

УДК 544.472.2/544.4.032.7

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СЫРЬЯ И СРЕДЫ НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГРУПП В СИНТЕЗЕ БЕНЗИНА ИЗ ОКСИГЕНАТОВ

© 2017 г. М. В. Магомедова, Е. Г. Пересыпкина\*, Д. А. Ионин, М. И. Афокин, К. Б. Голубев, С. Н. Хаджиев

*Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Москва*

*\*E-mail: peresypkina\_eg@ips.ac.ru*

Поступила в редакцию 05.06.2017 г.

Проведены исследования синтеза бензина из оксигенатов (диметиловый эфир и метанол) на цеолитном катализаторе типа HZSM-5, модифицированном палладием и цинком, в проточно-циркуляционном режиме работы непрерывно действующей микропилотной установки. Для диметилового эфира (ДМЭ) определено влияние сопутствующей среды – синтез-газа, водорода и метана, на селективность образования и состав бензина, а также стабильность работы катализатора во времени. Проведено сопоставление углеводородного состава и распределение продуктов по числу атомов углерода при использовании ДМЭ и метанола в качестве сырья в среде синтез-газа. Показано, что большая селективность образования бензина в случае применения метанола обусловлена более высоким содержанием ароматических углеводородов (УВ), что достигается за счет снижения интенсивности протекания реакций их dealкилирования.

**Ключевые слова:** синтез бензина, ДМЭ, метанол, цеолит HZSM-5, химизм.

**DOI:** 10.7868/S0028242117060077

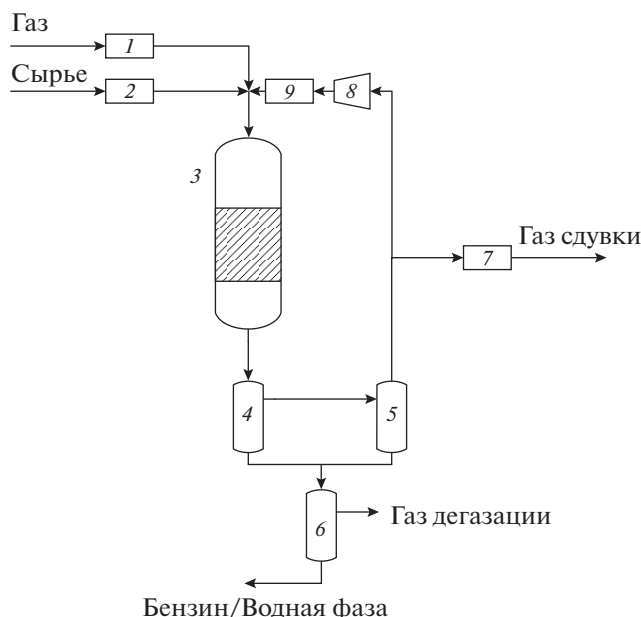
Реакция конверсии оксигенатов в УВ, в частности, бензин, на цеолитных катализаторах, открытая сотрудниками исследовательского отделения компании Mobil, известна более 40 лет. В 1980-х гг. было осуществлено промышленное внедрение этой технологии, а к настоящему моменту в демонстрационном или пилотном масштабах реализовано несколько других вариантов технологических решений (STG+ – Primus Green Energy, STF – совместная разработка САС и Технического Университета Фрайберга, TIGAS – Haldor Topse, ИНХС РАН) с применением неподвижного слоя катализатора типа ZSM-5; при этом в качестве основного исходного оксигенатного сырья используется метанол. Высокий адиабатический разогрев, наблюдаемый при конверсии метанола в УВ ( $\Delta H_r^{298} = -223$  ккал/кг  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), привел к необходимости разделения реакции на две стадии – дегидратация метанола с образованием ДМЭ и последующий синтез бензина из смеси ДМЭ/метанол/вода, отвечающей равновесному составу.

Вместе с тем, обзор литературных данных показывает, что экспериментальные исследования в данной области проводятся с применением чистых реагентов (метанол, ДМЭ) в качестве сырья в среде инерта – азота, аргона, гелия. Как прави-

ло, исследуют влияние модифицирования цеолита металлом, структурных свойств катализатора (размера кристаллитов цеолита, удельной поверхности) на стабильность и селективность образования целевого продукта [1–4]. В меньшей степени уделено внимание химизму реакции и изменению состава продуктов при варьировании состава оксигенатов.

В соответствии с современными представлениями о маршрутах протекания реакции – dual-cycle concept – основной реакцией образования высших УВ является реакция метилирования алкенов и ароматических соединений. В связи с чем, именно она активно исследуется как с применением экспериментальных методов, так и квантово-химических расчетов. Так, например, экспериментально показано, что энергия активации реакции метилирования пропилена ДМЭ составляет 60–62 кДж/моль [5], что на 8–10 кДж/моль ниже, чем для метанола [6, 7]. Вероятнее всего, ДМЭ лучше, чем метанол, стабилизирует переходное состояние реакции за счет увеличения энтропии и дополнительной электростатической стабилизации [8].

Исследования влияния состава исходного оксигенатного сырья с точки зрения срока службы цеолитного катализатора проведены в работе по



**Рис. 1.** Схема лабораторного стенда конверсии оксигенатов в углеводороды: 1, 9 – измеритель расхода газа, 2 – насос, 3 – реактор, 4, 5 – сепаратор, 6 – приемник, 7 – газовые часы, 8 – мембранный газовый насос.

синтезу олефинов [9]. Показано, что замена метанола на ДМЭ приводит к улучшению стабильности во времени, при этом наблюдается некоторое снижение селективности образования углеводородов  $C_{5+}$ .

Однако информация об изменении состава жидких продуктов, химизме протекающих в системе реакций при изменении состава входных потоков (оксигенатов и сопутствующей среды) в литературе не приводится.

ИНХС РАН активно занимается исследованием реакции синтеза бензина из оксигенатов (метанол, ДМЭ) на протяжении 10 лет. Неотъемлемая часть разработанных ИНХС РАН решений для GTL-технологии – стадии получения синтез-газа из альтернативных источников сырья (природный газ, попутный газ, биогаз) и конверсии синтез-газа в оксигенаты (ДМЭ/метанол) одностадийным синтезом на бифункциональных катализаторах. Вместе с тем, разработка новых способов получения оксигенатного сырья, в частности метанола, например прямым парциальным окислением природного газа без промежуточной стадии получения синтез-газа, открывает новые возможности для реализации процесса и требует более детального изучения протекающих химических реакций.

Цель работы – исследование влияния состава исходного сырья и сопутствующей среды в реакции синтеза бензина из оксигенатов на конвер-

сию, селективность образования целевого продукта и его состав.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Катализатор конверсии оксигенатов в УВ изготовлен на основе цеолита со структурой MFI ( $SiO_2/Al_2O_3 = 60$ ) (ПАО “НЗХК”, г. Новосибирск) и связующего – активного оксид алюминия (ЗАО “Промкатализ”, г. Рязань). В состав катализатора методом ионного обмена был введен цинк и методом пропитки готовых экструдатов – палладий в количестве 3.0–5.0 и 0.1–0.5 мас. %, соответственно [10].

В качестве сырья при проведении экспериментов на непрерывно действующей микропилотной установке использовали ДМЭ (содержание 99.99 мас. %, производитель ООО Akzo-Nobel, Нидерланды) или метанол (содержание 99.9 мас. %, ООО “Химмед”, Россия). Сопутствующий газ – среда: синтез-газ с различным соотношением, водород, метан.

**Проведение эксперимента.** Исследования реакции конверсии оксигенатов в УВ проводили при давлении 10.0 МПа и температуре 340°C в проточно-циркуляционном режиме работы установки. В реактор загружали катализатор массой 3.0–9.0 г (экструдаты 2.5 × 5.0 мм), смешанный с кварцевой насадкой в соотношении 2 : 1 по объему. Нагрев исходной смеси осуществляли в верхней части реактора, заполненной кварцевой насадкой. Схема лабораторного стенда представлена на рис. 1.

Микропилотная установка состоит из реактора (внутренний диаметр 16 мм), мембранного газового циркуляционного насоса, двух сепараторов и приемника. Сопутствующий газ–среда подается из буферной емкости высокого давления, смешивается с циркулирующим газом, в который затем впрыскивается сырье. Полученная смесь поступает в верхнюю часть реактора, где нагревается до температуры синтеза. После реактора продукты охлаждаются, конденсируются и разделяются на жидкую и газовую фазы в двух последовательно соединенных сепараторах. Газовая фаза разделяется на два потока: основная часть посредством мембранного газового насоса направляется в реактор, другая – через газовые часы в линию сброса.

Каждые 4–12 ч после выхода установки на режим жидкую фазу из сепараторов (бензин и водный конденсат) отбирали в переносной приемник. Определяли массу, объем каждой фазы и анализировали, при этом для более точного составления материального баланса при отборе фиксировали объем и состав растворенных газов. За 30 мин перед сливом в приемник жидкой фазы проводили отбор и хроматографический анализ газов продуктов сдувки.

**Анализ продуктов реакции.** Анализ газообразных УВ осуществляли с применением газового хроматографа “Chrom5” (набивная колонка с сорбентом Полисорб1, модифицированный Carbowax3000). Компоненты синтез-газа и водной фазы определяли на хроматографе “Кристалл-2000М” (N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> – набивная колонка с СТК (5 м × 2 мм); метанол, ДМЭ – набивная колонка Rogarac Q (3 м × 3 мм). Анализ состава органической фазы проводили на хроматографе “Кристаллюкс-4000М” на капиллярной колонке с Petrocol (100 м × 0.325 × 0.5 мкм).

**Обработка экспериментальных данных.** Для описания полученных результатов выбраны следующие показатели: конверсия углерода, селективность образования бензина в расчете на УВ, углеводородный состав образующихся продуктов и распределение углеводородов по числу атомов углерода.

Поскольку реакция исследуется в условиях работы проточно-циркуляционной системы, общая конверсия оксигенатов составляет 95–100%. В связи с этим, для характеристики процесса выбрана конверсия оксигенатов за проход в расчете на углерод. При этом принято, что и метанол, и ДМЭ на выходе из системы в составе газов сдвухи или водной фазы являются реагентами.

$$K(C) = \left( 1 - \frac{m_{C(\text{вых})} + m_{C(\text{рец})}}{m_{C(\text{исх})} + m_{C(\text{рец})}} \right) \times 100, \%$$

где  $m_{C(\text{исх})}$  – масса углерода, поданного на установку в виде реагента – ДМЭ или метанола, г/ч;  $m_{C(\text{вых})}$  – масса углерода на выходе из системы (ДМЭ – в составе газов сдвухи, метанол – в со-

ставе водной фазы), г/ч;  $m_{C(\text{рец})}$  – масса углерода в циркулирующем газе, г/ч.

Условное время контакта рассчитывали с учетом углерода реагентов в циркулирующем газе:

$$\tau = \frac{m_{\text{кат}}}{m_{C(\text{исх})} + m_{C(\text{рец})}}, \text{ г(кат) ч/гC,}$$

где  $m_{\text{кат}}$  – масса катализатора, г.

Селективность образования бензина в расчете на углеводороды:

$$S_{\text{бензин}} = \frac{m_{\text{бензин}}}{\sum m_i} \times 100,$$

где  $m_{\text{бензин}}$  – масса бензина (УВ C<sub>5+</sub>), г/ч;  $m_i$  – масса УВ C<sub>1</sub>–C<sub>11</sub>, г/ч.

Углеводородный состав продуктов – алканы C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>, алканы C<sub>5+</sub>, олефины C<sub>5+</sub>, цикло соединения и ароматические соединения:

$$\text{Углеводородный состав} = \frac{m_i}{\sum m_i} \times 100, \text{ мас. \%}.$$

Согласно полученным экспериментальным данным содержание олефинов C<sub>5+</sub> в продуктах реакции составило менее 2.0 мас. %, в связи с чем, при построении графических зависимостей “углеводородный состав–конверсия углерода” они не учитывались.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Влияние состава сопутствующего газа.** Результаты влияния среды на показатели процесса при использовании в качестве сырья ДМЭ представлены в таблице.

**Таблица 1.** Влияние среды на показатели синтеза бензинов ( $P = 10.0$  МПа;  $T = 340^\circ\text{C}$ ; сырье – ДМЭ; расход ДМЭ, поданного на установку, – 8 г/ч)

№	Сопутствующий газ-среда	Время работы катализатора в потоке, ч	$\tau$ , г(кат) ч/гC	K(C), %	$S_{\text{бензин}}$ , мас. %	изо-алканы/ароматика в бензине, мас./мас.	изо-алканы/циклоалканы в бензине, мас./мас.
1	Синтез-газ (H <sub>2</sub> /CO/CO <sub>2</sub> = = 70/20/4 об. %)	12	0.48	61.1	93.7	6.2	8.8
2		48	0.46	59.5	92.5	7.0	8.8
3	Синтез-газ (H <sub>2</sub> /CO/CO <sub>2</sub> = = 86/3/4 об. %)	24	0.40	50.1	85.1	11.4	7.0
4		48	0.39	47.8	84.3	11.0	7.2
5	Водород	16	0.43	55.9	84.6	15.4	5.7
6		64	0.43	55.2	88.3	14.8	5.6
7	Метан	18	0.11	3.6	75.7	0.7	8.2
8		42	0.11	2.9	0	0	0

$\tau$  – условное время контакта; K(C) – конверсия ДМЭ в реакторе за проход в расчете на углерод;  $S_{\text{бензин}}$  – селективность образования бензина в расчете на углеводороды.

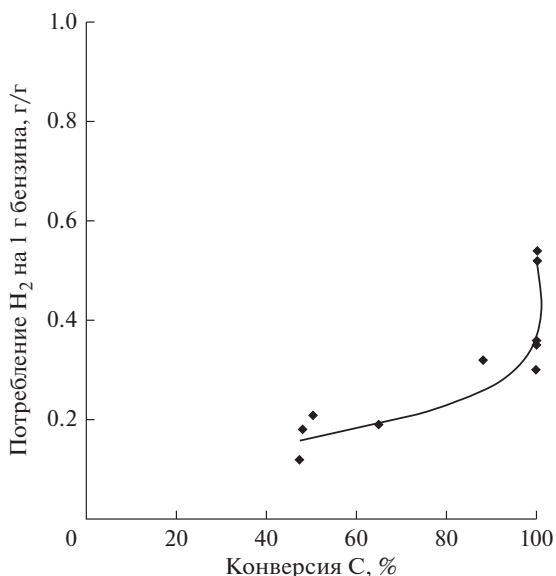


Рис. 2. Зависимость потребления водорода от конверсии ДМЭ за проход в расчете на углерод. Сопутствующая среда — синтез-газ  $H_2/CO/CO_2 = 86/3/4$  об. %.

Видно, что в случае использования в качестве сопутствующей среды газа с различным содержанием водорода (70, 84 и 100 об. %) конверсия сырья и селективность образования бензина при заданном времени контакта незначительно снижается с ростом содержания водорода. Примечательно, что во всех случаях указанные показатели практически не изменяются при увеличении времени работы катализатора в потоке. Вместе с тем, изменение состава сопутствующего газа приводит к резкому изменению химического состава образующегося бензина: увеличение концентрации водорода приводит к увеличению содержания *изо*-алканов при одновременном снижении содержания ароматических соединений и циклоалканов. Содержание *n*-алканов и олефинов в продукте остается неизменным и составляет 7.0 и 2.0 мас. % соответственно.

В случае использования в качестве сопутствующей среды метана наблюдается значительное снижение конверсии ДМЭ и селективности образования продукта. Вероятно, водород в составе сопутствующей среды участвует в реакции конверсии ДМЭ, что подтверждается данными материального баланса по водороду, представленные на рис. 2. Видно, что при увеличении конверсии ДМЭ потребление водорода увеличивается.

**Влияние состава сырья.** Результаты конверсии оксигенатов за проход в расчете на углерод в интервале условных времен контакта 0.2–3.0 г(кат) ч/г<sub>С</sub> для метанола и ДМЭ в синтез-газе с соотношением  $H_2/CO/CO_2 = 86/3/4$  об. % представлены на рис. 3. Видно, что в интервале низких значений условных времен контакта (до 0.5 г(кат) ч/г<sub>С</sub>) за-

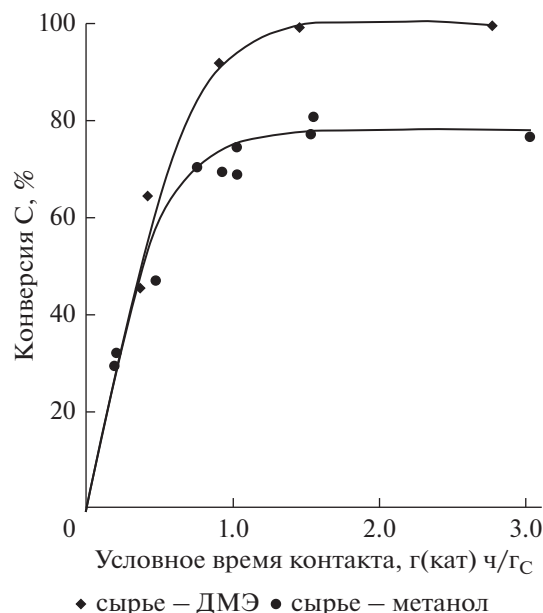


Рис. 3. Зависимость конверсии оксигенатов за проход в расчете на углерод от условного времени контакта для различного вида сырья.

висимость для разного типа сырья совпадает и носит линейный характер, что соответствует имеющимся данным о первом порядке по концентрации оксигената — сырья в уравнении скорости его расходования.

При временах контакта более 0.5 г(кат) ч/г<sub>С</sub> наблюдается увеличение конверсии ДМЭ до 100%, а для метанола — до 80%. Низкая конверсия метанола, по сравнению с ДМЭ, вероятно связана с протеканием равновесной реакции его дегидратации с образованием дополнительного количества воды, участвующей в процесс гидратации ДМЭ.

Зависимость селективности образования бензина в расчете на УВ от конверсии углерода метанола и ДМЭ представлена на рис. 4.

Видно, что селективность образования бензина составляет 75.0 и 80.0 мас. % для ДМЭ и метанола, соответственно, и практически не зависит от конверсии оксигенатов в расчете на углерод. Заметное, хотя и незначительное, снижение селективности образования бензина — около 5.0 мас. %, наблюдается в области высоких конверсий за проход, соответствующих высоким условным временам контакта — более 1.0–1.5 г(кат) ч/г<sub>С</sub>.

Анализ углеводородного химического состава продуктов от конверсии углерода (рис. 5) показывает, что для различных классов УВ наблюдаемые зависимости для ДМЭ и метанола по характеру совпадают, а для алканов  $C_{5+}$  и циклосоединений наблюдается и количественное соответствие.

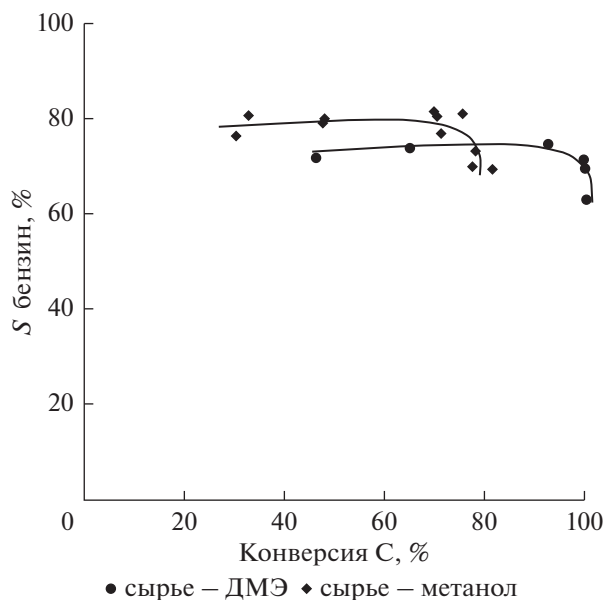


Рис. 4. Зависимость селективности образования бензина от конверсии оксигенатов за проход в расчете на углерод для различного вида сырья.

Содержание алканов  $C_{5+}$  в составе продуктов с увеличением конверсии углерода от 20 до 100% монотонно возрастает с 45.0 до 55.0 мас. %, при этом наблюдается также небольшое увеличение содержания циклосоединений — с 3.0 до 7.0 мас. %.

Для алканов  $C_1-C_4$  и ароматических соединений можно выделить две области: при низких конверсиях углерода их численные значения практически не изменяются, вместе с тем при пе-

реходе в область вторичных превращений наблюдается резкое снижение доли ароматических соединений при увеличении доли алканов  $C_1-C_4$ . Наблюдаемый эффект вероятнее всего связан с интенсификацией вторичных реакций деалкилирования алкилароматических с соответствующим снижением массового содержания ароматических УВ и ростом массового содержания легких парафинов.

Сравнительный анализ данных, представленных на рис. 4 и 5, показывает, что большая селективность образования бензина при использовании в качестве сырья метанола, по сравнению с ДМЭ, в основном обусловлена более высоким содержанием ароматических УВ, достигаемом за счет снижения вклада реакции их деалкилирования. Соответственно снижается и содержание в продуктах легких алканов, образующихся в реакции деалкилирования алкилароматических УВ и гидрирования полученных легких олефинов.

В этой связи весьма интересно сравнение распределения углеводородных групп по числу атомов углерода. Соответствующие данные при равном времени контакта (1.5 г(кат) ч/г<sub>С</sub>) представлены на рис. 6. Они позволяют сделать вывод о том, что характер распределения углеводородных групп по числу атомов углерода в продуктах близок для ДМЭ и метанола и определяется только структурой используемого цеолита.

В то же время в продуктах конверсии метанола заметно выше содержание ароматических УВ с числом атомов углерода более 8, что подтверждает высказанное выше предположение о снижении интенсивности протекания реакции деалкилирования. Эти данные также свидетельствуют о том,

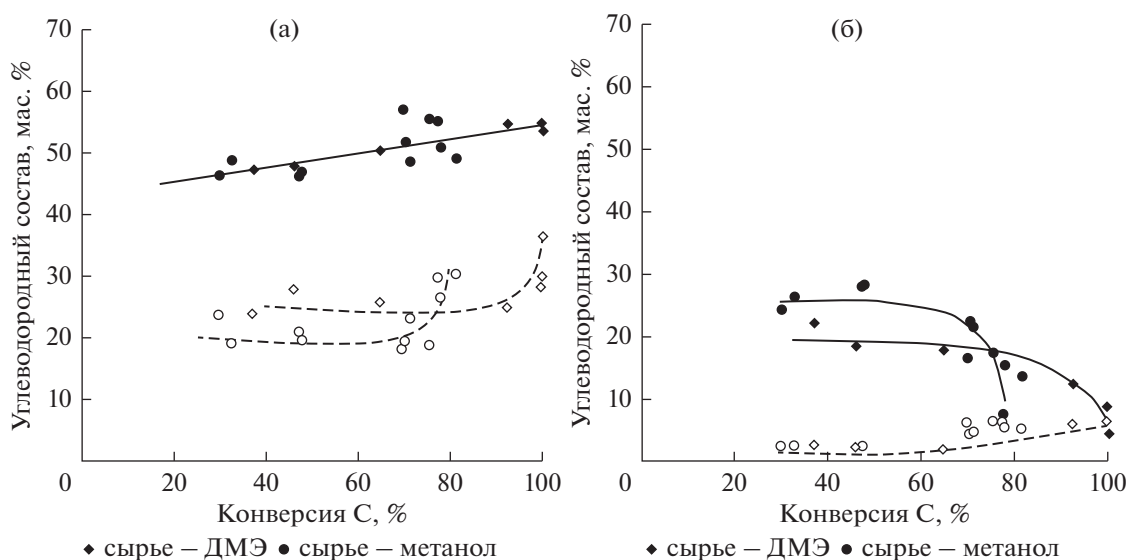
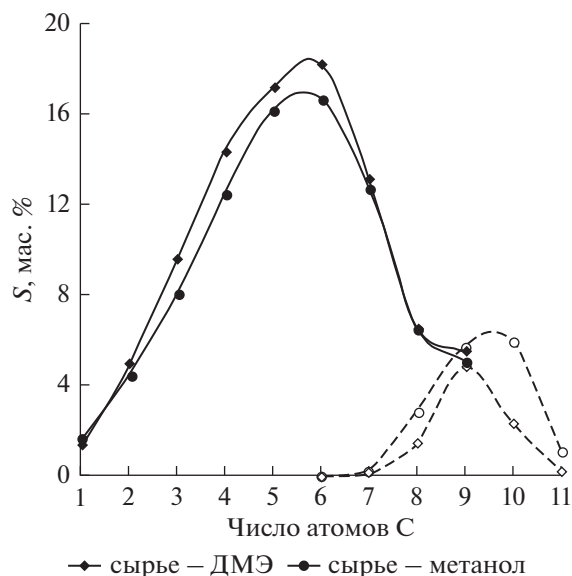


Рис. 5. Зависимость углеводородного состава продуктов от конверсии углерода за проход для ДМЭ и метанола: (а) алканы  $C_1-C_4$  и  $C_{5+}$ , (б) ароматические УВ и циклосоединения.



**Рис. 6.** Зависимость распределения углеводородных групп в продуктах по числу атомов углерода для ДМЭ и метанола.  $\tau = 1.5$  г(кат) ч/г<sub>С</sub>. Сплошная линия — сумма алканов C<sub>1</sub>–C<sub>9</sub> и циклоалканов, пунктирная — сумма ароматов и олефинов C<sub>5+</sub>.

что в соответствии с dual-cycle concept механизмом реакции в синтезе бензина больший вклад осуществляют реакции метилирования и деалкилирования в арениевом цикле.

Таким образом, данные, полученные в настоящей работе, позволяют сказать, что при конверсии оксигенатов в бензин на цеолитном катализаторе типа ZSM-5 состав сопутствующей среды играет важную роль: наличие водорода в ее составе способствует увеличению активности катализа-

тора, сохранению его стабильности во времени и изменению состава получаемого бензина в сторону увеличения содержания *изо*-алканов. Применение ДМЭ в качестве реагента по сравнению с метанолом при небольшом снижении селективности образования целевого продукта позволяет получать бензин с низким содержанием ароматических соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Госконтракт № 14.607.21.0131, уникальный идентификатор проекта RFMEFI60715X0131).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wei Z., Chen L., Cao Q., Wen Z., Zhou Z., Xu Y., Zhu X.* // Fuel Processing Technology. 2017. V. 162. P.66.
2. *Rownaghi A.A., Rezaei F., Hedlund J.* // Catalysis Communications. 2011. V. 14. P. 37.
3. *Rownaghi A.A., Hedlund J.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2011. V. 50. P. 11872.
4. *Zaidi H.A., Pant K.K.* // Catalysis Today. 2004. V. 96. P. 155.
5. *Hill I.M., Hashimi S.A., Bhan A.* // J. of Catalysis. 2012. V. 285. P. 115.
6. *Svelle S., Ronning P.O., Olsbye U., Kolboe S.* // J. of Catalysis. 2005. V. 234. P. 385.
7. *Svelle S., Kolboe S., Swang O., Olsbye U.* // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 12874.
8. *Brogaard R.Y., Henry R., Schuurman Y., Medford A.J., Moses P.G., Beato P., Svelle S., Norskov J.K., Olsbye U.* // J. of Catalysis. 2014. V. 314. P. 159.
9. *Li Y., Zhang M., Wang D., Wei F., Wang Y.* // J. of Catalysis. 2014. V. 311. P. 281.
10. *Сливинский Е.В., Колесниченко Н.В., Маркова Н.А., Букина З.М., Розовский А.Я., Лин Г.И., Колбановский Ю.А., Платэ Н.А.* // Патент RU 2248341. 2005. Бюлл. изобр. № 5.