

УДК 542.973:544.478-03:547.31/-39

## ВЛИЯНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ И ТЕКСТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК, КИСЛОТНОСТИ ЦЕОЛИТА MF1 НА АКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРЕВРАЩЕНИЯ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА В УГЛЕВОДОРОДЫ

© 2016 г. Н. В. Колесниченко<sup>1,\*</sup>, З. М. Букина<sup>1</sup>, Л. Е. Китаев<sup>2</sup>, С. А. Курумов<sup>1</sup>,  
Е. Г. Пересыпкина<sup>1</sup>, С. Н. Хаджиев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет

\*E-mail: nvk@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 05.05.2016 г.

Приводятся сравнительные результаты, полученные при синтезе углеводородов  $C_{5+}$  из диметилового эфира (ДМЭ) на катализаторах с использованием цеолитов структуры MF1, поставляемых разными производителями. Показано, что изученные образцы цеолита MF1 существенно отличаются по своим кислотным свойствам, спектральным, морфологическим и текстурным характеристикам. Катализаторы на основе цеолита MF1 разных производителей также заметно отличаются по выходу и химическому составу углеводородов  $C_{5+}$ . При переходе от автономного реактора конверсии ДМЭ к совместной работе двух реакторов – синтеза оксигенатов (ДМЭ и/или метанола) из синтез-газа и синтеза углеводородов из оксигенатов, связанных единым циркуляционным контуром, высокая селективность по углеводородам бензиновой фракции достигнута для катализатора на основе образца цеолита MF1, для которого в инфракрасных спектрах диффузного отражения наблюдаются полосы, характерные для кислотных  $H_3O^+$ -центров.

**Ключевые слова:** цеолит, диметиловый эфир, адсорбция, десорбция, синтез-газ, оксигенаты, бензиновые фракции, цеолитный катализатор.

DOI: 10.7868/S0028242116060101

Одно из перспективных направлений химической переработки природного газа (ПГ) – производство синтетических углеводородов (УВ) через синтез-газ, технология которого в различных вариантах разрабатывается ведущими научными центрами мира. Для технологии с применением цеолитных катализаторов наиболее подробно в литературе описаны варианты технологии EMRE (Exxon Mobil Research and Engineering) [1], TIGAS компании Хальдор Топсе [2], STG+ компании Primus Green Energy [3], STF совместный проект Горной академии Фрайберга и компании SAC [4], а также российские разработки, в частности, ИНХС РАН (TIPS) и ЗАО СТК “Цеосит” [5]. Технология EMRE основана на использовании метанола, получаемого по Davy Technology из синтез-газа при давлении 5.0 МПа, к которой добавлены стадии синтеза диметилового эфира (3.0 МПа) и его превращения в бензиновые углеводороды (2.5 МПа), а также стадия гидрооблагораживания тяжелой фракции бензина. STF технология от технологии EMRE принципиально отличается лишь типом используемых на каждой стадии реакторов и давлением [6]. TIGAS-процесс отличается от классического MTG-процесса компании

ExxonMobil тем, что стадии синтеза оксигенатов (преимущественно метанола) и получения бензиновой фракции (БФ) интегрированы в один циркуляционный контур, работающий при давлении около 5.0 МПа. Отсутствует стадия промежуточного выделения смеси оксигенатов [7]. Идея интеграции позднее была реализована в технологии Primus Green Energy путем включения в единый циркуляционный контур стадии гидрооблагораживания тяжелой фракции бензина [3, 8].

В ИНХС РАН разработан оригинальный вариант технологии двухступенчатого процесса получения углеводородов  $C_{5+}$  из CO и  $H_2$  через ДМЭ [9, 10]. Синтез-газ поступает на установку, состоящую из двух реакторов: реактора получения ДМЭ из CO и  $H_2$  и реактора синтеза углеводородов из ДМЭ, которые связаны единым циркуляционным контуром. В данной технологии можно использовать синтез-газ любого состава. При использовании синтез-газа с низким содержанием водорода ( $H_2/CO \leq 2$ ) получается высокооктановая бензиновая фракция, а в среде синтез-газа с высоким содержанием водорода ( $H_2/CO \leq 3.5$ ) получается смесь углеводородов  $C_{5+}$  с низким со-

держанием ароматических соединений [11]. Данный вариант технологии получения углеводородов  $C_{5+}$ , согласно которому получают смесь, по сути представляющую собой аналог газового конденсата, является принципиально новым. Подача получаемого из попутного газа газового конденсата в нефтяной трубопровод повышает степень полезного использования нефтепромысла.

В технологии ИНХС РАН на стадии синтеза углеводородов, как и во многих приведенных в литературе исследованиях [1, 5, 12–16], используется модифицированный цеолит со структурой MFI. Однако при создании технологии производства катализатора проявилось существенное влияние методов и приемов промышленного приготовления исходных образцов цеолита MFI с близким химическим составом на достигаемые результаты.

В этой связи изучено влияние кислотных свойств, спектральных, морфологических и текстурных характеристик промышленных образцов цеолита MFI как отечественного, так и зарубежного производства на активность и селективность катализаторов на их основе в синтезе углеводородов  $C_{5+}$  из оксигенатов (ДМЭ и/или метанола).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Приготовление катализаторов и проведение опытов.* Для приготовления катализатора конверсии ДМЭ в УВ  $C_{5+}$  были использованы цеолиты с кристаллической решеткой MFI: образец 1 с  $SiO_2/Al_2O_3 = 37$ , производства ОАО “АЗКиОС”, образец 2 с  $SiO_2/Al_2O_3 = 40$ , производства (ОАО “НЗХК”), и образец 3 с  $SiO_2/Al_2O_3 = 30$ , производства компании Zeolyst.

В качестве связующего материала для всех образцов цеолита при синтезе катализатора использовали псевдобемит ( $AlOOH$ ), производимый в ЗАО “Промышленные катализаторы” (г. Рязань). Содержание  $Al_2O_3$  в готовом катализаторе составляло 30 мас. %. Модифицирование осуществляли цинком и палладием. Цинк вводили непосредственно в цеолит (в  $H^+$ -форме) методом ионного обмена в водном растворе нитрата цинка. Zn-содержащий цеолит смешивали с псевдобемитом в соотношении 70 мас. %/30 мас. %. Смесь формовали в гранулы методом экструзии, высушивали и прокаливали при температуре  $500^\circ C$  в атмосфере воздуха в течение 4 ч. Введение палладия осуществляли методом пропитки водным раствором  $PdCl_2$  готовых экструдатов цеолита со связующим. Все образцы после введения палладия подвергали сушке и прокаливанию при температуре  $500^\circ C$  в течение 4 ч.

Катализаторы испытывали на микропилотной установке высокого давления, состоящей из двух реакторов (синтеза оксигенатов из синтез-газа, синтеза углеводородов из оксигенатов) при дав-

лении 10 МПа. При этом реакторы могут работать, как в автономном режиме, независимо друг от друга, так и совместно – в едином циркуляционном контуре.

Основные продукты реакции синтеза УВ из оксигенатов (смесь ДМЭ и метанола) – газообразные и жидкие углеводороды и реакционная вода.

В случае автономной работы реактора синтеза УВ опыты проводили по следующей схеме: катализатор синтеза бензина подвергали восстановительной активации в течение 2-х ч в токе водорода при атмосферном давлении и температуре  $380^\circ C$ , после чего температуру снижали до рабочей –  $340^\circ C$ , и начинали подачу сырья в реактор – модельной смеси ДМЭ (весовая нагрузка по ДМЭ =  $2.67 \text{ ч}^{-1}$ ) и синтез-газа. Состав свежего синтез-газа соответствует составу синтез-газа, получаемого наиболее распространенным в России, паровым риформингом метана:  $N_2 - 3.0$ ,  $CO - 20.0$ ,  $CO_2 - 4.0$ ,  $H_2 - 73.0$  об. %. Процесс проводили в непрерывном режиме в течение 70–80 ч.

В случае проведения экспериментов с использованием двух реакторов первоначально проводили восстановительную активацию катализатора синтеза оксигенатов и вывод в циркуляционном режиме реактора синтеза ДМЭ. После чего проводили восстановительную активацию катализатора синтеза бензина, и осуществляли соединение двух реакторов. Температуру в реакторе синтеза оксигенатов поддерживали на уровне  $280^\circ C$ , в реакторе синтеза бензина –  $340^\circ C$ .

В ходе экспериментов непосредственно измеряли расход свежего сырья (синтез-газ, ДМЭ) (л/ч, г/ч), расход углеводородного газа выходящего с установки (л/ч), температуру в реакторах ( $^\circ C$ ), давление в реакторах (МПа). Каждые 4 ч проводили анализ всех газовых потоков установки, и из приемников-сепараторов снимали и измеряли массу/объем жидких продуктов реакции – водной и органической фаз.

Анализ исходного газа на концентрацию  $CO$ ,  $CO_2$  проводили на колонке, заполненной активированным углем, анализ углеводородных компонентов в газе сдувки проводили с использованием комбинированной набивной колонки с сорбентом Полисорб-1, модифицированным Carbowax-3000. Содержание метанола и воды в газе, а также метанола в водном конденсате определяли на колонке Рогарс при температуре  $90^\circ C$ .

Анализ жидких углеводородов проводили с использованием капиллярной колонки Petrocol DH ( $100 \text{ м} \times 0.25 \text{ мм} \times 0.5 \text{ мкм}$ ) в режиме программирования температуры (35– $250^\circ C$ , скорость нагрева  $2^\circ/\text{мин}$ ), газ-носитель – гелий (скорость – 2 мл/мин). Полученные хроматограммы обрабатывали с помощью программы NetChromWin. По результатам экспериментов проводили расчет

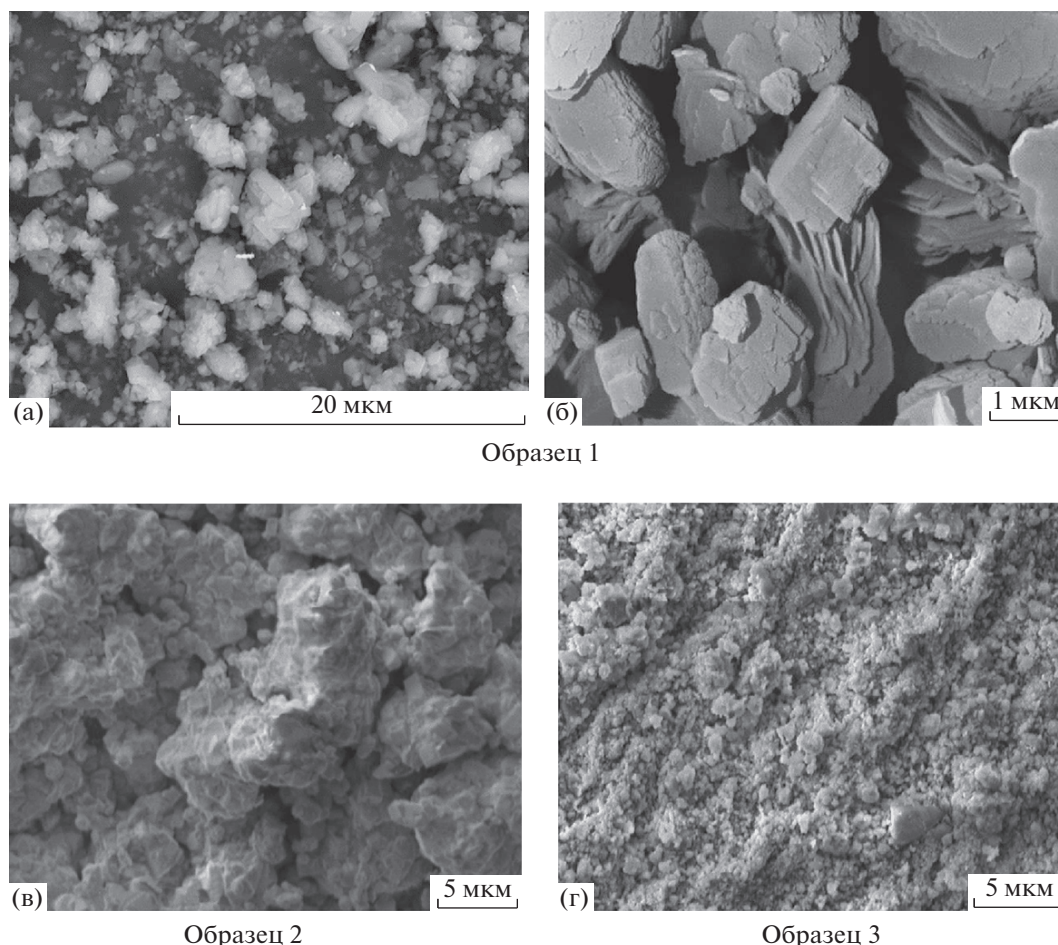


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки изученных образцов цеолитов.

конверсии оксигенатов и селективности образования жидких углеводородов.

Электронно-микроскопические снимки исходных образцов цеолита были получены на сканирующем электронном микроскопе (Hitachi TM 3030).

Инфракрасные спектры диффузного отражения (ИКСДО) регистрировали при повышенных температурах в инертной атмосфере (Ar) в режиме *in situ*. Спектры изучались в интервале температур 25–450°C в высокотемпературной ячейке PIKE Diffus IR, сопряженной с ИК Фурье-спектрометром VERTEX-70 “Bruker”. Спектр записывали в непрерывном режиме в течение 5 мин, 194 сканирования/спектр с разрешением 2 см<sup>-1</sup> в диапазоне 600–4000 см<sup>-1</sup>. Обработку ИК-спектров проводили в программном пакете OPUS-7.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов цеолита проводили на автоматическом дифрактометре Stoe STADT P (CuKα излучение с длиной волны  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$  в области углов от 1 до 40°, напряжение 40 кВ, ток 30 мА).

Спектры ЯМР твердого тела были получены на приборе 11.7 T Varian Unity Inova 500. Ларморовы частоты составляли 130 и 99 МГц для <sup>27</sup>Al и <sup>29</sup>Si соответственно. Для получения спектров на ядрах <sup>27</sup>Al использовался 3.2-датчик, скорость вращения составляла 15 кГц, длина  $\pi/2$  импульса составляла 1 мкс, время накопления – 0.015 с, промежуток между сканами составлял 0.5 с. Спектры <sup>29</sup>Si ЯМР ВМУ получены на 7.5-датчике при скорости вращения 4.5 кГц. При снятии <sup>29</sup>Si спектров применялся  $\pi/6$  импульс длиной 2 мкс, время накопления составляло 0.01с, промежуток между сканами – 30 с. В качестве стандартов для определения положений линий спектров <sup>29</sup>Si и <sup>27</sup>Al использовали тетраметилсилан и хлорид алюминия соответственно.

Текстурные характеристики цеолитов (удельная площадь поверхности, суммарный объем пор и распределение пор по размерам) определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на установке ASAP-2000 (фирма Micromeritics). Перед анализом все образцы предварительно были вакуумированы до  $4 \times 10^{-1}$  Па при температуре

**Таблица 1.** Данные низкотемпературной адсорбции азота исходных образцов цеолитов

№ пп	Образец	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S <sub>ВЕТ</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>пор</sub> , см <sup>3</sup> /г	V <sub>микропор</sub> , см <sup>3</sup> /г	V <sub>мезопор</sub> ВЖН, см <sup>3</sup> /г	a <sub>о</sub> бензола МКМоль/г ±10 МКМоль/г
1	Образец 1	37	333	0.20	0.12	0.08	125
2	Образец 2	40	293	0.19	0.11	0.08	124
3	Образец 3	30	323	0.26	0.12	0.14	151

**Таблица 2.** Распределение кислотных центров (мк моль/г) изученных образцов цеолита по величинам энергии активации (E<sub>d</sub>, кДж/моль) десорбции аммиака

Название образца	Пик 1, МКМоль/г	T <sub>max</sub> первого пика, °С	Пик 2, МКМоль/г	T <sub>max</sub> второго пика, °С	Общее количество десорбир. NH <sub>3</sub> , МКМоль/г	Доля сильных кислотных центров, %
Образец 1	863	222	606	438	1469(1.4)	41.8
Образец 2	670	209	457	424	1127(1.4)	40.6
Образец 3	659	209	471	428	1130(1.4)	41.7

350°С в течение 6 ч. Адсорбцию N<sub>2</sub> проводили при 77 К. Удельную поверхность рассчитывали по БЭТ при относительном парциальном давлении P/P<sub>0</sub> = 0.2; распределение размера пор по десорбционной кривой методом ВЖН (Баррета–Джойнера–Халенды); общий объем пор определяли методом ВЖН при относительном парциальном давлении P/P<sub>0</sub> = 0.95. Для определения объема микропор использовали метод t-графиков де Бура и Липпенса [17]. Объем мезопор определяли по методу ВЖН (Воег, Юга, Наркинс) в порах размером 10–100 Å [18].

Адсорбцию бензола изучали в динамическом режиме. Для расчета изотерм использовали метод Глюкауфа [19]. Образец цеолита массой ~0.06 г, помещали в термостат хроматографа Chrom 5, прокачивали при 500°С в токе воздуха 2 ч и в токе гелия 1 ч. Ввод проб бензола осуществляли микрошприцом. Изотермы регистрировали при 200°С. Установление адсорбционного равновесия проверяли по совпадению задних границ хроматографических пиков.

Кислотные свойства цеолитов были определены методом термопрограммированной десорбции аммиака (ТПД-NH<sub>3</sub>) на приборе УСГА-101 производства компании “УНИСИТ”. Предварительно прокаленный на воздухе образец в количестве 100 мг помещали в кварцевый реактор. Образец прогревали в токе гелия при температуре 500°С в течение 1 ч. После охлаждения образца до 60°С проводили его насыщение в токе аммиака в смеси с азотом в течение 15 мин. Удаление слабо связанного аммиака проводили при 70°С в токе сухого гелия в течение 1 ч, после чего образец быстро охлаждали до комнатной температуры и, пропуская через образец ток гелия (30 мл/мин),

регистрировали кривые ТПД аммиака в режиме линейного подъема температуры до 800°С со скоростью 8°/мин. В качестве детектора использовался катарометр.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным СЭМ (электронно-микроскопические снимки представлены на рис. 1), частицы порошкообразных цеолитов отличаются как по форме (из-за наличия сростков кристаллов), так и по размеру кристаллов. Микрофотография цеолита образца 2 показывает, что он морфологически более однороден и состоит, в основном, из агломератов размером до 2000 нм. Самый большой размер агломератов имеет обр. 1, который морфологически неоднороден, при разрешении 1000 нм видны вкрапления слоистой структуры. Основу составляют крупные частицы полигональной формы (свыше 3000 нм), но, наряду с ними, присутствуют ультрадисперсные частицы с размером 200–800 нм. Обр. 3 состоит из однородных частиц размером менее 1000 нм. Все используемые образцы цеолитов по данным РФА имеют кристалличность не менее 85%.

Текстульные характеристики изучаемых цеолитов представлены в табл. 1. Из анализа таблицы следует, что все цеолиты имеют практически близкую по значению площадь поверхности, она немного ниже для обр. 2. Общий объем пор и объем мезопор для обр. 3 незначительно выше, чем для 1 и 2.

Результаты исследований кислотных свойств исходных образцов цеолита методом ТПД-NH<sub>3</sub> представлены на рис. 2, исходя из которых видно, что для всех образцов цеолитов характерна одинаковая форма десорбционных пиков: низкотем-

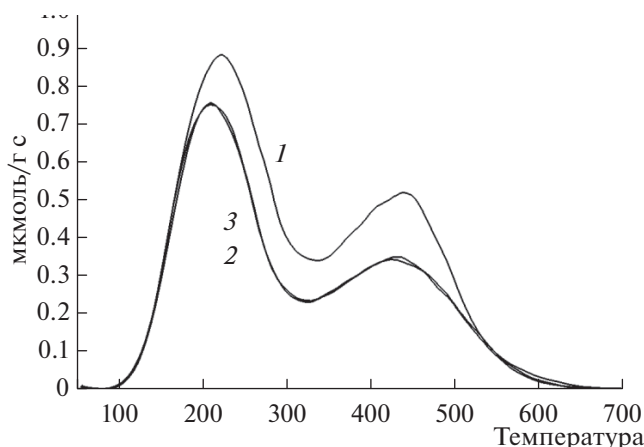


Рис. 2. Кривые термодесорбции аммиака для исходных образцов цеолита: 1 – обр. 1, 2 – обр. 2, 3 – обр. 3.

пературный пик в области 120–250°C с температурой максимума пика ( $T_{\text{макс}}$ ) 198°C, который соотносят с концентрацией слабых и средних кислотных центров и высокотемпературный пик в области 300–550°C с  $T_{\text{макс}}$  400 °C, относящийся к десорбции аммиака с сильных кислотных центров.

Из данных, представленных в табл. 2, видно, что наибольшим числом кислотных центров обладает обр. 1 (табл. 2), при этом отношение количества сильных кислотных центров к сумме средних и слабых для всех образцов одинаково и равно  $\sim 0.7$ .

На рис. 3 представлены изотермы адсорбции бензола на исследованных образцах цеолитов в координатах величина адсорбции (мкмоль/г) – относительное давление  $P/P_s$ , где  $P_s$  давление насыщенного пара бензола при температуре 200°C, рассчитанное по уравнению Антуана [20].

При температуре измерений удается зафиксировать только начальные участки изотерм. Все они имеют выпуклую форму в направлении оси ординат, что соответствует характеру хроматографических пиков с вертикальным фронтом и растянутым задним краем. В измеренном диапазоне  $P/P_s$  величина адсорбции бензола на образце 1 превышает соответствующее значение для обр. 2 и 3, что коррелирует с суммарным количеством поглощенного аммиака при ТПД-измерениях, тогда как для последних изотермы и количество адсорбированного аммиака практически совпадают.

Были рассчитаны предельные величины адсорбции бензола по уравнению Дубинина ( $a_0$ ) [21], значения которых приведены в табл. 1. Обращает на себя внимание тот факт, что для изученных образцов наблюдается корреляция величины

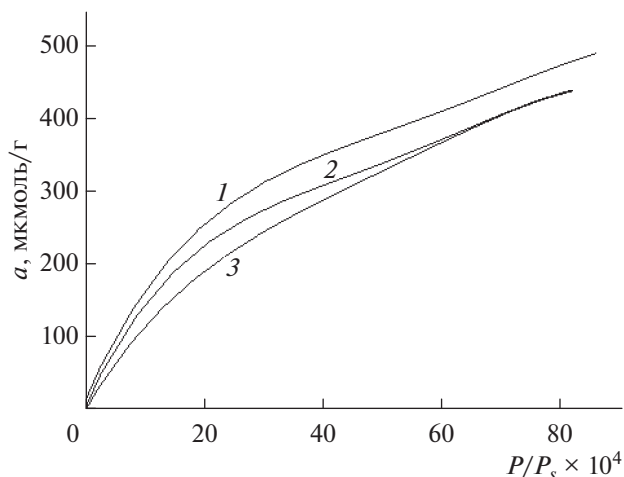


Рис. 3. Изотермы адсорбции бензола исходных образцов цеолита: 1 – обр. 1, 2 – обр. 2, 3 – обр. 3.

предельной адсорбции по бензолу и объема пор, определенного по адсорбции азота.

Спектры  $^{29}\text{Si}$  и  $^{27}\text{Al}$  ЯМР исходных цеолитов представлены на рис. 4 а и б. Рефлекс  $^{27}\text{Al}$  при 57 м.д. (рис. 4), соответствующий тетрагонально-координированным атомам алюминия в структуре цеолита незначительно сместился к 55 м.д. для обр. 3. Кроме того, для всех цеолитов в спектре появился широкий сигнал, совпавший с резонансом стандарта вблизи 0 м.д. и показывающий, что часть атомов алюминия находится вне структуры цеолитов.

Сопоставление положения сигналов (рис. 4) с литературными данными [22] для немодифицированного цеолита позволяет отнести рефлекс при  $-111.5$  м.д. в спектре  $^{29}\text{Si}$  ЯМР к структуре  $\text{Si}(\text{OSi})_4$ , а сигнал вблизи  $-104.2$  м.д. к гидратированным группам  $\text{Si}(\text{OH})(\text{OSi})_3$ .

Все спектры характерны для цеолитов структуры MFI, где интенсивный сигнал в районе  $-111.5$  с плечом в районе  $-115$  характеризуют центры  $\text{Si}(4\text{Si})$  и сигнал при  $-106$  относится к центрам  $\text{Si}(3\text{Si}1\text{Al})$ . Спектры образцов различаются шириной и интенсивностью сигналов. В частности, для обр. 3 в спектре проявляется преимущественно сигнал при  $-113$  м.д., а сигнал в районе  $-106$  м.д. на фоне сигнала центров  $\text{Si}(4\text{Si})$  имеет очень низкую интенсивность. Для остальных образцов интенсивность сигнала при  $-106$  м.д. гораздо выше и что же время ширина сигналов также больше. На основании этих данных можно сделать вывод, что обр. 1 и 2 более dealюминированы и имеют более упорядоченную структуру по сравнению с образцом.

Можно также отметить, что все образцы, кроме обр. 2, не дают сигналов в спектрах на ядрах кремния с переносом поляризации, что указыва-

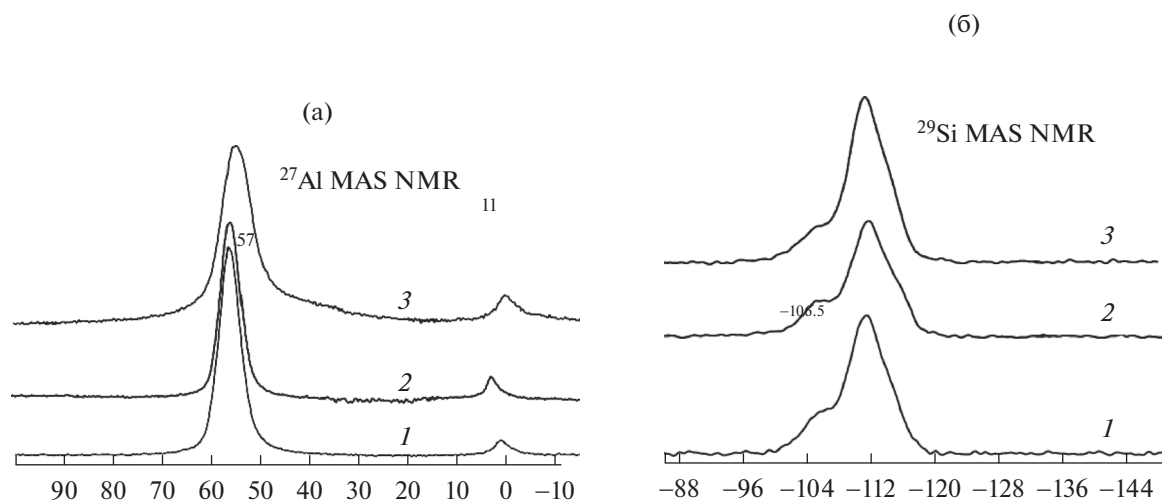


Рис. 4. Спектры  $^{27}\text{Al}$  ЯМР ВМУ и  $^{29}\text{Si}$  ЯМР ВМУ для исходных образцов цеолитов: 1 – обр. 1, 2 – обр. 2, 3 – обр. 3.

ет на очень малое содержание силанольных групп Si–OH в структуре образцов.

По данным ИКДО по типу OH групп, входящих в состав кислотных центров, образцы цеолита значительно отличаются (рис. 5). Полоса  $3590\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к брэнстедовским кислотным центрам (БКЦ) типа Al–OH(H) (тип 1), и полоса  $3654\text{ см}^{-1}$  (тип 2), относящаяся к мостиковой связи Al–O(H)–Si, являются сильными БКЦ, полоса  $3733\text{ см}^{-1}$  относится к изолированной Al–OH (тип-3) связи и это скорее основной центр. В обр. 1 преобладают центры типа 1. В спектре обр. 2 присутствуют полосы всех трех типов OH-групп, а также небольшая полоса от катиона гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$  ( $3250$  и  $3350\text{ см}^{-1}$ ) на поверхности цеолита. Причем эта полоса хорошо появляется в спектре обр. 2 при температуре  $200$  и  $300^\circ\text{C}$ , а при  $450^\circ\text{C}$  практически исчезает. В спектре обр. 3 также присутствуют полосы всех трех типов OH-групп. Вместе с тем суммарная интенсивность полос поглощения OH-группами разного типа на обр. 3 существенно выше.

В табл. 3 дано процентное распределение кислотных центров различных типов, исходя из того, что сумма количества всех OH-групп составляет

Таблица 3. Распределение кислотных центров в цеолитах

Тип центра	Образец 1	Образец 2	Образец 3
1 (%)	61	51	38
2 (%)	25.5	21	31
3 (%)	13.5	15	31
$\text{H}_3\text{O}^+$ (полоса $3350\text{ см}^{-1}$ )	–	13	–

100%, при условиях одинаковой подготовки образцов. В обр. 1 и 2 доля БКЦ разной силы примерно одинакова, но в обр. 2 появляются центры, относящиеся к катиону гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ . В обр. 3 содержание БКЦ типа 1, 2 и основных центров типа 3 приблизительно одинаково. Однако в сравнении с обр. 1 и 2 в спектре обр. 3 заметно меньше доля кислотных центров типа 1 и больше доля кислотных центров типа 2 и 3.

На основе изученных образцов цеолита были приготовлены катализаторы конверсии диметилового эфира в углеводороды и полученные результаты тестирования на установке в автономном режиме приведены в табл. 4.

Независимо от исходного цеолита катализаторы проявляют высокую активность в конверсии ДМЭ и хорошую селективность в образовании углеводородов  $\text{C}_{5+}$ . Наибольшая селективность по бензину достигнута на катализаторе на основе образца 2. При этом в составе получаемого жидкого продукта содержится ароматических соединений менее 7.0 мас. %, в т.ч. дурола не более 0.2 мас. %

Катализаторы были исследованы также в двухреакторной циркуляционной установке и полученные результаты приведены в табл. 5. Ранее было установлено, что при работе в двухреакторной установке при использовании синтез-газа с  $\text{H}_2/\text{CO} \geq 3$  в парогазовой смеси, поступающей на стадию получения углеводородов, наблюдается повышенное содержание метанола и при исчерпывающей конверсии диметилового эфира отмечена неполная его конверсия и селективность по углеводородам  $\text{C}_{5+}$  заметно снижается. Эта тенденция проявилась в значительной мере для образцов 1 и 3 в данном исследовании.

Как видно из табл. 5 наибольшую селективность по углеводородам  $\text{C}_{5+}$  и в этом режиме ис-

**Таблица 4.** Конверсия диметилового эфира в углеводороды C<sub>5+</sub>

Катализатор	Конверсия ДМЭ, %	S, мас. %	Состав бензина, мас. %				
			изо-парафины	n-парафины	циклич. парафины	олефины	ароматические (в т.ч. дурол)
Образец 1	99.5	78.4	64.9	11.8	13.3	1.8	8.2 (0.4)
Образец 2	99.8	82.9	63.1	13.4	14.5	2.4	6.5 (0.2)
Образец 3	98.8	79.1	67.9	8.5	9.2	2.0	12.4 (1.0)

1 – 0.5Pd/1ZnO/образец 1/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2 – 0.5Pd/1ZnO/образец 2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3 – 0.5Pd/1ZnO/образец 3/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, S – селективность образования бензина в расчете на углеводороды.

**Таблица 5.** Результаты испытания в двухреакторной установке

Катализатор	W (ДМЭ + метанол), ч <sup>-1</sup>	K <sub>CO</sub> , %	S, мас. %	Состав бензина, мас. %				CH <sub>4</sub> в сдвиге, об. %
				изопарафины	n-парафины	циклич. парафины	ароматические (дурол)	
Образец 1	1.0	93.0	57.5	77.8	4.2	7.4	10.6 (0.5)	2.2
Образец 2	1.0	99.6	80.5	71.3	6.6	8.1	14.0 (0.7)	2.4
Образец 3	1.0	93.0	65.5	68.8	7.1	7.4	12.0 (1.0)	2.9

пытаний показал катализатор на основе обр. 2. Для этого образца селективности образования углеводородов C<sub>5+</sub> в автономном испытании и в двухреакторной циркуляционной установке близки. В отличие от этого для обр. 1 и 3 наблюдается существенное снижение селективности образования углеводородов C<sub>5+</sub> при переходе к двухреакторному режиму работы.

Для всех образцов содержание изопарафинов в составе углеводородов C<sub>5+</sub> существенно выше в двухреакторной циркуляционной установке. Наиболее высокое содержание изопарафинов в соста-

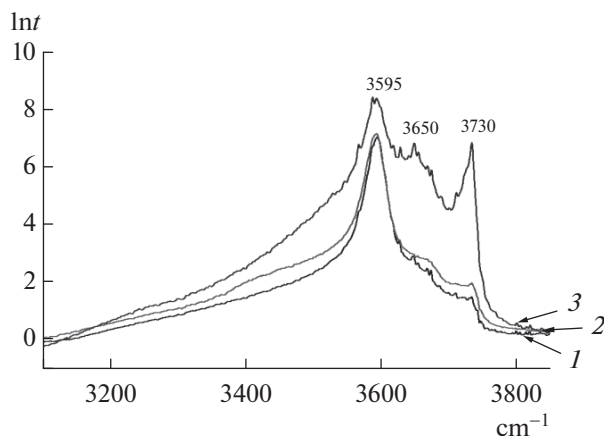
ве углеводородов C<sub>5+</sub> наблюдается на катализаторе на основе обр. 1.

Наблюдаемые закономерности связаны, по-видимому с тем, что влияние природы исходного цеолита проявляется гораздо сильнее, когда в исходной смеси присутствует метанол, как это имеет место в двухреакторной циркуляционной установке. Наибольшая селективность по углеводородам C<sub>5+</sub>, полученная на катализаторе на основе обр. 2, может быть связана с наличием H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-центров (табл. 3), которые, по всей видимости, усиливают конверсию метанола в бензин.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы” при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России (уникальный идентификатор проекта RFMEFI60714X0025).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Synthetic fuels: [Электронный ресурс] // Exxon Mobil. URL: <http://corporate.exxonmobil.com/en/company/worldwide-operations/catalysts-and-licensing/synthetic-fuels> (Дата обращения 28.03.2016).
2. Bellussi G., Millini R., Pollesel P. / J. of Catalysis. 2015. V. 328. P. 11.
3. The Primus Gas-to-Gasoline System. Simple. Robust. Economical / Primus Green Energy: [Электронный ресурс]. URL: <http://www.primusge.com/wp-content/uploads/2015/06/Primus-Green-Energy-Gasoline-Brochure.pdf> (Дата обращения 07.04.2016).



**Рис. 5.** ИК-спектры (ИКДО) при 450°C в аргоне: 1 – обр., 2 – обр. 2, 3 – обр. 3.

4. Высокооктановый бензин из синтез-газа. “Хеминанлагенбау Хемниц ГмбХ”: [Электронный ресурс] URL: [http://www.cac-chem.de/ru/Portaldata/1/Resources/publikationen/cac\\_stf\\_der.pdf](http://www.cac-chem.de/ru/Portaldata/1/Resources/publikationen/cac_stf_der.pdf) (Дата обращения 28.03.2016).
5. Инновационная технология получения высокооктановых бензинов из дегазируемого шахтного метана/ MyShared [Электронный ресурс] URL: <http://www.myshared.ru/slide/282506/> (Дата обращения 07.04.2016).
6. Schmidt S., Kuschel M., Seifert P., Meyer B. / 7th International Freiberg/Inner Mongolia in Huhhot, Inner Mongolia, China. 7-11 June 2015.
7. Haldor Topsoe A/S. EUR 11808 Selective hydrocarbon synthesis. Demonstration project. 1988. 23 p.
8. Fang H.L., Ven-Reuven M., Boyle R.E., Koros R.M. / Pat. US 2012/0116137 A1 (2012).
9. Колесниченко Н.В., Сливинский Е.В., Маркова Н.А., Розовский А.Я., Колбановский Ю.А., Платэ Н.А., Букина З.М., Лин Г.И. // Патент РФ № 2248341.
10. Хаджиев С.Н., Колесниченко Н.В., Лин Г.И., Маркова Н.А., Букина З.М., Ионин Д. А., Графова Г.М. // Патент РФ № 2442767.
11. Хаджиев С.Н., Колесниченко Н.В., Маркова Н.А., Букина З.М., Ионин Д.А., Кулумбегов Р.В. // Патент РФ № 2442650 от 23.11. 2010 г.
12. Meisel S.L., McCullough J.P., Lechtaler C.H., Weisz P.B. // Chem. Tech. 1976. P. 86.
13. Chen N.Y., Garwood W.E. // J. Catal. 1978. V. 52. P. 453.
14. Chen N.Y., Reagan W.J. // J. Catal. 1979. V. 59. P. 123.
15. Chang C.D., Lang W.H., Smith R.L. // J. Catal. 1979. V. 56. P.169.
16. Argauer R.J., Landolt G.R., Pat. US 3 702 886. 1972.
17. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984.
18. Broekhoff J.C.P., De Boer J.H. // J. Catal. 1967. V. 9. P. 15.
19. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. Под ред. Никитина Ю.С., Петровой Р.С. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1990.
20. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. Изд-во И.-Л. М. 1958.
21. Дубинин М.М. // Журн. физ. химии. 1965. V. 39. № 6. С. 1305.
22. Zhang F.Z., Guo X.W., Wang X.S., Li G.Y., Zhao Q., Bao X.H., Han X.W., Lin L.W. // Materials chemistry and physics. 1999. 60. P. 215.