж/моль для этилена, -77.3 кДж/моль для пропилена и -121.61 кДж/моль для олефинов O_8 .

В работе [38] проведено математическое моделирование изотермического реактора идеального вытеснения в квазигомогенном приближении и выполнена теоретическая оптимизация процесса. В качестве критерия оптимальности выбран выход пропилена.

В общем виде механизм образования продуктов реакции представлен схемой 3.

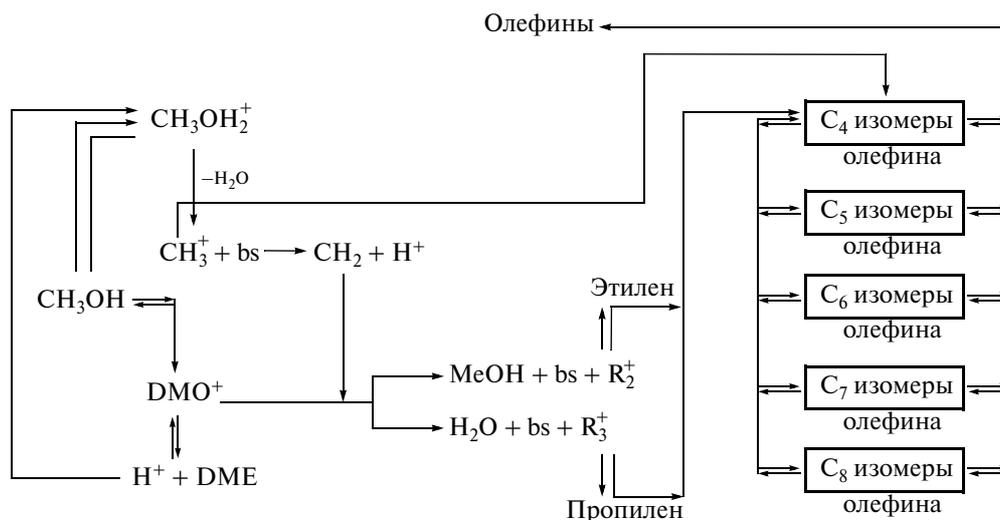


Схема 3. Механизм образования олефинов [38].

Исследованы зависимости выхода продуктов реакции и конверсии метанола от времени контакта. Показано, что оптимальными условиями для достижения максимального выхода пропилена в исследуемом интервале температур 380–480°C при давлении, близком к атмосферному (1.04 бар), является конверсия метанола не более 92% и выход ДМЭ – 2.0–3.0%. Отмечено, что при высокой конверсии метанола наблюдается высокий выход ароматических соединений и высших алканов.

В совместной работе норвежских и бельгийских исследователей [43] для моделирования кинетики МТО-процесса также использована микрокинетическая модель, основанная на теории единичного акта (SEMК – Single-Event MicroKi-

netic), при этом за основу авторами принят двухцикловый механизм образования олефинов [44], подробно рассмотренный в нашем предыдущем обзоре [26].

Согласно двухцикловому механизму (схема 4), образование олефинов протекает одновременно по двум параллельным маршрутам: метилбензольный цикл приводит к образованию преимущественно этилена, а алкеновый цикл – пропилена и высших алкенов. Низшие олефины участвуют в реакциях метилирования и алкилирования с образованием высших олефинов, которые затем подвергаются крекингу. Образование диметилового эфира протекает по оксоний-илидному механизму.

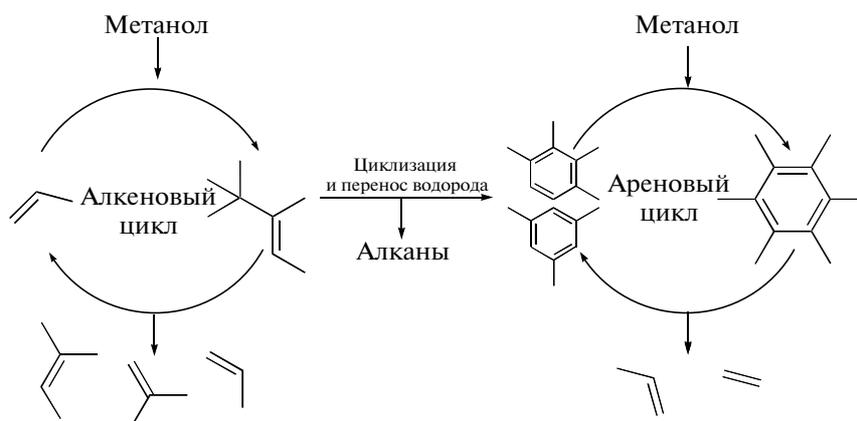


Схема 4. Двухцикловый механизм образования олефинов [44].

Условия проведения кинетического эксперимента представлены в табл. 1.

Предложенные авторами выражения для расчета скоростей реакций по ДМЭ и метану в соот-

ветствие с теорией элементарных стадий имеют вид:

$$R(\text{DME}) = \\ = k_F(\text{DMO}^+)C_{R_1^+}p_{\text{MeOH}} - k_C(\text{DMO}^+)C_{\text{DMO}^+} \\ R(\text{CH}_4) = k_F(\text{CH}_4)C_{R_1^+} + p_{\text{MeOH}},$$

где k_F , k_C – константы скорости реакции образования и расходования, p_{MeOH} – парциальное давление метанола, C – концентрация вещества, DMO^+ – диметилноксониевый ион, R_1^+ – метокси-частица.

Для ароматических частиц, например, для катиона триметилбензола (TMeB^+) согласно параллельному механизму авторами выведено следующее уравнение:

$$R(\text{TMeB}^+) = \\ = k_{\text{Me}}(\text{PX})C_{R_1^+}C_{\text{PX}} - k_{\text{Dem}}(\text{TMeB}^+)C_{\text{TMeB}^+} + \\ + k_{\text{Pr}}(\text{DMeMCHDE})C_{\text{DMeMCHDE}}C_{\text{H}^+} - \\ - k_{\text{De}}(\text{TMeB}^+)C_{\text{TMeB}^+},$$

где k_{Me} , k_{Dem} , k_{Pr} , k_{De} – константы скорости реакций метилирования, деметилирования, протонирования и депротонирования, TMeB^+ – катион 1,1,4-триметилбензола, PX – пара-ксилол, DMeMCHDE – 3,3-диметил-6-метил-1,4-циклогексадиен, C_{H^+} – концентрация брэнстедовских кислотных центров

Аналогичные выражения скорости представлены для других промежуточных частиц – 3,3-диметил-6-метил-1,4-циклогексадиена (DMeMCHDE), катиона 1,1-диметил-4-этилбензола (DMeEtB^+), катиона 1-изопропил-4,4-диметилбензола (PDMeB^+), 3,3-диметил-6-этилен-1,4-циклогексадиена (DMeEtCHDE), катиона 1,4-диметилбензола (PX^+), адсорбированной метокси-частицы (R_1^+). Кроме того, модель учитывает скорость образования этилена из ароматических углеводородов DMeEtB^+ , пропилена из PDMeB^+ и их расходование в реакциях метилирования и алкилирования по следующим уравнениям:

$$R(\text{O}_2) = k_{\text{Dealk}}(\text{DMeEtB}^+)C_{\text{DMeEtB}^+} - \\ - k_{\text{Alk}}(\text{O}_2, \text{PX}^+)p_{\text{O}_2}C_{\text{PX}^+} - r_{\text{Me}}(\text{O}_2 \text{ reactant}) - \\ - r_{\text{Alk}}(\text{O}_2 \text{ reactant}), \\ R(\text{O}_3) = k_{\text{Dealk}}(\text{PDMeB}^+)C_{\text{PDMeB}^+} - \\ - k_{\text{Alk}}(\text{O}_3, \text{PX}^+)p_{\text{O}_3}C_{\text{PX}^+} - r_{\text{Me}}(\text{O}_3 \text{ reactant}) + \\ + r_{\text{Cr}}(\text{O}_3 \text{ product}) - r_{\text{Alk}}(\text{O}_3 \text{ reactant}),$$

где k_{Alk} , k_{Dealk} – константы скорости реакции алкилирования и деалкилирования, r_{Alk} , r_{Me} , r_{Cr} –

скорость реакции алкилирования, метилирования, крекинга, C – концентрация вещества, $r_{\text{Alk}}(j) = k_{\text{Alk}}(i)C_{R_k^+}p_{\text{O}(j)}$, $r_{\text{Me}}(j) = k_{\text{Me}}(i)C_{R_1^+}p_{\text{O}(j)}$.

С целью уменьшения количества рассчитываемых параметров принято, что реакции крекинга высокомолекулярных олефинов являются обратными реакциям алкилирования, что, строго говоря, при рассматриваемых температурах реакции происходить не может.

Модель дополнена уравнениями материального баланса для ароматических интермедиатов механизма “hydrocarbon pool” C_{PX} и брэнстедовских кислотных центров катализатора C_{H^+} в приближении псевдостационарного состояния, при этом общая концентрация активных центров (8.3×10^{-2} моль(Н)/кг(кат)) рассчитана с учетом модуля цеолита $\text{Si}/\text{Al} = 200$. Расчет кинетических параметров проводился методом наименьших квадратов с использованием метода минимизации Розенброка и Левенберга–Марквардта в программе ODRPACK.

$$SSQ = \sum_{j=1}^{n_{\text{resp}}} \sum_{k=1}^{n_{\text{resp}}} \omega_{jk} \sum_{i=1}^{n_{\text{ob}}} (F_{ij} - \hat{F}_{ij})(F_{ik} - \hat{F}_{ik}) \xrightarrow{\beta} \\ \rightarrow \text{minimum},$$

SSQ – среднее квадратичное отклонение между экспериментальными и расчетными значениями, ω_{jk} – диагональные элементы ковариационной матрицы, F_{ij} – мольный поток j -го вещества, определенный в ходе i -го эксперимента, \hat{F}_{ik} – расчетное значение мольного потока k -ой частицы в i -ом эксперименте, β – вектор параметров, n_{resp} – количество веществ/частиц, n_{ob} – количество экспериментов.

Константа скорости реакции в предположении теории единичного акта реакции рассчитывается по уравнению:

$$\tilde{k} = \tilde{A} \exp \left[\frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) \right],$$

\tilde{k} – константа скорости активного соударения, \tilde{A} – предэкспоненциальный фактор активного соударения, E_a – энергия активации реакции, R – универсальная газовая постоянная, T – температура реакции, T_m – средняя температура.

$$\tilde{A}_j = \frac{k_B T}{h} \exp \left(\frac{\Delta S_j^{0, \ddagger}}{R} \right)$$

k_B – константа Больцмана, h – константа Планка, $\Delta\tilde{S}_j^{0,\neq}$ – изменение энтропии j -го компонента при активном соударении.

Предэкспоненциальный множитель и изменение энтропии для каждой элементарной стадии оценивались методом статистической термодинамики. Полученные численные значения для стадии образования диметилового эфира, рассчитанные по теории активных соударений, совпадают со значениями, полученными с помощью расчетов по теории функционала плотности авторами работы [45]. Энтальпия реакций присоединения протона и энергия активации каждой стадии рассчитаны путем решения обратной задачи химической кинетики на основе экспериментальных данных.

На основании результатов расчета авторы пришли к следующим выводам:

– образование этилена происходит только по метилбензольному циклу, в то время как в образовании пропилена вносит так же вклад и алкеновый цикл;

– для рассмотренных реакций метилирования ароматических соединений наибольшей энергией активации обладает реакция метилирования n -силола (101 кДж/моль), поскольку метилирование происходит внутри ароматического кольца, а не по экзоциклической связи, как в случае 3,3-диметил-6-метил-1,4-циклогексадиена и 3,3-диметил-6-этилен-1,4-циклогексадиена;

– для рассмотренных реакций депротонирования наибольшей энергией активации обладают реакции отрыва протона, находящегося в ароматическом кольце катионов 1,1,4-триметилбензола и 1,1-диметилбензола (156 кДж/моль), в отличие от 1,4-диметилбензола, когда реакция депротонирования протекает по боковой цепи;

– энергии активации образования карбениевых ионов уменьшаются в ряду первичный > вторичный > третичный и составляют 131, 92 и 54 кДж/моль соответственно, что связано с различной стабильностью соединений;

– значения энергии активации реакций алкилирования олефинами адсорбированных карбениевых ионов зависят от типа реагирующего и образующегося иона. Наибольшее значение энергии активации имеет реакция конверсии третичного иона с образованием вторичного – 167 кДж/моль, а наименьшее – конверсия вторичного с образованием третичного иона – 119 кДж/моль;

– энергия активации реакции образования метана составляет 121 кДж/моль, что хорошо согласуется с результатами работы [37];

– энтальпия протонирования олефинов в ряду C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 , C_5H_{10} , C_6H_{12} , C_7H_{14} увеличивается и составляет –11, –42, –53, –61, –67, –70 кДж/моль соответственно.

Кроме того, авторами обнаружена слабая зависимость выхода этилена от температуры.

С целью понимания вклада каждой элементарной стадии в образование продуктов на основе разработанной модели авторами проведен их анализ и по результатам исследования построена диаграмма, которая отражает количественную взаимосвязь между протекающими реакциями и продуктами реакции (рис. 2).

Так, например, если образование этилена происходит только по механизму “hydrocarbon pool”, то количество образующегося пропилена за счет параллельных реакций составляет лишь 22%, при этом основная часть пропилена 66% образуется в результате реакций метилирования и 12% в результате реакций β -разрыва связи гексенов и гептенов. В соответствии с данными, приведенными на рис. 2, 58% образованного этилена по реакции метилирования конвертируется в пропилен, а 42% в бутен, пентен, гексен и гептен по реакциям алкилирования. В образовании высших олефинов (пентенов, гексенов и гептенов) основную роль играют реакции алкилирования этилена и пропилена (57–73%) и метилирования соответствующих олефинов (27–42%). Следует отметить, что представленная модель с не очень высокой точностью описывает выход продуктов в области высоких времен контакта.

Несмотря на предпринятые попытки с помощью методов математического анализа и компьютерного моделирования разобраться в механизме и маршрутах образования олефинов и их дальнейших превращений феноменологический подход для описания кинетики в большинстве работ 2000–2010 гг. сохранился.

Так, в работе [46] изучена кинетика процесса в реакторе с псевдооживленным слоем модифицированного фосфором ZSM-5 катализатора. Кинетическая модель разработана в предположении параллельного механизма образования олефинов из ароматических соединений “hydrocarbon pool”, где в качестве промежуточного соединения выступает частица C_x^+ , которая представляет собой высший олефин, адсорбированный на катализаторе и присутствующий только в реакционном пространстве в псевдооживленном слое (схема 5).

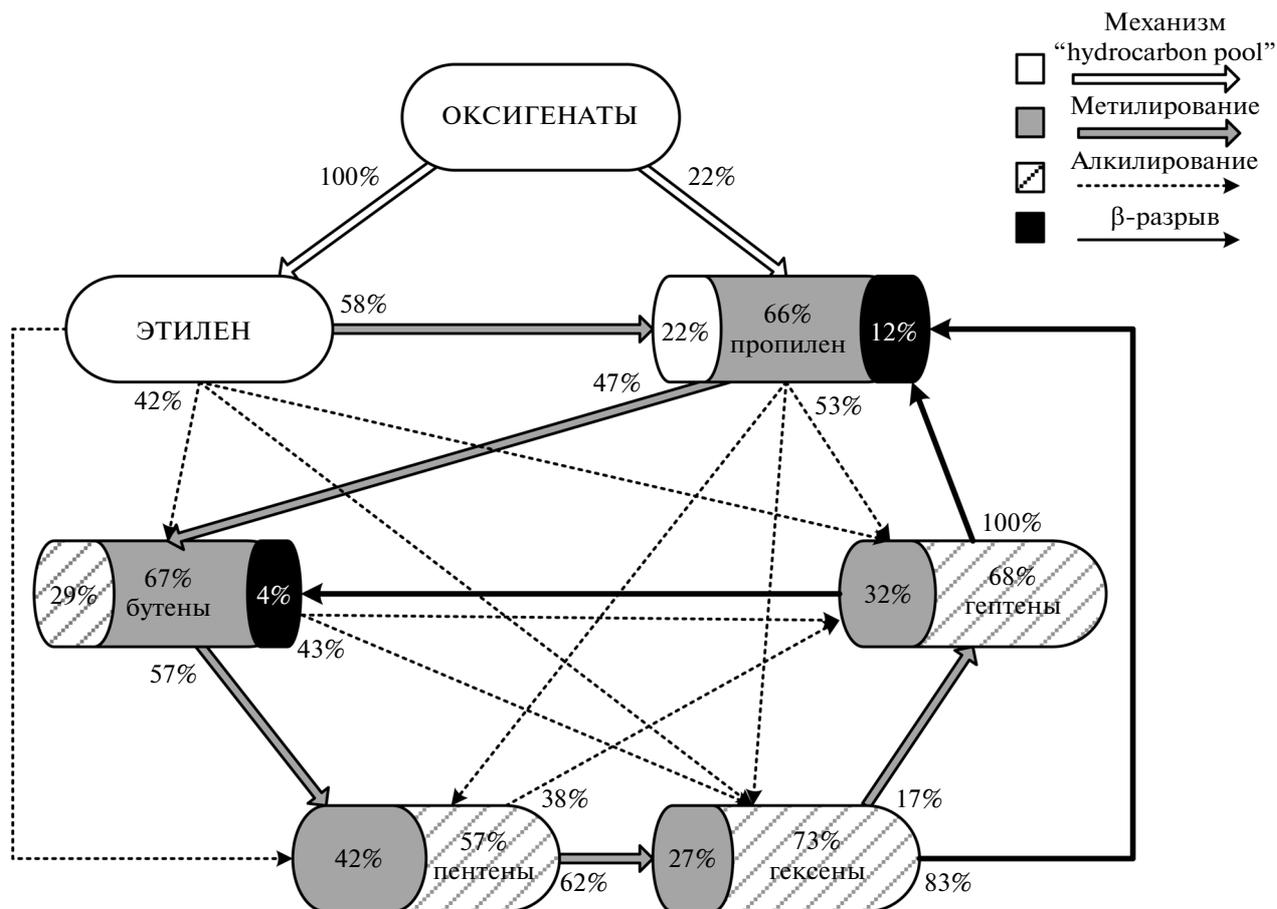
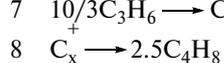
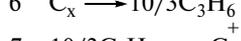
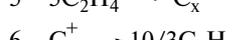
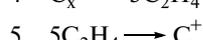
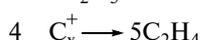
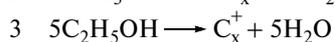
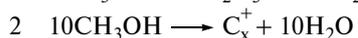
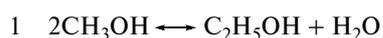


Рис. 2. Диаграмма взаимосвязи продуктов и типов реакций [43].

№ Реакция



№ Реакция

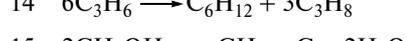
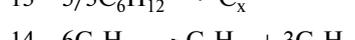
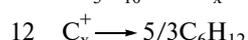


Схема 5. [46].

Скорости элементарных стадий описаны уравнениями первого порядка по концентрациям реагирующих компонентов, при этом влияние воды на скорость элементарных стадий учитывает коэффициент $Z = 1/(1 + K_W C_W)$, где K_W – константа адсорбции воды, $K_W = 3.6 \exp[12.1/R(1/T - 1/T_0)]$. Таким образом, с учетом коэффициента Z , для описания скоростей реакций предложены выражения типа Ленгмюра–Хиншельвуда. В ходе рас-

четов авторами было определено, что значение Z находится в интервале 0.8–1.0, что свидетельствует о незначительном влиянии воды на скорость реакции. Энергии активации реакций образования этилена, пропилена и бутилена составляют 20.2, 11.5 и 6.94 ккал/моль соответственно.

Методом математического моделирования исследовано влияние времени контакта на распределение углерода в продуктах и конверсию исходного сырья при различных температурах (450,

500, 550°C) с использованием двухфазной модели Ван Димтера. Показано, что предложенная модель достаточно точно описывает распределение углерода в продуктах, за исключением парафинов C_{6+} . Конверсия исходных реагентов (оксигенатов) описывается с низким коэффициентом корреляции.

Среди последних работ по исследованию кинетики реакции следует отметить работы A.S.Al-Dughauther и H.Lasa [47–49], в которых представлены результаты исследования реакции синтеза олефинов из ДМЭ на катализаторах HZSM-5 с различным соотношением SiO_2/Al_2O_3 30, 80, 280.

Для понимания механизма A.S.Al-Dughauther подробно изучил физико-химические свойства катализатора с использованием методов рентгеноструктурного анализа, термопрограммируемой десорбции аммиака, инфракрасной спектроскопии на основе преобразований Фурье и кинетику реакции в Берти-реакторе. В качестве продуктов реакции автором выделены низшие олефины C_2-C_4 , высшие олефины C_5-C_8 , алканы C_4-C_8 и ароматические соединения, представленные C_7-C_{12} метилбензолами. Образование метанола, алканов C_1-C_3 и бензола в ходе эксперимента практически не наблюдалось. Было показано, что с увеличением соотношения SiO_2/Al_2O_3 в цеолите от 30 до 280 (с уменьшением кислотности от 640 до 106 ммоль(NH_3)/г(HZSM-5)) стабильность катализатора во времени возрастает, что, согласно результатам исследования поверхности, обусловлено снижением выхода и, соответственно, содержания кокса. Вместе с тем, концентрация кокса на катализаторе линейно зависит от температуры процесса – при увеличении температуры с 330 до 450°C, содержание кокса увеличивается с 0.5 до 3.0 мас. %.

Суммарная селективность образования низших олефинов с увеличением кислотности ката-

лизатора снижается и при этом практически не зависит от температуры. Для ароматических соединений наблюдается антибатная зависимость от температуры, но влияние температуры более выражено, особенно в области высокой кислотности (330 и 640 ммоль(NH_3)/г(HZSM-5)), что соответствует $SiO_2/Al_2O_3 = 80$ и 30) – увеличение температуры на 120°C приводит к росту селективности образования ароматических соединений на 30–35 мас. %.

Полученные результаты зависимости образования кокса и ароматических соединений от температуры и кислотности свидетельствуют о том, что образование кокса обусловлено реакциями крекинга боковых цепей ароматических соединений и последующей их конденсации, которые протекают на кислотных центрах катализатора. Кислотность цеолита определяет так же его активность: чем выше кислотность, тем выше конверсия ДМЭ, однако, как было упомянуто ранее, при этом снижается стабильность.

Следует отметить, что влияние температуры на селективность образования индивидуальных углеводородов (этилена, пропилена, бутиленов) более выражено, чем на суммарную селективность для катализаторов с высоким модулем (SiO_2/Al_2O_3 более 80). Например, для HZSM-5 ($SiO_2/Al_2O_3 = 280$) в области низких температур в продуктах реакции преобладает этилен, выход которого резко снижается с ее увеличением. Зависимость выхода пропилена от температуры имеет максимум (рис. 3).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что для цеолита с высоким соотношением SiO_2/Al_2O_3 характерен значительный вклад реакции метилирования в образование олефинов. Общий вид зависимости селективности образования продуктов от конверсии ДМЭ представлен на рис. 4.

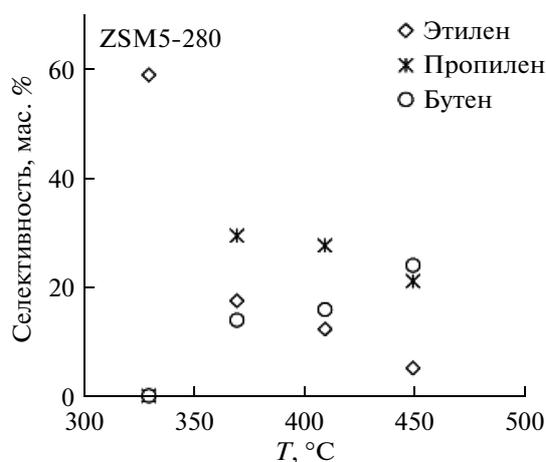


Рис. 3. Зависимость селективности образования этилена, пропилена и бутена от температуры для ZSM-5 ($SiO_2/Al_2O_3 = 280$).

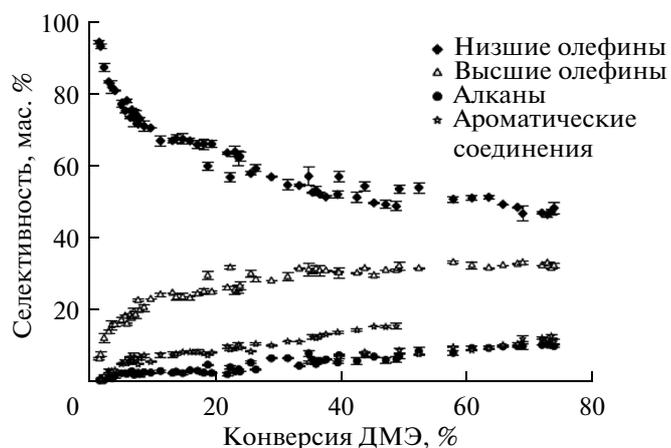


Рис. 4. Зависимость селективности образования продуктов реакции от конверсии ДМЭ для ZSM-5 ($SiO_2/Al_2O_3 = 280$).

На основании анализа аналогичных зависимостей для индивидуальных углеводородов авторы [47–49] сформулировали следующие принципы для разработки модели, основанной на механизме реакции:

– основной реакционной частицей является метокси-частица, адсорбированная на поверхности;

– образование метокси-частицы происходит в результате взаимодействия адсорбированного на

поверхности диметилксониевого иона с брэнстедовским кислотным центром;

– этилен является первичным продуктом;

– образование пропилена и высших олефинов происходит в результате протекания реакций метилирования;

– в образовании бензола участвует гексен;

– каждое ароматическое соединение участвует в реакциях присоединения метильных групп (см. схему 6).

№ Реакция

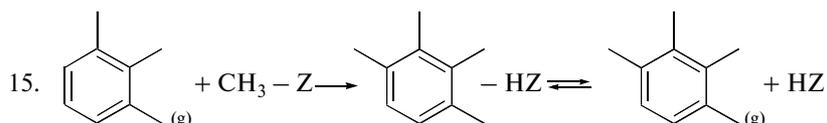
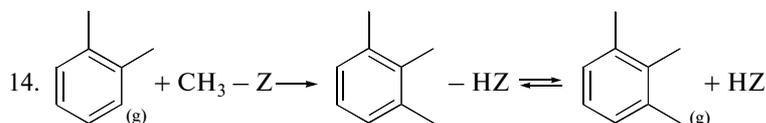
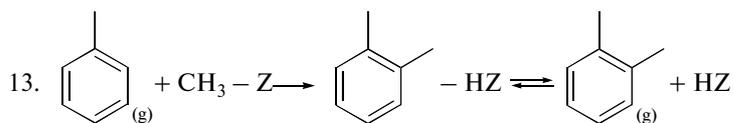
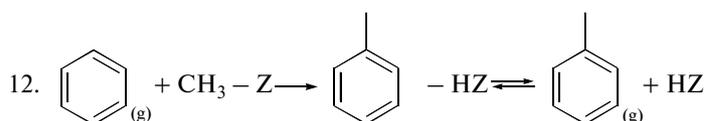
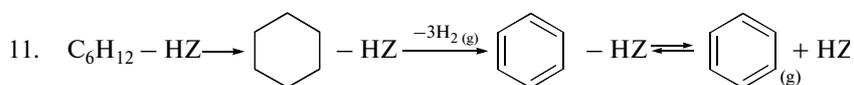
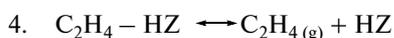
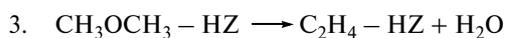
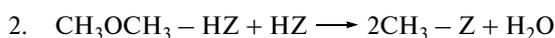
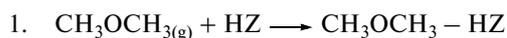


Схема 6. [47].

Описание кинетики реакции проведено на основе следующих приближений:

– скорости элементарных стадий описаны уравнениями первого порядка в приближении механиз-

ма Ленгмюра–Хиншельвуда и учитывают степень покрытия поверхности активными частицами;

– лимитирующей стадией является адсорбция компонентов;

– энергия активации не зависит от степени покрытия поверхности метокси-частицами. Реакции на поверхности описываются универсальным процессом с одинаковой адсорбционной вероятностью для всех активных центров. Взаимодействие между адсорбированными частицами не учитывается;

– влияние внешней диффузии отсутствует;

– влияние внутренней диффузии отсутствует, внутри пор цеолита реакция протекает в изотермических условиях;

– результаты экспериментов аппроксимированы моделью реактора идеального смешения. Влияние аксиальной и радиальной дисперсий незначительно;

– для ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 280$) не учитывается дезактивация катализатора в результате отложения кокса.

Вид полученных кинетических уравнений достаточно громоздкий и не может быть приведен в рамках данного обзора. Отметим только, что при составлении баланса активных центров A.S.Al Dughauther не учел активные центры, занятые метокси-частицей, и, строго говоря, полученные уравнения не могут быть признаны точными.

Поскольку с ростом соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолитном компоненте катализатора изменяется количество кислотных центров и их распределение по силе, то во многих работах рассмотрена зависимость кинетических параметров от кислотности катализатора.

Влияние кислотности цеолита. Экспериментальные исследования кинетики [50–59] показали, что зависимость активности катализатора от брэнстедовской кислотности цеолита носит линейный характер.

Обстоятельное изучение влияния кислотности ZSM-5 катализатора на механизм и скорость вторичных превращений низших олефинов проведено в работе исследователей [60] (см. табл. 1). Для определения возможных механизмов образования олефинов проведены опыты с подачей этилена, пропилена и бутена-1. Парциальное давление реагентов варьировалось в интервале от 5 до 30%. Кислотность активных центров и их распределение в цеолите определялась с использованием метода термопрограммируемой десорбции аммиака.

Предложенная кинетическая модель предполагает, что стадия адсорбции олефинов на кислотных центрах катализатора является обратимой и описывается уравнением:



где O_n – олефин с числом атомов углеводорода n : $2 \leq n \leq 8$, Z свободный активный центр на поверхности.

Константа равновесия стадии адсорбции для олефинов имеет вид:

$$K = K_n = \frac{[O_n Z]}{p(O_n) \times [Z]},$$

где $p(O_n)$ – парциальное давление олефина; $[Z]$ – концентрация свободных активных центров на поверхности; $[O_n Z]$ – концентрация олефинов, адсорбированных на поверхности.

В работе принято, что сумма парциальных давлений всех олефинов в любой момент времени приблизительно равна парциальному давлению олефинов на входе в реактор ($p_{O, \text{inlet}}$) [61]. Концентрация свободных активных центров на поверхности рассчитана в приближении изотермы Ленгмюра $[Z] = C_z / (1 + K p_{O, \text{inlet}})$, где C_z – концентрация активных центров на свежем катализаторе; K – равновесная константа адсорбции.

На основе результатов экспериментального изучения кинетики авторы выдвинули предположение, что первоначально низшие олефины вступают в реакции олигомеризации с образованием высших олефинов, которые далее подвергаются реакциям крекинга и ароматизации. Уравнения реакций, выражения для описания скорости и кинетических констант представлены в табл. 2.

С целью снижения количества неизвестных кинетических параметров авторами принято, что существует так называемый “компенсационный эффект”, когда предэкспоненциальный фактор $k_{X(n,m)}^0$ и наблюдаемая энергия активации $Ea_{X(n,m)}$ связаны соотношением:

$$k_{X(n,m)}^0 = \alpha_X \cdot \exp(\beta_X \cdot Ea_{X(n,m)}),$$

где X – индекс соответствующей реакции (O – олигомеризация, C – крекинг, A – ароматизация); α , β – эмпирические константы.

При моделировании принято во внимание:

1) влияние длины углеводородной цепочки на константу скорости реакции ароматизации;

2) неоднородность распределения кислотности активных центров на поверхности катализатора;

3) влияние длины углеводородной цепочки на энергию активации в реакциях олигомеризации, крекинга и ароматизации.

В ходе вывода уравнений для определения энергий активаций предполагалось, что длина цепочки адсорбированных олефинов не влияет на энергию активации реакции олигомеризации, и наиболее вероятны реакции симметричного разрыва цепей.

На основе квантово-химических расчетов и с использованием нелинейного регрессионного

Таблица 2

Уравнение реакции	Скорость реакции	Кинетическая константа
Реакции олигомеризации и крекинга		
$O_n Z + O_m \xrightleftharpoons[k_{C(n,m)}]{k_{O(n,m)}} O_{n+m} Z$ <p>$n, m \geq 2;$ $n, m \leq 8$ O_n, O_m – олефины</p>	$(-r_{n,m})_O = k'_{O(n,m)} p(O_m) p(O_n) - k'_{C(n,m)} p(O_{n+m})$ <p>подстрочный индекс O – реакции олигомеризации; C – реакции крекинга</p>	$k'_{O(n,m)/C(n,m)} = \frac{k_{O(n,m)/C(n,m)} \cdot K \cdot C_Z}{1 + K \cdot p_{O,inlet}}$ <p>константы $k_{O(n,m)}$ и $k_{C(n,m)}$ зависят от типа реагента и кислотности активного центра</p>
Реакции образования ароматических соединений и алканов		
$O_n Z + 3O_m \xrightarrow{k_{A(n,m)}} A_n Z + 3P_m$ <p>$n = 6, 7, 8;$ $2 \leq m \leq 8$ A_n, P_m – ароматические соединения и парафины соответственно</p>	$(-r_{n,m})_A = k'_{A(n,m)} p(O_n) p(O_m)$ <p>подстрочный индекс A – реакции ароматизации</p>	$k'_{A(n,m)} = \frac{k_{A(n,m)} \cdot K \cdot C_Z}{1 + K \cdot p_{O,inlet}}$

анализа по методу наименьших квадратов проведен расчет энергии активации различных углеводородов в реакциях олигомеризации, крекинга и ароматизации для активных центров различной силы кислотности. Показано, что в газовой фазе энергия активации олигомеризации составляет 103.5 кДж/моль, крекинга 126.1 кДж/моль, ароматизации 130.9 кДж/моль. Для слабых и сильных кислотных центров энергия олигомеризации адсорбированного олефина с этиленом и гексеном газовой фазы одинаковы и составляют 132 и 103 кДж/моль соответственно. Различия в энергиях активации реакций крекинга (бутена в этилен, октена в бутен, октена в гексен и этилен) для кислотных центров различной силы составляет около 30 кДж/моль – 125–195 кДж/моль для слабых центров и 90–164 кДж/моль для сильных. Такая же разница наблюдается и в значениях энергий активации реакций ароматизации октена и гексена – 130–150 кДж/моль для слабого центра, и 93–115 кДж/моль для сильного. Энергия адсорбции для олефинов на слабом кислотном центре составляет –171.1 кДж/моль, для сильного центра –231.7 кДж/моль.

Представленная Borges P. [60] модель включает 20 кинетических параметров и хорошо описывает активность катализатора и распределение продуктов реакции в исследованном диапазоне температур и давлений.

Влияние продуктов реакции. Исследованию влияния продуктов реакции на кинетику МТО-процесса посвящены работы [62–66].

В работе [62] с целью определения влияния этилена на превращения метанола в области низких конверсий углерода (до 10%) проведены эксперименты со смесью метанол ^{13}C и этилен ^{12}C .

Было установлено, что основным продуктом реакции является пропилен, селективность образования которого при малых временах контакта достигает 90 мас. %. В начальный момент времени пропилен состоит из двух атомов ^{12}C и одного атома ^{13}C . С увеличением времени контакта доля пропилена с мечеными атомами ^{13}C возрастает. Полученный результат свидетельствует о значительном вкладе реакций метилирования этилена метанолом в образование пропилена при низких конверсиях углерода. Вывод о протекании преимущественно реакции метилирования при низких временах контакта сделан также и в работе [65], где при проведении МТО-реакции с использованием смеси, содержащей 20% пентена и метанол, при временах контакта до 0.4 кг мин/моль (MeOH) наблюдали в продуктах резкий рост концентрации алифатических соединений C_{6+} .

Кроме того, Svelle S. с соавт. [62] показали отсутствие влияния концентрации метанола и этилена на изотопный состав пропилена и вместе с тем, установили влияние парциального давления только этилена на скорость его образования. Авторами выдвинуто предположение о нулевом порядке реакции метилирования по метанолу и первом порядке по этилену. Значение наблюдаемой энергии активации реакции метилирования этилена метанолом по расчетам авторов составляет 109 кДж/моль, а с учетом теплоты адсорбции этилена [67] ее истинное значение 135 кДж/моль.

Результаты исследования конверсии $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ в смеси с $^{12}\text{C}_3\text{H}_6/n$ - $^{12}\text{C}_4\text{H}_8$, представленные в работе [63], показали, что значительное влияние на состав продуктов реакции оказывает концентрация олефина в исходной смеси. С ее увеличением снижается скорость реакций метилирования, приводящих к образованию бутенов, и увеличивается

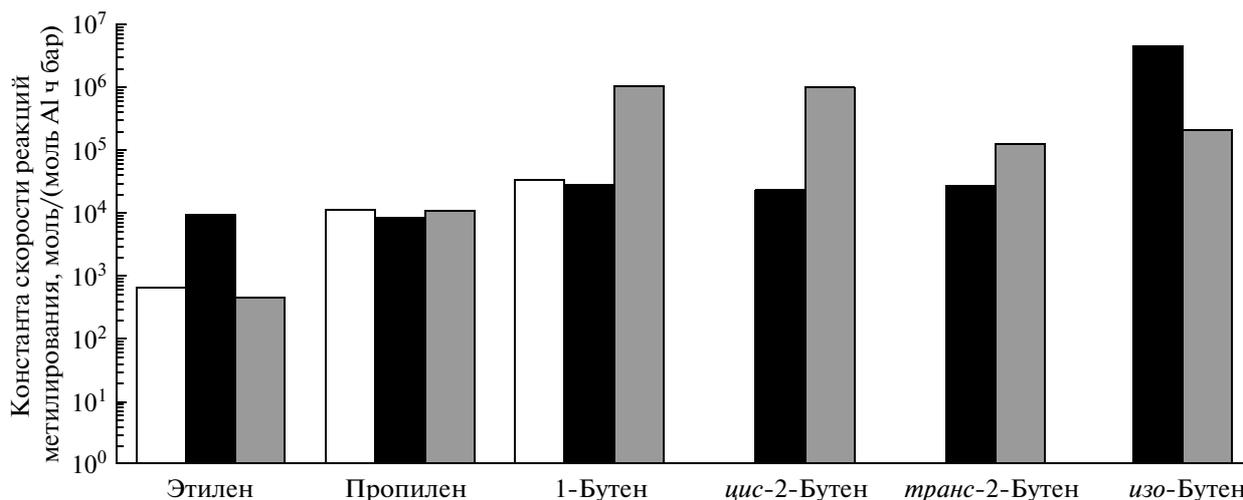


Рис. 5. Значения констант скорости реакций метилирования олефинов [70]. Белый – по данным Svelle S., черный – Hill I., серый – V. Van Speynbroek.

скорость взаимного превращения алкенов – димеризации и крекинга с образованием пентенов и пропилена.

Как и в случае предыдущей работы [62], для описания скорости реакции метилирования Svelle S. с соавт. принят первый порядок по олефинам и нулевой порядок по метанолу. Значение наблюдаемой энергии активации реакции пропилена составило 69 кДж/моль и 45 кДж/моль для бутена, а с учетом их теплоты адсорбции [68], истинные значения 110 и 90 кДж/моль, соответственно. Значения констант скорости реакций метилирования олефинов, представленные в работах Svelle S. [62, 63], Hill I., Bhan A. [23–25] и Van Speynbroek V. [69] хорошо согласуются между собой (см. рис. 5).

Следует отметить, что позже Sun X. с соавт. было показано, что при увеличении концентрации олефинов в смеси порядок по метанолу становится первым [65].

В работе [64] при использовании в качестве сырья индивидуальных олефинов C_2 – C_5 , наблюдалась линейная зависимость их конверсии от времени контакта, что, по мнению авторов, подтверждает нулевой порядок реакций их расходования, преимущественно в реакции олигомеризации. Наибольшая конверсия при заданном времени контакта наблюдалась для олефинов C_6 – C_7 , а, значит, для них скорость реакций крекинга значительно выше скорости реакций олигомеризации. Наблюдения авторов совпадают с результатами, полученными в [63], где при подаче на катализатор чистых реагентов (этилена, пропилена, *n*-бутена) было установлено, что реакционная активность компонентов в данном ряду увеличивается, и соотношение констант скоростей метилирования этилен/пропилен/бутен составляет 1/17/50.

Основными продуктам превращения этилена и пропилена являются *n*- и *изо*-бутены и гексены, а для бутенов – пентены и пропилен, которые образуются в реакциях крекинга олефинов C_6 и C_8 – димерами исходных реагентов. Полученные результаты согласуются так же с наблюдениями [63].

Было показано, что конверсия метанола для смесей “метанол + олефин” возрастает с увеличением количества атомов углерода в исходном алкене до 5, что говорит о высоких скоростях реакций метилирования. При переходе к высшим алкенам (C_6 , C_7) конверсия метанола снижается и близка к значениям, наблюдаемым для алкенов C_3 , C_4 . Результат обусловлен преобладанием реакций крекинга для высших олефинов, что подтверждается так же в работах [65, 66]. Кроме того, во всех случаях, кроме пентена, в отличие от [63], для зависимости конверсии метанола от времени контакта авторы [64] наблюдали S-образный характер, который является свидетельством наличия эффекта автокатализа: при увеличении времени контакта происходит образование высших олефинов, которые вступают в реакции метилирования с более высокой скоростью.

Интересными в данной области представляются так же работы, выполненные в Технологическом Университете г. Мюнхен [65, 66], в которых изучены реакции метилирования метанолом ароматических соединений – пара-ксилола, мета-ксилола, бензола, толуола. На основании анализа вида зависимости концентрации этилена и ароматических соединений от времени контакта, а также результатов опытов при совместной подаче пара-ксилола и метанола (1/25, 1/50 по объему) авторы показали, что образование алифатических соединений C_{6+} происходит непосредственно из

этилена, что соответствует протеканию реакции по механизму двойного цикла. Образование метана обусловлено реакциями деметилирования ароматических соединений.

В целом анализ литературных данных показывает, что для моделирования кинетики МТО-реакции на цеолитных катализаторах типа ZSM-5 используются различные подходы и методы, включая феноменологический подход, квантово-химические расчеты, адсорбционно-десорбционные модели и можно отметить ряд общих закономерностей. Результаты последних кинетических исследований показали, что из рассмотренных механизмов реакции на катализаторе ZSM-5 наиболее вероятным является двухцикловый механизм образования олефинов: пропилен образуется в результате протекания реакций метилирования этилена и крекинга углеводородов C_{5+} , а предшественниками для образования этилена являются преимущественно алкилароматические соединения.

Кроме того, в ряде случаев экспериментально доказано, что зависимость активности катализатора от кислотности цеолита по Бренстеду носит линейный характер, что, в свою очередь, не противоречит принятому предположению об оксоний-илидном механизме образования первичной C—C-связи.

Рассчитанная с использованием различных методов и моделей энергия активации реакции синтеза олефинов из метанола/ДМЭ составляет около 25.0 ккал/моль, что указывает на большую вероятность протекания этой реакции на цеолитных катализаторах типа ZSM-5 в кинетической области.

2. Кинетические модели для цеолитных катализаторов типа SAPO-34

Катализаторы получения низших олефинов из метанола на основе молекулярных сит типа SAPO были синтезированы в 1984 г. [71]. В конце 1990-х годов совместно компаниями UOP и Norsk Hydro уже была разработана промышленная технология осуществления МТО-процесса с его использованием.

Катализатор SAPO-34 относится к кремний-алюмофосфатным молекулярным ситам с узкими порами диаметром 3.8 Å, проявляет высокую активность в МТО-процессе и позволяет достигать высокой селективности по низшим олефинам, преимущественно этилену, наряду с которым в качестве продуктов реакции авторы так же отмечают ДМЭ, метан, пропилен, пропан, углеводороды C_4 – C_6 .

Специфика структуры катализатора типа SAPO-34 обуславливает их более быструю дезактивацию по сравнению с катализаторами ZSM-5, что накладывает дополнительные требования к

методике проведения экспериментов и обуславливает направления исследований — изучение активности и селективности при различном содержании кокса.

Отличительной особенностью катализаторов типа SAPO является также наличие индукционного периода, экспериментальное наблюдение которого находится в хорошем согласии, как с автокаталитической природой МТО-реакции, так и с параллельным маршрутом образования олефинов [72, 73].

Кинетика реакции. В работе [74] кинетические исследования проведены в импульсном режиме в реакторе со стационарным слоем. Показано, что свежий катализатор обладает достаточно высокой активностью — константа скорости реакции в предположении первого порядка скорости расходования кислорода составляет 250 $\text{nm}^3/\text{m}^3(\text{кат}) \cdot \text{ч}$. Увеличение содержания кокса на поверхности увеличивает селективность образования этилена и снижает конверсию метанола. Для достижения соотношения этилен/пропилен > 1 , оптимальное содержание кокса составляет не менее 5.0–8.0 мас. %. К аналогичным выводам пришли и авторы работы [75].

Предложенная кинетическая модель основана на системе стехиометрических уравнений, которая включает 12 реакций (схема 7). Выражения для описания скоростей реакций описаны уравнениями первого порядка по реагирующим веществам, при этом реакции получения этилена из пропилена и углеводородов C_4 (№ 8 и 12) рассматриваются как реакции взаимодействия с метанолом.



Схема 7. [74].

Результаты математического моделирования процесса для изотермического реактора идеального вытеснения показали, что влияние содержания кокса на скорость протекания реакции лучше всего описывает экспоненциальная зависимость:

$$k_j(C) = k_{j0} \exp(-\alpha_j C),$$

где k_{j0} — константа скорости j -ой реакции для свежего катализатора; C — массовое содержание кокса на катализаторе; α — эмпирическая константа дезактивации.

В работе [76] рассмотрены две схемы реакций, описывающих МТО-процесс на SAPO-34 катализаторе, для каждой из которых предложены выражения для описания скоростей реакций и на основе результатов экспериментальных исследований рассчитаны численные значения кинетических параметров.



Схема 8. [76].



Схема 9. [76].

В случае первой модели (схема 8) скорости реакции описаны выражениями типа Ленгмюра-Хиншельвуда, учитывающими влияние концентрации воды на скорость реакции образования индивидуальных олефинов, в то время как для второй модели (схема 9) рассмотрены степенные зависимости. Следует отметить, что значения кинетических параметров для реакций образования олефинов C_2-C_4 в случае разных моделей практически совпадают. Так, например, энергия активации реакции образования этилена для первой модели составляет 2.6–2.8 ккал/моль, а пропилена – 2.1–2.5 ккал/моль. Для второй модели энергия активации образования олефинов C_2, C_3 составляет 2.7–3.0 и 2.1–2.4 ккал/моль соответственно. Возможно, это обусловлено протеканием реакции во внешнедиффузионной области по отношению к кристаллитам цеолита. Авторами показано незначительное различие двух моделей, и для разработки аппаратного оформления предложена упрощенная версия.

В работе [77] при разработке модели реакции на SAPO-34 катализаторе для описания скоростей отдельных стадий использованы уравнения Хоугена-Уотсона, при этом принят оксоний-илидный механизм для образования ДМЭ, этилена, пропилена, метан-формальдегидный механизм – для метана и “hydrocarbon pool”-механизм – для бутенов. При расчете кинетических параметров использован мас-

сив экспериментальных данных [78], и квантово-химический подход [79].

Как и в работе [43], модель дополнена уравнениями материального баланса для активных центров катализатора как основных льюисовских, так и кислотных брэнстедовских. Расчеты показали, что наибольшим значением энергии активации обладает стадия образования метана, которая составляет 47.6 кДж/моль, для стадии образования ДМО-иона она составляет 5.7 кДж/моль, и карбокатиона этилена – 16.3 кДж/моль. Энергии активации стадий образования карбокатиона пропилена и бутена имеют отрицательные значения –6.5 кДж/моль и –3.5 кДж/моль соответственно.

Влияние продуктов реакции. Результаты экспериментальных исследований, приведенных в работах [73, 80–82], показывают, что на катализаторах типа SAPO благодаря узким порам с высокой селективностью протекают реакции превращения низших олефинов (этилена, бутиленов) в пропилен, что позволяет использовать их в качестве исходного сырья или в качестве добавок к метанолу с целью увеличения выхода пропилена.

Систематическое исследование данного вопроса с целью определения практических способов увеличения выхода пропилена проведено в работе [83]. Исследовано влияние типа исходного сырья (этилена, пропилена, бутена-1, 2) и времени контакта на распределение углерода в продуктах реакции. Проведены термодинамические расчеты для определения равновесного состава контактного газа. Показано, что результаты расчета совпадают с экспериментальными наблюдениями.

При определении состава смеси на выходе из реактора предполагалось, что в контактном газе отсутствуют углеводороды, молекулы которых больше размера пор катализатора. Расчет равновесного состава проводился в приближении принципа минимизации свободной энергии системы, при этом олефиновые углеводороды рассматривались как идеальные газы:

$$\min G = \sum_{i=1}^m n_i \left(\frac{G_{M_i}^0}{RT} + \ln \frac{p_i}{p_0} + \ln \frac{n_i}{\sum n_i} \right),$$

где n_i – количество молей i -го вещества; p_i – общее давление в системе; p_0 – давление в стандартных условиях, 1.0 атм.; G – энергия Гиббса; M_i – молекулярная масса i -го вещества; граничные условия: $\sum n_i M_i = \text{const}$, $n_i > 0$.

На основе термодинамических расчетов показано, что особенности структуры SAPO-34 влияют на состав образующихся алкенов. В частности, вероятность образования изобутена минимальна, а низкое парциальное давление этилена благоприятно сказывается на выходе пропилена.

Таблица 3. Кинетическая модель [83]. C_X^+ — набор карбений-ионов: C_5^+ , C_6^+ , C_7^+ , C_8^+ и т.д.

№	Реакция	Скорость реакции	Константы скорости, $\times 10^3$
1.	$C_2H_4 \rightarrow C_X^+$	$r_1 = k_1 C_{C_2H_4}^2 + k_2 C_{C_2H_4} (C_{C_3H_6} + C_{C_4H_8})$	$k_1 = 0.21 \text{ м}^6/(\text{кг с моль});$ $k_2 = 0.81 \text{ м}^6/(\text{кг смоль})$
2.	$C_3H_6 \rightarrow C_X^+$	$r_2 = k_3 C_{C_3H_6}^2 + k_4 C_{C_3H_6} C_{C_4H_8}$	$k_3 = 3.1 \text{ м}^6/(\text{кг с моль});$ $k_4 = 2.3 \text{ м}^6/(\text{кг смоль})$
3.	$C_4H_8 \rightarrow C_X^+$	$r_3 = k_5 C_{C_4H_8}$	$k_5 = 33 \text{ м}^3/(\text{кг с})$
4.	$C_5H_{10} \rightarrow C_X^+$	$r_4 = k_6 C_{C_5H_{10}}$	$k_6 = 8.6 \text{ м}^3/(\text{кг с})$
5.	$C_X^+ \rightarrow C_2H_4$	$r_5 = k_7 [C_X^+]$	$k_7 = 2.8 \text{ м}^3/(\text{кг с})$
6.	$C_X^+ \rightarrow C_3H_6$	$r_6 = k_8 [C_X^+]$	$k_8 = 32 \text{ м}^3/(\text{кг с})$
7.	$C_X^+ \rightarrow C_4H_8$	$r_7 = k_9 [C_X^+]$	$k_9 = 21 \text{ м}^3/(\text{кг с})$
8.	$C_X^+ \rightarrow C_5H_{10}$	$r_8 = k_{10} [C_X^+]$	$k_{10} = 4.9 \text{ м}^3/(\text{кг с})$
9.	$C_X^+ \rightarrow CH_4$	$r_9 = k_{11} [C_X^+]$	$k_{11} = 0.042 \text{ м}^3/(\text{кг с})$
10.	$C_2H_4 \rightarrow C_2H_6$	$r_{10} = k_{12} C_{C_2H_4} C_{C_2H_6}$	$k_{12} = 0.0075 \text{ м}^6/(\text{кг смоль})$
11.	$C_3H_6 \rightarrow C_3H_8$	$r_{11} = k_{13} C_{C_3H_6} C_{C_3H_8}$	$k_{13} = 0.27 \text{ м}^6/(\text{кг смоль})$
12.	$C_4H_8 \rightarrow C_4H_{10}$	$r_{12} = k_{14} C_{C_4H_8} C_{C_4H_{10}}$	$k_{14} = 0.079 \text{ м}^6/(\text{кг смоль})$

Кинетическая модель, описывающая возможные реакции взаимодействия между олефинами, предполагает параллельный механизм образования олефинов “hydrocarbon pool” и включает в себя 12 уравнений реакций и выражений для описания их скоростей (табл. 3).

Концентрация соответствующего карбений-иона $[C_X^+]$ рассчитывается по уравнению:

$$[C_X^+] = \frac{\sum_{j=1}^4 (r_j M_j)}{\sum_{i=7}^{11} (k_i M_{C_X})}$$

Результаты моделирования реактора идеального вытеснения показали, что зависимость выхода пропилена от времени контакта при разной концентрации этилена в исходном газе носит экстремальный характер с ярко выраженным максимумом (28–37 мас. % при $1/WHSV = 0.1-7.0$). Скорость превращения алкенов в реакциях димеризации и крекинга уменьшается в ряду: бутилен > пропилен \gg этилен. В системе протекают реакции переноса водорода, которые приводят к образованию алканов, при этом активность индивидуальных олефиновых углеводородов в реакции переноса водорода изменяется в ряду: пропилен \gg бутилен > этилен. Обобщая результаты исследования, авторы [83] пришли к выводу, что выход пропилена может быть увеличен за счет снижения скорости реакции переноса водорода.

Таким образом, анализ работ по изучению кинетики МТО-реакции на катализаторах типа SAPO-34

показывает, что свежий катализатор обладает высокой активностью — около $250 \text{ нм}^3/\text{м}^3(\text{кат}) \text{ ч}$. Наиболее вероятно, что образование олефинов из метанола протекает по параллельному механизму “hydrocarbon pool”. Образование насыщенных углеводородов происходит в результате последующих превращений олефинов и реакции переноса гидрид иона. Для цеолитных катализаторов типа SAPO-34 характерна быстрая дезактивация образующимися в реакции продуктами уплотнения (коксом). Из экспериментальных данных следует, что кокс образуется преимущественно в порах катализатора, и, следовательно, в селективности образования продуктов большую роль играет диффузия ДМЭ внутри пор.

Оптимальное содержание кокса на катализаторе для достижения максимальной селективности по этилену по результатам исследований разных авторов составляет от 5.0 до 8.0 мас. %. Энергия активации реакций образования этилена и пропилена, по оценкам разных авторов составляет от 2.0 до 10.0 ккал/моль и по численному значению соответствует диффузионной области протекания реакции.

Наряду с рассмотренными катализаторами типа ZSM-5 и SAPO-34, внимание исследователей для проведения МТО-реакции привлекают и другие цеолиты и кремнийалюмофосфаты, например, ZSM-22 [84, 85], ZSM-23 [86], SAPO-11 [87, 88], SAPO-18 [35], SAPO-44, SAPO-47, SAPO-56 [89]. Однако анализ литературных данных показывает,

что пока не отмечено каких-либо принципиальных особенностей в наблюдаемых кинетических закономерностях, и эти типы цеолитов не демонстрируют преимуществ по совокупности свойств, необходимых для приоритетного промышленного использования.

Таким образом, в настоящем обзоре представлены результаты экспериментальных исследований кинетики МТО-реакции, обработки экспериментальных данных и подходы к разработке моделей. Все они, как отмечено в эпиграфе, ошибочны в целом с точки зрения отсутствия возможности точно описать все аспекты кинетики реакции при различных условиях ее реализации и для разных катализаторов. Это связано как с погрешностью приборов и методов анализа продуктов реакции, так и с принятыми приближениями при математическом описании полученных данных. Но все модели применимы, и выбор типа модели определяется назначением использования. Для понимания микромира реакции интересны модели на основе детального механизма. Однако в таких моделях наложение дополнительных условий тепло- и массообмена, аэро- и гидродинамики приведет не только к значительному усложнению, но и к потере понимания взаимосвязи между параметрами. Поэтому с практической стороны, для моделирования промышленного реактора и разработки технологического оформления наиболее приемлемы феноменологические модели, которые отражают только значимые свойства системы. Накопленный к настоящему моменту экспериментальный и расчетный материал для различных катализаторов, сформировавшиеся представления о механизме и кинетике МТО-процесса позволяют с достаточной достоверностью осуществить моделирование реактора при масштабном переходе.

“Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы” по Соглашению с Министерством образования и науки Российской Федерации (уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI60714X0025).”

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rep T.* // Energy. 2008. V. 33. P. 817.
2. *Рыбкин В.И.* // 1-ый международный газохимический форум IGCF 2009. Ханты-Мансийск. 2009.
3. *Zwiefelhofer U., Liebner W.* // Gastech-2008. Bangkok. 2008.
4. *Hu H., Cao F., Ying W., Sun Q., Fang D.* // Chem. Engineering J. 2010. V. 160. P. 770.
5. *Hu H., Ying W., Fang D.* // J. Natural Gas Chemistry. 2010. V. 19. P. 409.
6. *Chen D., Rebo H.P., Moljord K., Holmen A.* // Chem. Engineering Sci. 1996. V. 51. P. 2687.
7. *Chen D., Rebo H.P., Moljord K., Holmen A.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1997. V. 36. P. 3473.
8. *Chen D., Rebo H.P., Moljord K., Holmen A.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1999. V. 38. P. 4241.
9. *Chen D., Rebo H.P., Gronvold A., Moljord K., Holmen A.* // Microporous and Mesoporous Materials. 2000. V. 35–36. P. 121.
10. *Chen D., Gronvold A., Moljord K., Holmen A.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2007. V. 46. P. 4116.
11. *Chen D., Moljord K., Holmen A.* // Microporous and Mesoporous Materials. 2012. V. 164. P. 239.
12. *Dewaele O., Geers V.L., Froment G.F., Marin G.B.* // Chem. Engineering Sci. 1999. V. 54. P. 4385.
13. *Marin G., Yablonsky G.S.* Kinetics of chemical reactions. Wiley-VCH. 2010. 446 p.
14. *Колесниченко Н.В., Яшина О.В., Маркова Н.А., Бирюкова Е.Н., Горяинова Т.И., Кулумбегов Р.В., Хаджиев С.Н., Китаев Л.Е., Ющенко В.В.* // Нефтехимия. 2009. Т. 49. № 1. P. 45. [Petrol. Chem. 2009. V. 49. № 1. P. 42.]
15. *Бирюкова Е.Н., Горяинова Т.И., Кулумбегов Р.В., Колесниченко Н.В., Хаджиев С.Н.* // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 1. P. 50. [Petrol. Chem. 2011. V. 51. № 1. P. 49.]
16. *Горяинова Т.И., Бирюкова Е.Н., Колесниченко Н.В., Хаджиев С.Н.* // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 3. P. 181. [Petrol. Chem. 2011. V. 51. № 3. P. 169.]
17. *Колесниченко Н.В., Горяинова Т.И., Бирюкова Е.Н., Яшина О.В., Хаджиев С.Н.* // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 1. P. 56. [Petrol. Chem. 2011. V. 51. № 1. P. 55.]
18. *Sardesai A., Lee S.* // ACS Div. Fuel Chem. 1998. V. 43. P. 722.
19. *Sardesai A., Tartamella T., Lee S.* // Petrol. Sci. Technol. 1999. V. 17. P. 273.
20. *Sardesai A., Lee S.* // Energy Sources. 2005. V. 27. P. 489.
21. *Zhao T.S., Takemoto T., Yoneyama Y., Tsubaki N.* // Chem. Letters. 2005. V. 34. P. 970.
22. *Zhao T.S., Takemoto T., Tsubaki N.* // Catalysis Commun. 2006. V. 7. P. 647.
23. *Hill I.M., Ng Y.S., Bhan A.* // ACS Catal. 2012. V. 2. P. 1742.
24. *Hill I.M., Hashimi S.A., Bhan A.* // J. of Catalysis. 2012. V. 285. P. 115.
25. *Hill I.M., Hashimi S.A., Bhan A.* // J. of Catalysis. 2012. V. 291. P. 155.
26. *Хаджиев С.Н., Магомедова М.В., Пересыткина Е.Г.* // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 4. P. 243. [Petrol. Chem. V. 54. № 4. P. 245.]
27. *Chang C.D., Kuo J.C.W., Lang W.H., Jacob S.M., Wise J.J., Silvestri A.J.* // Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1978. V. 17. № 3. P. 255.
28. *Keil F.J.* // Microporous and Mesoporous Materials. 1999. V. 29. P. 49.
29. *Chen N.Y., Reagan W.J.* // J. of Catalysis. 1979. V. 59. P. 123.
30. *Chang C.D.* // Chemical Engineering Science. 1980. V. 35. P. 619.
31. *Schipper P.H., Krambeck F.J.* // Chem. Engin. Sci. 1986. V. 41. P. 1013.
32. *Doelle H.-J., Heering J., Riekert L.* // J. of Catalysis. 1981. V. 71. P. 27.
33. *Aguayo A.T., Mier D., Gayubo A.G., Gamero M., Bilbao J.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2010. V. 49. P. 12371.
34. *Mier D., Aguayo A.T., Atutxa A., Gayubo A.G., Bilbao J.* // Int. J. Chem. Reactor Engin. 2007. V. 5. P. 1.

35. Mier D., Aguayo A.T., Gayubo A.G., Olazar M., Bilbao J. // *Appl. Catalysis A: General*. 2010. V. 383. P. 202.
36. Park T.Y., Froment G.F. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001. V. 40. P. 4172.
37. Park T.Y., Froment G.F. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001. V. 40. P. 4187.
38. Park T.Y., Froment G.F. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004. V. 43. P. 682.
39. Clymans P.J., Froment G.F. // *Comput. Chem. Eng.* 1984. V. 8. P. 137.
40. Baltanas M.A., Raemdonck K.K., Froment G.F., Mohedas S.R. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1989. V. 28. P. 899.
41. Feng W., Vynckier E., Froment G.F. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1993. V. 32. P. 2997.
42. Svoboda G.D., Vynckier E., Debrabandere B., Froment G.F. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995. V. 34. P. 3793.
43. Kumar P., Thybaut J.W., Svelle S., Olsbye U., Marin G.B. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. V. 52. P. 1491.
44. Erichsen M.W., Svelle S., Olsbye U. // *J. of Catalysis*. 2013. V. 298. P. 94.
45. Lesthaeghe D., Speybroeck V.V., Marin G.B., Waroquier M. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007. V. 46. P. 8832.
46. Kaarsholm M., Rafiq B., Joensen F., Cenni R., Chaouki J., Patience G.S. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010. V. 49. P. 29.
47. Al-Dughaiter A.S. Conversion of Dimethyl-Ether to Olefins Over HZSM-5: Reactivity and Kinetic Modeling. PhD dissertation. The University of Western Ontario. 2014. 208 p.
48. Al-Dughaiter A.S., Lasa H. // *Fuel*. 2014. V. 138. P. 52.
49. Al-Dughaiter A.S., Lasa H. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. V. 53. P. 15303.
50. Mole T., Whiteside J.A. // *J. of Catalysis*. 1981. V. 75. P. 284.
51. Farcacsiu D. // *J. of Catalysis*. 1983. V. 82. P. 252.
52. Mole T. // *J. of Catalysis*. 1983. V. 84. P. 423.
53. Sayed M.B., Cooney R.P. // *Aust. J. Chem.* 1982. V. 35. P. 2483.
54. Sayed M.B., Kydd R.A., Cooney R.P. // *J. of Catalysis*. 1984. V. 88. P. 137.
55. Sayed M.B. // *J.C.S. Faraday Trans. I*. 1987. V. 83. P. 1771.
56. Aguayo A.T., Gayubo A.G., Atutxa A., Olazar M., Bilbao J. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002. V. 41. P. 4216.
57. Mei C., Wen P., Liu Z., Liu H., Wang Y., Yang W., Xie Z., Hua W., Gao Z. // *J. of Catalysis*. 2008. V. 258. P. 243.
58. Wei R., Li C., Yang C., Shan H. // *J. of Natural Gas Chemistry*. 2011. V. 20. P. 261.
59. Cong T., Zhang X., Bai T., Zhang Q., Tao L., Qi M., Duan C., Zhang L. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012. V. 51. P. 13589.
60. Oliveira P., Borges P., Pinto R.R., Lemos M.A.N.D.A., Lemos F., Vadrine J.C., Ribeiro F.R. // *Appl. Catalysis A: General*. 2010. V. 384. P. 177.
61. Borges P., Pinto R.R., Lemos M.A.N.D.A., Lemos F., Vadrine J.C., Derouane E.G., Ribeiro F.R. // *Appl. Catalysis A: General*. 2007. V. 324. P. 20.
62. Svelle S., Ronning P.O., Kolboe S. // *J. of Catalysis*. 2004. V. 224. P. 115.
63. Svelle S., Ronning P.O., Olsbye U., Kolboe S. // *J. of Catalysis*. 2005. V. 234. P. 385.
64. Wu W., Guo W., Xiao W., Luo M. // *Chem. Engin. Science*. 2011. V. 66. P. 4722.
65. Sun X., Mueller S., Shi H., Haller G.L., Sanches-Sanches M., Veen A.C., Lercher J.A. // *J. of Catalysis*. 2014. V. 314. P. 21.
66. Sun X., Mueller S., Liu Y., Shi H., Haller G.L., Sanches-Sanches M., Veen A.C., Lercher J.A. // *J. of Catalysis*. 2014. V. 317. P. 185.
67. Choudhary V.R., Mayadevi S. // *Zeolites*. 1996. V. 17. P. 501.
68. Pascual P., Ungerer P., Tavitian B., Boutin A. // *J. Phys. Chem. B*. 2004. V. 108. P. 393.
69. Speybroeck V.V., Mynsbrugge J.V., Vandichel M., Hemelsoet K., Lesthaeghe D., Ghysels A., Marin G.B., Waroquier M. // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. P. 888.
70. Ilias S., Bhan A. // *ACS Catal.* 2013. V. 3. P. 18.
71. Lok B.M., Messina C.A., Patton R.L., Gajek R.T., Cannan T.R., Flanigen E.M. // *J. Am. Chem. Soc.* 1984. V. 106. P. 6092.
72. Chen D., Rebo H.P., Moljord K., Holmen A. // *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1997. V. 111. P. 159.
73. Dahl I.M., Kolboe S. // *J. of Catalysis*. 1994. V. 149. P. 458.
74. Rene Bos A.N., Tromp P.J.J. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995. V. 34. P. 3808.
75. Soundararajan S., Dalai A.K., Berruti F. // *Fuel*. 2001. V. 80. P. 1187.
76. Gayubo A.G., Aguayo A.T., Campo A.E.S., Tarrío A.M., Bilbao J. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000. V. 39. P. 292.
77. Sedighi M., Bahrami H., Towfighi J. // *J. Indust. Engin. Chem.* 2014. V. 20. P. 3108.
78. Al Wahabi S.M. Conversion of Methanol to Light Olefins on SAPO-34. Kinetic Modeling and Reactor Design. PhD dissertation. Texas A&M University. 2003. 167 p.
79. Al Wahabi S.M., Froment G.F. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004. V. 43. P. 5098.
80. Dahl I.M., Kolboe S.J. // *J. of Catalysis*. 1996. V. 161. P. 304.
81. Wu X.C., Anthony R.G. // *Applied Catalysis A: General*. 2001. V. 218. P. 241.
82. Oikawa H., Shibata Y., Inazu K., Iwase Y., Murai K., Hyodo S., Kobayashi G., Baba T. // *Appl. Catalysis A: General*. 2006. V. 312. P. 181.
83. Zhou H., Wang Y., Wei F., Wang D., Wang Z. // *Appl. Catalysis A: General*. 2008. V. 348. P. 135.
84. Cui Z.M., Liu Q., Ma Z., Bian S.W., Song W.G. // *J. of Catalysis*. 2008. V. 258. P. 83.
85. Taketel S., Olsbye U., Lillerud K.P., Beato P., Svelle S. // *Appl. Catalysis A: General*. 2015. V. 494. P. 68.
86. Kumar P., Thybaut J.W., Teketel S., Svelle S., Beato P., Olsbye U., Marin G.B. // *Catalysis Today*. 2013. V. 215. P. 224.
87. Yang L., Aizhen Y., Qinhua X. // *Appl. Catalysis A: General*. 1990. V. 67. P. 169.
88. Aguayo A.T., Gayubo A.G., Vivanco R., Olazar M., Bilbao J. // *Appl. Cat. A: General*. 2005. V. 283. P. 197.
89. Luckner J. Effect of Process Parameters on Methanol to Olefins Reactions Over SAPO Catalysts. PhD dissertation. Auburn University. 2005. 116 p.