

УДК 544.478.2

## Двухмаршрутное превращение метанола в олефины на катализаторе H-ZSM-5/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

А. А. Жох, А. И. Трипольский, П. Е. Стрижак

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины  
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: al.zhokh@gmail.com

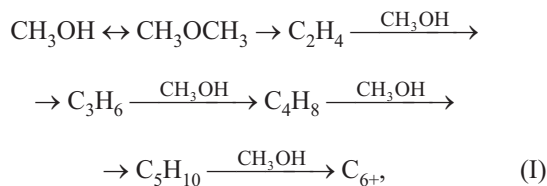
*Показано, что при превращении метанола на катализаторе H-ZSM-5/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с массовым соотношением цеолита и оксида алюминия 1/1 при увеличении парциального давления метанола скорость образования этилена, пропилена и бутилена изменяется экстремально, а скорость образования диметилового эфира монотонно увеличивается. С повышением температуры выход олефинов возрастает за счет повышения степени превращения метанола, а выход диметилового эфира проходит через максимум. Полученные данные объясняются в рамках предложенной кинетической схемы процесса, согласно которой образование диметилового эфира и олефинов протекает по разным маршрутам.*

**Ключевые слова:** цеолит H-ZSM-5, метанол, углеводороды.

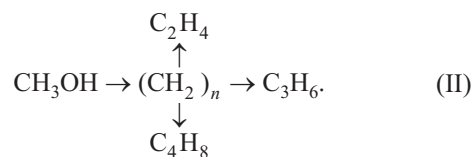
Цеолит H-ZSM-5 является перспективным катализатором синтеза углеводородов из метанола (methanol-to-hydrocarbons, МТН), а также крекинга углеводородов [1]. В реакции МТН на цеолитном катализаторе за счет увеличения длины углеводородной цепи происходит образование легких олефинов и углеводородов бензиновых фракций [2, 3].

Важным для практической реализации МТН процесса в промышленности является исследование механизма превращения метанола в углеводороды, а также кинетических особенностей этой реакции при использовании в качестве катализатора цеолита H-ZSM-5. Исследованию механизма превращения метанола посвящено несколько обзоров [4, 5]. В литературе представлены разные кинетические модели, которые базируются на различных механизмах этого процесса [6, 7]. В соответствии с одним из механизмов адсорбированные на поверхности катализатора молекулы метанола взаимодействуют между собой с образованием адсорбированных диметилового эфира и промежуточных продуктов, например карбена, взаимодействие которых в дальнейшем приводит к образованию этилена, а затем происходит наращивание длины цепи на один атом углерода за счет присоединения карбена [5]. Все предлагаемые в литературе механизмы превращения метанола на цеолите H-ZSM-5 можно свести к следующим двум схемам [4]:

последовательная схема роста длины углеводородной цепи



параллельная схема превращения метанола в углеводороды, в соответствии с которой образование последних происходит при участии адсорбированных на поверхности высокомолекулярных соединений. В этом случае образование легких олефинов происходит параллельно [8]:



Несмотря на то что перечисленные схемы являются упрощенными, использование более детальных механизмов затруднено вследствие невозможности экспериментально исследовать все промежуточные продукты [9].

Промышленные цеолитные катализаторы, как правило, содержат не только собственно цеолиты, но и связующие агенты. Типичным связующим для промышленных катализаторов на основе цеолитов является оксид алюминия [10]. Последний служит

катализатором превращения метанола в диметиловый эфир. Таким образом, использование связующего может вносить изменения в механизм превращения метанола, который справедлив для индивидуального цеолита.

Настоящая работа посвящена исследованию кинетики превращения метанола в углеводороды в присутствии катализатора на основе цеолита H-ZSM-5 и оксида алюминия с соотношением H-ZSM-5/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1/1. Для этого изучена каталитическая активность цеолитсодержащего катализатора в реакции синтеза углеводородов из метанола при варьировании концентрации метанола, на основании чего предложена новая кинетическая схема механизма реакции.

### Экспериментальная часть

Образец гранулированного катализатора с массовым соотношением H-ZSM-5/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1/1 получен смешением коллоидного раствора цеолита ZSM-5 (производства ЗАО «Нижегородские Сорбенты», Россия, кремниевое число Si/Al = 35) с Al(OH)<sub>3</sub>, осажденным из раствора Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (10 % мас.) расчетным количеством NaOH при комнатной температуре. Коллоидный раствор цеолита с Al(OH)<sub>3</sub> нагревали до 80 °С для упаривания воды до тех пор, пока вязкость смеси цеолита с гидроксидом алюминия позволила сформировать экструдаты на фильтре диаметром 2 мм. Экструдаты сушили при 80 °С и прокаливали при 550 °С на протяжении 4 ч, а затем активировали путем перевода цеолита ZSM-5 в каталитически активную водородную форму пропиткой 1 М раствором NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> на протяжении 24 ч и прокаливанием при 550 °С на протяжении 4 ч. Для проведения каталитических экспериментов гранулы катализатора были измельчены до размера частиц 0,25—2 мм.

Изотерма низкотемпературной адсорбции азота образца катализатора получена объемным методом с помощью прибора «Sorptomatic 1990» при температуре кипения жидкого азота 77 К. При этом образец предварительно дегазировали в потоке гелия при 300 °С на протяжении 5 ч. Удельную поверхность образца определяли, используя метод БЭТ. Диаметр, общий объем пор и их распределение по размерам рассчитывали по методу ВЛН.

Анализ фазового состава катализатора проводили с помощью дифрактометра «Bruker D8 Advance». Размер кристаллитов цеолита рассчитан по формуле Шеррера [11].

Каталитическая активность образца изучена точным методом в кварцевом реакторе диаметром 1 см и длиной 10 см в диапазоне температур 200—400 °С. В качестве газа-носителя использовали аргон с расходом потока 55 мл/мин. Расход газовой

смеси Ar — MeOH варьировали в пределах 58—68 мл/мин. Концентрацию метанола варьировали путем изменения температуры сатуратора. Навеска катализатора составляла 0,17 г. Продукты реакции анализировали на газовом хроматографе «CHROM-5» с капиллярной колонкой HP DB-1 длиной 30 м и внутренним диаметром 0,25 мм. Основные продукты реакции — диметиловый эфир и олефины C<sub>2</sub>—C<sub>4</sub>. Другие углеводороды обнаруживаются в следовых количествах. Эксперименты проводили при неполных показателях конверсии метанола. Варьированием размера зерен катализатора установлено, что на гранулах диаметром 0,25—0,5 мм превращение метанола протекает в кинетическом режиме, что обуславливает проведение исследований кинетики процесса на зернах такого же размера. Скорость образования продуктов (*r<sub>i</sub>*) выражали в молях метанола, потраченных на формирование *i*-го продукта за 1 с на 1 м<sup>2</sup> катализатора:

$$r_i = \frac{C_i V}{W S_0 \cdot 22400 \cdot 60} \quad (1)$$

где *C<sub>i</sub>* — мольная доля компонента; *S<sub>0</sub>* — площадь поверхности, м<sup>2</sup>; *W* — навеска катализатора, г; *V* — общая скорость потока, мл/мин.

### Результаты и обсуждение

На рис. 1, *a* приведена изотерма низкотемпературной адсорбции азота для катализатора H-ZSM-5/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1/1. Для микропористых твердых тел характерна изотерма I типа согласно номенклатуре ИЮПАК [12]. С увеличением относительного давления адсорбата заполнение пор происходит по механизму капиллярной конденсации, что отвечает IV типу изотерм, которые характерны для мезопористых тел с размером пор в диапазоне 2—100 нм. Петля гистерезиса в области высоких значений относительного давления адсорбата отвечает типу H4 согласно номенклатуре ИЮПАК и свидетельствует о наличии микропор, связанных с мезопорами. Таким образом, изотерма адсорбции является комбинацией I и IV типов изотерм адсорбции [12]. Наличие широкой петли гистерезиса в области высоких значений относительного давления свидетельствует о неоднородном характере мезопор, а также о наличии микропор, с которыми связаны мезопоры.

На основании изотермы рассчитаны следующие структурные характеристики катализатора: площадь поверхности БЭТ 272 м<sup>2</sup>/г, средний размер пор (ВЛН) 4 нм, внешняя площадь поверхности 21 м<sup>2</sup>/г, объем пор 0,22 см<sup>3</sup>/г, объем микропор 0,04 см<sup>3</sup>/г, площадь поверхности мезопор 177 м<sup>2</sup>/г.

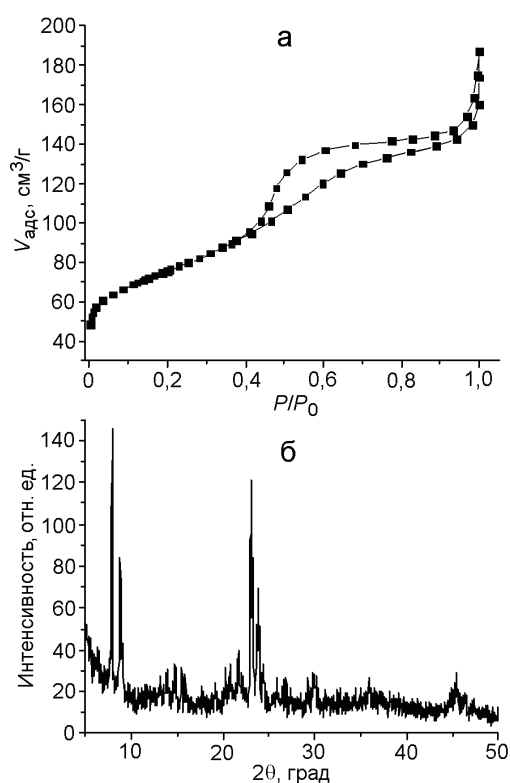


Рис. 1. Изотерма низкотемпературной адсорбции азота (а) и дифрактограмма (б) для катализатора на основе цеолита H-ZSM-5 и оксида алюминия с соотношением H-ZSM-5/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1/1.

На рис. 1, б приведена дифрактограмма катализатора H-ZSM-5/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1/1. Интенсивность пиков в диапазоне  $2\theta = 21,85^\circ$ — $24,55^\circ$  свидетельствует о наличии кристаллической фазы цеолита [13]. Размер кристаллитов цеолита, рассчитанный по формуле Шеррера, в соответствии с пиками при  $2\theta = 8,00^\circ$ — $8,95^\circ$  [11] находится в пределах 25—40 нм. Также следует отметить, что оксид алюминия, приготовленный вышеописанным способом, не имеет пиков на дифрактограмме, что свидетельствует о полном отсутствии кристаллической фазы.

На рис. 2, а приведена температурная зависимость выхода углеводородов и диметилового эфира, а также конверсии метанола. Данные, приведенные на рис. 2, а, свидетельствуют о том, что с повышением температуры выход олефинов, а также конверсия метанола увеличиваются. Выход диметилового эфира увеличивается до температуры 400 °С, после чего уменьшается.

Исследование кинетики процесса проводили при температуре 350 °С. На рис. 2, б представлена зависимость скорости образования диметилового эфира и углеводородов от концентрации метанола, с увеличением которой скорость образования димети-

лового эфира повышается, в то время как скорости образования олефинов проходят через максимум, что согласуется с данными, полученными в работе [14]. Такой экстремальный характер скоростей образования олефинов и монотонно возрастающая скорость образования диметилового эфира могут быть обусловлены тем, что образование олефинов и диметилового эфира протекает различными путями и не имеет общей скоростьюопределяющей стадии.

В настоящее время в литературе обсуждаются различные механизмы процесса МТН. Например, в работах [15, 16] сформулированы детальные кинетические модели, состоящие из 726 элементарных стадий, описывающих образование 142 олефинов. В то же время во многих работах (например, [5, 14, 17, 18]) использованы кинетические модели, основанные на упрощенных механизмах реакции МТН. Данные модели не учитывают стадий адсорбции реагентов, а также скоростей образования диметилового эфира.

Учет адсорбции реагентов, а также характера изменения скорости образования диметилового эфира может дать важную информацию о возможном механизме реакции. На основании полученных результатов и анализа литературных данных нами предложен следующий механизм превращения метанола:

1.  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{Z} = \text{CH}_3\text{OHZ}$ ,
2.  $\text{CH}_3\text{OHZ} + \text{Z} = \text{CH}_2\text{Z} + \text{H}_2\text{OZ}$ ,
3.  $\text{CH}_3\text{OHZ} + \text{CH}_2\text{Z} \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + 2\text{Z}$ ,
4.  $\text{CH}_2\text{Z} + \text{CH}_2\text{Z} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{Z} + \text{Z} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$ ,
5.  $\text{CH}_2\text{Z} + \text{C}_2\text{H}_4\text{Z} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6\text{Z} + \text{Z} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6$ ,
6.  $\text{CH}_2\text{Z} + \text{C}_3\text{H}_6\text{Z} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8\text{Z} + \text{Z} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8$ ,
7.  $\text{H}_2\text{OZ} = \text{H}_2\text{O} + \text{Z}$ ,

где Z — активный центр; CH<sub>2</sub>Z — адсорбированная на Z метиленовая частица, являющаяся продуктом дегидратации метанола.

Первой стадией является равновесная адсорбция спирта на кислотных центрах катализатора. С учетом этого естественно предположить, что второй стадией является дегидратация адсорбированного метанола с участием свободного кислотного центра поверхности. В этой равновесной стадии образуется адсорбированная на активном центре группа CH<sub>2</sub>. Эта группа является общей как для последовательного, так и для параллельного механизмов образования углеводородов. Легкие углеводороды могут формироваться непосредственно путем последовательного

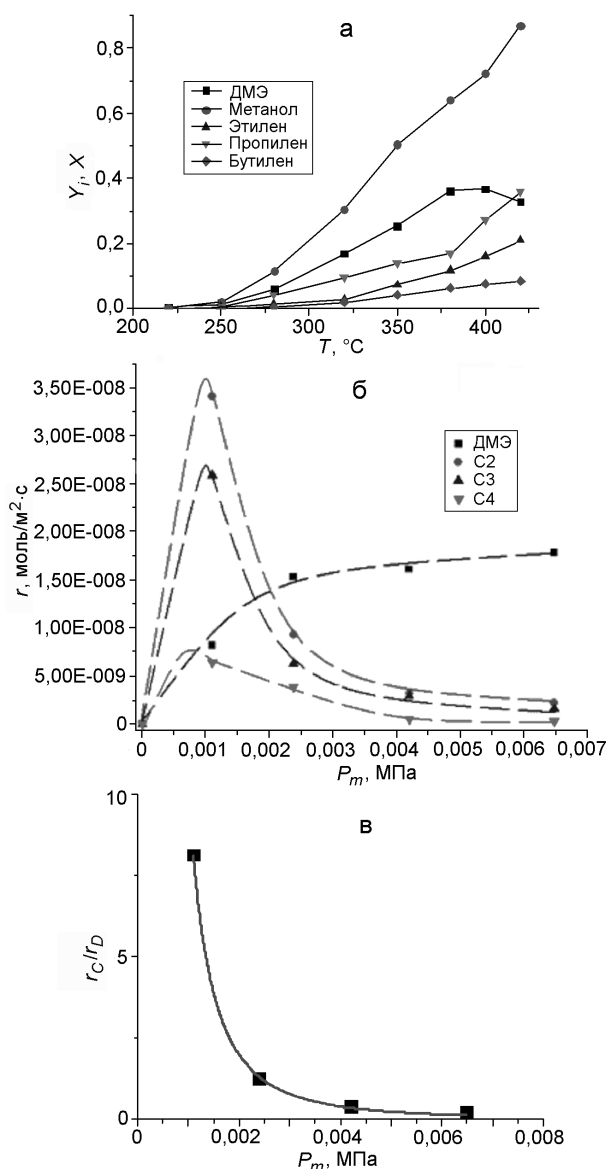


Рис. 2. Зависимости выхода ( $Y_i$ ) олефинов и диметилового эфира, а также конверсии ( $X$ ) метанола от температуры (а), скорости образования продуктов реакции, отнесенные к удельной поверхности катализатора, от концентрации превращенного метанола при температуре 350 °С и начальной концентрации метанола 10 % (б) и соотношений скоростей образования углеводородов и диметилового эфира от концентрации метанола (точки — экспериментальные данные, линия — количественная аппроксимация зависимости согласно уравнению (12)) (в).

объединения нескольких  $\text{CH}_2\text{Z}$ . Образование диметилового эфира происходит при взаимодействии  $\text{CH}_2\text{Z}$  и адсорбированного спирта.

Легкие углеводороды продуцируются за счет последовательной конденсации  $\text{CH}_2\text{Z}$  с последующей десорбцией сформированного олефина. После-

дующие стадии, описывающие рост углеродной цепи, аналогичны стадии 4. Следовательно, стадия 4 определяет скорость формирования всех олефинов и других углеводородов.

Стадии 1 и 2 схемы (2) являются равновесными и соответственно описываются следующими уравнениями:

$$K_1 = \frac{\theta_m}{P_m \theta^0},$$

$$K_2 = \frac{\theta_{\text{CH}_2} \theta_{\text{H}_2\text{O}}}{\theta_m \theta^0}, \quad (3)$$

где  $K_i$  — константы равновесия соответствующих стадий;  $\theta_i$  — доля поверхности, занятой соответствующим компонентом;  $P_m$  — парциальное давление метанола;  $\theta^0$  — доля свободной поверхности.

Скорость образования диметилового эфира  $r_D$  и суммарная скорость образования олефинов  $r_C$  определяются, согласно предложенному механизму (схема (2)), следующим образом:

$$r_D = k_3 \theta_m \theta_{\text{CH}_2} = k_3 (K_1 P_m)^{3/2} \sqrt{K_2} (\theta^0)^2, \quad (4)$$

$$r_C = k_4 \theta_{\text{CH}_2} \theta_{\text{H}_2\text{O}} = k_4 K_1 K_2 P_m (\theta^0)^2. \quad (5)$$

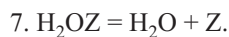
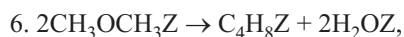
Уравнение баланса заполнения активных центров  $Z$  имеет следующий вид:  $1 = \theta^0 + \theta_m + \theta_{\text{CH}_2} + \theta_{\text{H}_2\text{O}}$ , где  $\theta_m$ ,  $\theta_{\text{H}_2\text{O}}$  и  $\theta_{\text{CH}_2}$  — степени покрытия поверхности адсорбированным метанолом, водой и частицами  $\text{CH}_2$  соответственно. В этом случае скорости образования диметилового эфира и олефинов выражаются уравнениями

$$r_D = \frac{k_3 (K_1 P_m)^{3/2} \sqrt{K_2}}{(1 + K_1 P_m + K_7 P_{\text{H}_2\text{O}} + 2\sqrt{K_1 K_2 P_m})^2}, \quad (6)$$

$$r_C = \frac{k_4 K_1 K_2 P_m}{(1 + K_1 P_m + K_7 P_{\text{H}_2\text{O}} + 2\sqrt{K_1 K_2 P_m})^2}. \quad (7)$$

Существует принципиально иной вариант механизма, когда процесс синтеза диметилового эфира и олефинов протекает без предварительной дегидратации метанола, который предложен в работе [4]:

1.  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{Z} = \text{CH}_3\text{OHZ}$ ,
2.  $2\text{CH}_3\text{OHZ} = \text{CH}_3\text{OCH}_3\text{Z} + \text{H}_2\text{OZ}$ ,
3.  $\text{CH}_3\text{OCH}_3\text{Z} \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{Z}$ ,



Стадиями, приводящими к синтезу других углеводородов, являются 4, 5 и 6. Для такого механизма скорости образования эфира и этилена выражаются следующим образом:

$$r_D = k_3\theta_D = k_3K_1K_2P_m\theta^0 = \frac{k_3K_1\sqrt{K_2}P_m}{1 + K_1P_m + K_7P_{\text{H}_2\text{O}} + 2\sqrt{K_1K_2}P_m}, \quad (9)$$

$$r_C = k_4\theta_D\theta^0 = k_4K_1K_2P_m(\theta^0)^2 = \frac{k_4K_1\sqrt{K_2}P_m}{(1 + K_1P_m + K_7P_{\text{H}_2\text{O}} + 2\sqrt{K_1K_2}P_m)^2}. \quad (10)$$

Скорости образования пропилена и бутилена пропорциональны скорости образования этилена. Если предположить, что стадия 2 в схеме (8) не равновесная, тогда она является общей стадией для образования всех продуктов превращения метанола:

$$r = k_2\theta_m^2 = k_2(K_1P_m\theta^0)^2 = k_2 \left( \frac{K_1P_m}{1 + K_1P_m + K_7P_{\text{H}_2\text{O}} + 2\sqrt{K_1K_2}P_m} \right)^2. \quad (11)$$

Обычно предполагается взаимодействие двух адсорбированных молекул спирта с формированием адсорбированного диметилового эфира, превращение которого приводит к синтезу углеводородов, или же формирование углеводородов происходит при участии адсорбированных на поверхности высокомолекулярных соединений с формулой  $(\text{CH}_2)_n$ . В настоящее время нет достаточно убедительных аргументов в пользу какого-то одного механизма. Вероятно, в действительности процесс происходит одновременно по обоим механизмам и в зависимости от условий процесса один из них может преобладать над другим.

Анализ уравнений (6), (7) показывает, что скорость образования диметилового эфира возрастает с увеличением концентрации метанола, а скорость образования этилена является функцией с максимумом, что

хорошо соответствует экспериментальным данным, как показано на рис. 2, б. Отметим, что при достижении равновесия в стадии 3 схемы (8) и лимитировании скорости образования эфира десорбцией продукта кинетические уравнения формально не изменятся.

Анализ уравнений (9), (10) показывает, что такая система уравнений также описывает полученные нами экспериментальные кинетические зависимости, поскольку очевиден экстремальный характер зависимости скоростей формирования олефинов, а также постоянное увеличение скорости образования диметилового эфира, что соответствует данным на рис. 2, б.

Учет неравновесности стадии 2 схемы (8) (уравнение (11)) показывает, что система уравнений (9) и (11) не описывает экспериментальную кинетику превращения метанола, поскольку теоретические уравнения полагают зависимость, совершенно иную, чем получена в ходе эксперимента (рис. 2, б). Следовательно, механизм образования олефинов из метанола через промежуточное формирование диметилового эфира на катализаторе в условиях данного эксперимента не реализуется.

Кроме того, дополнительную информацию о возможном механизме реакций может дать анализ соотношений скоростей образования диметилового эфира и олефинов. Отношение скоростей образования диметилового эфира и олефинов (уравнения (6) и (7)) определяется выражением

$$\frac{r_C}{r_D} = \frac{k_4}{k_3} \sqrt{\frac{K_2}{K_1}} \frac{1}{\sqrt{P_m}}, \quad (12)$$

соответствующим экспериментальной зависимости, приведенной на рис. 2, в. Это может быть экспериментальным подтверждением предложенного нами механизма (схема (2)). Следует отметить, что численные значения констант в уравнении (12) не влияют на качественный характер полученной экспериментальной зависимости, которая является обратно пропорциональной корню квадратному давления метанола.

Для уравнений (9), (10) соотношение скоростей образования продуктов имеет следующий вид:

$$\frac{r_C}{r_D} = \frac{k_4}{k_3} \frac{P_m}{1 + K_1P_m + K_7P_{\text{H}_2\text{O}} + 2\sqrt{K_1K_2}P_m}, \quad (13)$$

тогда как для уравнений (9) и (11) определяется выражением

$$\frac{r_C}{r_D} = \frac{k_4}{k_2} (1 + K_1P_m + K_7P_{\text{H}_2\text{O}} + 2\sqrt{K_1K_2}P_m). \quad (14)$$

Таким образом, полученные результаты дают основание предположить, что реакция превращения метанола в углеводороды на катализаторе H-ZSM-5/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с массовым соотношением цеолита и оксида алюминия 1/1 протекает посредством дегидратации метанола, адсорбированного на кислотном центре катализатора, с последующей конденсацией образовавшихся частиц CH<sub>2</sub>. Такой механизм противоречит имеющимся в литературе представлениям [4, 5], согласно которым образование олефинов протекает через промежуточный синтез диметилового эфира. Отметим, что полученные в работе данные не исключают комбинацию последовательного механизма образования углеводородов с параллельной схемой синтеза посредством крекинга адсорбированных на поверхности высокомолекулярных соединений. Однако обоснование такого «смешанного» механизма требует дальнейших экспериментальных исследований.

Изучение особенностей превращения метанола на катализаторе H-ZSM-5/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с соотношением цеолита и оксида алюминия 1/1 способствует более полному пониманию механизма превращения метанола при использовании катализатора, полученного аналогично промышленным цеолитсодержащим катализаторам.

Авторы выражают благодарность В. И. Гриценко, О. З. Диденко за помощь в организации и проведении каталитического эксперимента.

### Література

1. Соляр Б. З., Глазов Л. Ш., Климцева Е. А. и др. // Химия и технология топлив и масел. — 2010. — 3. — С. 19—23.
2. Arcoumanis C., Bae C., Crookes R., Kinoshita E. // Fuel. — 2008. — 87. — P. 1014—1030.
3. Fleisch T. H., Basu A., Gradassi M. J., Masin J. G. // Stud. Surface Sci. and Catal. — 1997. — 107. — P. 117—126.
4. Khadzhiev S. N., Magomedova M. V., Peresyphkina E. G. // Petrol. Chem. — 2014. — 54, N 4. — P. 245—269.
5. Khadzhiev S. N., Magomedova M. V., Peresyphkina E. G. // Petrol. Chem. — 2015. — 55, N 7. — P. 503—521.
6. Hadi N., Niaei A., Nabavi S. R. et al. // Chem. Biochem. Eng. Q. — 2014. — 28, N 1. — P. 53—63.
7. Taheri Najafabadi A., Fatemi S., Sohrabi M., Salmasi M. // J. Ind. and Eng. Chem. — 2012. — 18, N 1. — P. 29—37.
8. Fadaeeryeni S., Sohrabi M., Royae S. J. // Petrol. Sci. and Technol. — 2015. — 33, N 10. — P. 1093—1100.
9. Ying L., Yuan X., Ye M. et al. // Chem. Eng. Res. and Design. — 2015. — 100. — P. 179—191.
10. Deutschmann O., Knözinger H., Kochloefl K., Turek T. Heterogeneous catalysis and solid catalysts // Ulmann's encyclopedia of industrial chemistry. — Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2009.
11. Khatamian M., Irani M. // J. Iran. Chem. Soc. — 2009. — 6, N 1. — P. 187—194.
12. Lu R., Tangbo H., Wang Q., Xiang S. // J. Natural Gas Chem. — 2003. — 12, N 1. — P. 56—62.
13. Amin N. A. S., Anggoro D. D. // J. Natural Gas Chem. — 2003. — 12, N 2. — P. 123—134.
14. Aguayo A. T., Mier D., Gayubo A. G. et al. // Ind. and Eng. Chem. Res. — 2010. — 49, N 24. — P. 12371—12378.
15. Park T.-Y. Y., Froment G. F. // Ind. and Eng. Chem. Res. — 2001. — 40, N 20. — P. 4172—4186.
16. Park T.-Y. Y., Froment G. F. // Ind. and Eng. Chem. Res. — 2001. — 40, N 20. — P. 4187—4196.
17. Wang W., Jiang Y., Hunger M. // Catal. Today. — 2006. — 113. — P. 102—114.
18. Bjørge M., Akyalcin S., Olsbye U. et al. // J. Catal. — 2010. — 275. — P. 170—180.

Поступила в редакцию 7 апреля 2017 г.

В окончательном варианте 14 апреля 2017 г.

## Двомаршрутне перетворення метанолу в олефіни на катализаторі H-ZSM-5/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

О. О. Жох, А. І. Трипольський, П. Є. Стрижак

Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України  
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: al.zhokh@gmail.com

Показано, що при перетворенні метанолу на катализаторі H-ZSM-5/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> з масовим співвідношенням цеоліту та оксиду алюмінію 1/1 зі збільшенням парціального тиску метанолу швидкість утворення етилену, пропілену і бутілену змінюється екстремально, а швидкість утворення диметилового ефіру монотонно збільшується. З підвищенням температури вихід олефінів зростає за рахунок підвищення ступеня перетворення метанолу, а вихід диметилового ефіру проходить через максимум. Одержані дані можна пояснити в рамках запропонованої кінетичної схеми процесу, згідно з якою утворення диметилового ефіру і олефінів відбувається за різними маршрутами.

**Ключові слова:** цеоліт H-ZSM-5, метанол, вуглеводні.

## Two-path Conversion of Methanol to Olefins on H-ZSM-5/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst

*A. A. Zhokh, A. I. Tryposkyi, P. E. Strizhak*

L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine  
Prosp. Nauky, 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: al.zhokh@gmail.com

*It is demonstrated that during the methanol conversion on H-ZSM-5/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst with 1/1 zeolite/alumina mass ratio increasing the methanol partial pressure leads to an increase in the formation rate of ethylene, propylene, and butylene, which passes through the maximum, whereas the dimethyl ether rate formation increases monotonically. Increasing the reaction temperature leads to an increase in the olefin yield due to enhancement of methanol conversion rate, whereas the dimethyl ether yield passes through the maximum. The obtained results may be explained in the frame of the proposed kinetic scheme of the process, according to which the dimethyl ether and olefin formation follows different routes.*

**Key words:** zeolite H-ZSM-5, methanol, hydrocarbons.