ЦЕНТР НОВЫХ ХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ «ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА ИМ. Г.К. БОРЕСКОВА СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»

На правах рукописи

Amor

Алтынкович Евгений Олегович

ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ С4 В ЭТИЛЕН И ПРОПИЛЕН С РЕГУЛИРУЕМОЙ АКТИВНОСТЬЮ В РЕАКЦИЯХ ПЕРЕНОСА ВОДОРОДА

2.6.12 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

> Научный руководитель: кандидат химических наук, Потапенко Олег Валерьевич

ОГЛАВЛЕНИЕ

	стр.
СПИСОК	СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ 4
введени	4E6
ГЛАВА 1.	. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 10
1.1. Пр	оцессы получения низших олефинов и ароматических углеводородов 10
1.1.1.	Пиролиз 10
1.1.2.	Каталитический крекинг вакуумного газойля 12
1.1.3.	Дегидрирование легких алканов13
1.1.4.	Метатезис олефинов 17
1.1.5.	Крекинг и ароматизация фракции С ₄ 18
1.1.6.	Получение низших олефинов и ароматических углеводородов из
метано	ола21
1.2. Ст	роение и свойства цеолитов
1.2.1.	Цеолит ZSM-5
1.2.2.	Цеолит феррьерит
1.2.3.	Цеолит морденит
1.2.4.	Цеолит Ү 31
1.3. Me	еханизм крекинга бутан-бутиленовой фракции 35
1.4. Ис	следование превращения алкенов при использовании одноатомных
спиртов	
1.5. Mo	одифицирование цеолита ZSM-5 42
1.5.1.	Щелочная обработка 42
1.5.2.	Модифицирование соединениями фосфора 47
1.5.3.	Модифицирование щелочными и щелочноземельными элементами 50
1.5.4.	Модифицирование металлами других групп 51
Заключен	ие к главе 1 55
ГЛАВА 2.	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 57
2.1. Мод	ифицирование активного компонента катализатора 57
2.1.1.1	Модифицирование цеолита ZSM-5 соединениями фосфора 57
2.1.2. I	Щелочная обработка цеолита ZSM-5 57
2.2. При	готовление катализатора

2.3. Исследование физико-химических свойств цеолитов и катализаторов 5	8
2.4. Исследование каталитических свойств катализаторов 6	0
2.5. Анализ продуктов реакции и расчет показателей процесса 6	2
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТОВ И КАТАЛИЗАТОРОВ6	4
3.1. Изучение свойств модифицированных соединениями фосфора цеолитов ZSM-5	4
3.1.1. Исследование кислотных свойств 6	6
3.1.2. Исследование пористой структуры 6	7
3.1.3. ЯМР анализ модифицированных соединениями фосфора образцов7	2
3.2. Изучение свойств обработанных щелочью цеолитов ZSM-57	8
3.2.1. Изучение текстурных характеристик7	9
3.2.2. Химический состав и кислотные свойства	0
3.2.3. ЯМР анализ обработанных щелочью образцов	2
Заключение к главе 3	7
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ БУТАН-БУТИЛЕНОВОЙ ФРАКЦИИ	9
4.1. Исследование направлений превращения 3-метилбутанола-1 на модифицированных катализаторах	0
4.2. Исследование превращения низкомолекулярных спиртов	5
4.3. Исследование превращения бутан-бутиленовой фракции 10	1
4.4. Влияние состава матрицы катализатора на состав продуктов превращения бутан-бутиленовой фракции 10	8
4.5. Исследование превращения изобутана11	1
Заключение к главе 4 11	5
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 11	7
ВЫВОДЫ 11	9
БЛАГОДАРНОСТИ	1
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	2

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АЭС-ИСП – атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой

- ББФ бутан-бутиленовая фракция
- БТК бензол-толуол-ксилольная фракция
- ДМЭ диметиловый эфир
- ДЭЭ диэтиловый эфир
- КПВ коэффициент переноса водорода
- МСПС массовая скорость подачи сырья
- МТБЭ метил-трет-бутиловый эфир
- ПБФ пропан-бутановая фракция
- ППФ пропан-пропиленовая фракция
- ХМС хромато-масс-спектроскопия
- ШФЛУ широкая фракция легких углеводородов
- ЭТБЭ этил-трет-бутиловый эфир
- ЯМР ядерный магнитный резонанс
- DCC (deep catalytic cracking) глубокий каталитический крекинг
- FCC (fluid catalytic cracking) каталитический крекинг в псевдоожиженном слое
 - FER цеолит феррьерит

GTA – (gas to aromatics) технология получения ароматических углеводородов из фракции С₄, реализуемая компанией SINOPEC

MAS – (Magic Angel Spinning) метод исследования твердотельных образцов в ЯМР-спектроскопии заключающийся во вращении образца под «магическим углом» 54° 44' по отношению к внешнему магнитному полю

MOR – цеолит морденит

MTH – (methanol to hydrocarbons) каталитический процесс получения углеводородов из метанола, преимущественно ароматических

MTO – (methanol to olefins) каталитический процесс получения олефинов из метанола

Р/Е – отношение массовых выходов пропилена к этилену

SiO₂/Al₂O₃ – силикатный модуль цеолита; мольное отношение оксида кремния к оксиду алюминия

ТВАОН – гидроксид тетрабутиламмония (N,N,N-Трибутил-1бутанаминийгидроксид)

ТРАОН – гидроксид тетрапропиламмония (N,N,N-Трипропил-1пропанаминийгидроксид)

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Этилен и пропилен, а также бензол, толуол и ксилолы являются одними из основных мономеров для получения широкого ассортимента продуктов нефтехимии. В последние десятилетия сохраняется устойчивая тенденция роста мирового спроса на легкие олефины и ароматические углеводороды, который опережает темп их производства. По прогнозам [1, 2] спрос на продукцию нефтехимии будет ежегодно увеличиваться на 4,0-4,3 %. Аналитический центр при правительстве РФ ожидает увеличение спроса на легкие олефины и ароматические углеводороды на 40 % к 2030 г., а к 2050 г. на 60-65 % [3].

Мощностей традиционных процессов получения этилена и пропилена (каталитический крекинг, пиролиз) недостаточно для удовлетворения растущего Ароматические углеводороды бензол-толуол-ксилольной фракции спроса. получают, преимущественно, в процессе каталитического риформинга. Однако, жесткие требования к сырью по содержанию примесей и использование дорогостоящих платиновых катализаторов являются сдерживающими факторами для наращивания мощностей установок риформинга [4, 5]. В связи с этим, для производства увеличения продуктов нефтехимии необходимо развивать альтернативные способы их получения. Одним из таких процессов может выступать превращение углеводородов С₄ на цеолитсодержащих катализаторах. Процесс проводится в неподвижном слое катализатора при температурах 400-600 °С и давлении 0,1-0,5 МПа. Превращение бутан-бутиленовой фракции также отличается гибкостью по составу сырья, что позволяет широко интегрировать процесс на нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятиях [6–9].

Наибольшее распространение в качестве активного компонента катализаторов получения легких олефинов и ароматических углеводородов из фракций С₄ получил цеолит ZSM-5. Для увеличения выхода целевых продуктов цеолит ZSM-5 часто модифицируют различными способами (деалюминирование,

щелочная обработка) и элементами (фосфор, щелочные металлы, лантан, железо и др) [10, 11].

Один из способов повышения селективности катализатора по легким олефинам или ароматическим углеводородам является изменение активности цеолита ZSM-5 в реакциях переноса водорода — бимолекулярных реакциях перераспределения водорода между карбений-ионом, образуемым при взаимодействии олефина и кислотного центра Бренстеда, и молекулой углеводорода с образованием парафина и арена.

Цель работы: установление влияния модифицирования цеолитного катализатора соединениями фосфора и гидроксидом натрия на активность в реакциях переноса водорода и разработка цеолитсодержащих катализаторов превращения бутан-бутиленовой фракции, обеспечивающих высокую активность и селективность образования олефинов C₂, C₃.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

Определение физико-химических свойств модифицированных цеолитов
ZSM-5 (координация атомов алюминия и кремния в решетке, кислотные и текстурные характеристики цеолита);

 Установление влияния химического модифицирования цеолитов ZSM-5 на их активность в реакциях переноса водорода при превращении модельного сырья
алифатических спиртов;

 Определение компонентного состава катализатора превращения бутанбутиленовой фракции, обеспечивающего наибольший выход этилена и пропилена.

Научная новизна. Впервые установлено, что щелочная обработка цеолита ZSM-5 приводит к повышению его активности в реакциях переноса водорода, а модифицирование соединениями фосфора снижает его активность в этих реакциях. Обработка цеолита P-ZSM-5 в среде водяного пара (760 °C, 100% H₂O пар, 5 ч) не приводит к изменению его текстурных характеристик.

Подобраны оптимальный состав катализатора превращения бутанбутиленовой фракции – матрица на основе бентонитовой глины и оксида алюминия, цеолит ZSM-5 с модулем 80 и содержанием фосфора 4 % мас., и условия процесса – температура 590 °С и массовой скорости подачи сырья = 2,5 ч⁻¹ позволяющие получить высокий выход олефинов C_2, C_3 38,4 % мас.

Практическая значимость. Катализатор на основе цеолита ZSM-5, модифицированного соединениями фосфора, перспективен для использования в процессе каталитического крекинга легкого углеводородного сырья с целью повышения выхода легких олефинов. Катализатор на основе цеолита ZSM-5, обработанный щелочью, имеет перспективу использования в качестве добавки к катализаторам крекинга, позволяющей повысить выход толуол-ксилольной фракции. Результаты исследования защищены патентом РФ (2688662 РФ).

Основные положения, выносимые на защиту:

– Физико-химические свойства цеолитов ZSM-5, модифицированных соединениями фосфора и гидроксидом натрия;

Влияние физико-химических свойств модифицированных цеолитов ZSM-5
на их активность в реакциях переноса водорода при превращении модельного
сырья – алифатических спиртов;

– Компонентный состав катализатора превращения бутан-бутиленовой фракции, обеспечивающего наибольший выход этилена и пропилена.

Апробация работы. Основные результаты работы были доложены на V Всероссийской научной молодёжной школе-конференции «Химия под знаком «Сигма» исследования, инновации, технологии» (Омск, 2016); V Всероссийской «Актуальные проблемы нефтехимии» конференции (Звенигород, 2016); Юбилейной научной конференции «XXI век: Химия в жизнь» (Омск, 2019); VIII Всероссийской научно-технической конференции «Россия молодая: передовые технологии – в промышленность» (Омск, 2019); XL Региональной студенческой научно-практической конференция «Молодежь третьего тысячелетия» (Омск, 2016); XXXIX Региональной студенческой научно-практической конференции «Молодёжь третьего тысячелетия» (Омск, 2015); XV научно-техническая конференция АО «Газпромнефть-ОНПЗ» (Омск, 2018); XVIII научно-техническая конференция АО «Газпромнефть-ОНПЗ» (Омск, 2021).

Личный вклад автора. Автор принимал участие в постановке цели и задач исследования, самостоятельно осуществлял модифицирование цеолитов и синтез катализаторов, участвовал в обработке и интерпретации результатов физикохимических исследований, непосредственно проводил изучение каталитических свойств катализаторов.

Публикации. По результатам исследования опубликовано 6 статей в рецензируемых журналах, 8 тезисов докладов в сборниках трудов научных конференций, 1 патент РФ.

Структура и объем диссертации. Диссертация включает введение, 4 главы, заключение, выводы, список литературы. Объем работы составляет 137 страниц, включая 40 рисунков и 23 таблицы. Список цитируемой литературы включает 159 наименований.

Работа выполнялась согласно планам НИР (госзадание) ЦНХТ ИК СО РАН проекты V.46.2.4, АААА-А21-121011890074-4, ФЦП – соглашение № 05.607.21.0309 (№05-15-2019-1854).

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Процессы получения низших олефинов и ароматических углеводородов 1.1.1. Пиролиз

Пиролиз – процесс деструктивного и целенаправленного превращения исходных углеводородов в низшие олефины при температуре выше 750 °С в присутствии перегретого водяного пара с последующим резким охлаждением продуктов до 370-420 °С [9]. В пиролиз вовлекают различные виды сырья – этан, пропан, бутаны, пентановую и гексановую фракции, широкую фракцию легких углеводородов, прямогонный бензин, бензины-рафинаты, атмосферный газойль [13]. В зависимости от используемого сырья в процессе пиролиза получают ценные нефтехимические продукты: этилен, пропилен, бутены, бутадиен и бензол [14]. От группового состава сырья существенно зависит структура получаемых продуктов. Применение сырья с высоким содержанием н-парафинов целесообразно, когда желательно получить этилен с минимальным выходом побочных продуктов. Увеличение доли нафтенов в сырье повышает выход бутенов и бутадиена, а изопарафинов вовлечение приводит к росту выхода пропилена [15]. Ароматические углеводороды не претерпевают существенных изменений при средних температурах (600-750 °C) и малом времени контакта (до 0,1 сек), а при повышенных температурах конденсируются с образованием кокса и смолы [16]. Зависимость выхода низших олефинов от типа сырья представлена в Таблице 1.

Выход, %	Сырье					
мас.	этан	пропан	н-бутан	изобутан	бензин- рафинат	атм. газойль
Этилен	50,5	41,0	41,5	13,2	26,4	25,0
Пропилен	1,8	9,4	16,9	21,9	15,2	14,5
Бутены	-	0,6	1,7	16,1	7,0	5,1

Таблица 2 – Зависимость выхода олефинов от типа сырья (T=800-830 °C) [17]

Тем не менее, в России чаще всего в качестве сырья на промышленных установках пиролиза применяют прямогонный бензин (Рисунок 1).



Рисунок 1 – Структура сырья пиролиза в России [16]

В настоящее время развитие пиролиза происходит в направлении создания гибких установок, способных перерабатывать как тяжелое, так и газовое сырье в зависимости от исходных цен на него. Также развитие пиролиза идет в сторону увеличения его жесткости – росту температурной нагрузки и сокращению времени контакта [12]. Проведение процесса при температурах выше 850 °C приводит к глубокому крекингу алканов с образованием кокса и вызывает необходимость периодической остановки процесса [18]. При этом время, затрачиваемое на очистку реакторов от кокса, сопоставимо со временем производства этилена и пропилена [19].

При термическом пиролизе легкого углеводородного сырья из-за высокой каталитической активности хромоникелевых сплавов, из которых чаще всего изготовлены пирозмеевики, происходит интенсивное отложение кокса с высоким содержанием до 1–2 % мас. частиц металлов (никель, хром, железо), что приводит к существенному снижению времени межрегенерационного пробега трубчатой печи и значительному снижению выхода низших олефинов [20]. Также к недостаткам термического пиролиза относят относительно низкий выход пропилена (14-22 %) [21].

1.1.2. Каталитический крекинг вакуумного газойля

Каталитический крекинг вакуумного газойля в псевдоожиженном слое катализатора (FCC – fluid catalytic cracking) является одним из основных процессов получения пропилена и бутиленов. Выход пропилена в традиционном процессе каталитического крекинга составляет 4-6 %, выход бутенов 7-8 % [8, 22].

Для увеличения отбора ППФ, ББФ и увеличения содержания в них олефинов используют следующие изменения в технологии и катализаторе процесса каталитического крекинга.

- 1. Проведение процесса в более жестких условиях. Повышение температуры крекинга до 540-575 °C и кратности циркуляции катализатора до 7-15. Для уменьшения отложения кокса на катализаторе проводят снижение парциального давления в зоне реактора за счет увеличения расхода пара до 20-30 % мас. от сырья [23].
- 2. Ввод части сырья в промежуточную точку в райзере (ниже основной точки ввода). В результате происходит локальный рост кратности циркуляции катализатора и как следствие, повышение выхода олефинов. Данный метод актуален, если температура крекинга доведена до максимума и не может быть увеличена из-за аппаратурных ограничений [22].
- 3. Использование добавок к катализатору на основе цеолита ZSM-5 или бицеолитных катализаторов. Цеолит ZSM-5 вводится в состав катализатора для осуществления крекинга углеводородов С₄-С₈. На таком цеолите скорость бимолекулярных реакций перераспределения водорода низка, что благоприятно сказывается на образовании олефинов [24].
- Применение двухреакторной системы. Один реактор используется для крекинга тяжелого сырья, второй – для крекинга бензиновой фракции и легкого газойля с получением олефинов [25].

Разновидностью процесса каталитического крекинга, целевым продуктом которого являются легкие олефины, называется глубоким каталитическим крекингом (DCC – deep catalytic cracking). Процесс DCC принципиально не

отличается от FCC, но чаще всего использует вышеперечисленные изменения в технологии для получения максимального выхода легких олефинов. Сравнение конечного распределения продуктов FCC и DCC представлены в Таблице 2.

	FCC	DCC
Компонент	Выход,	% мас.
Водород	0,1	0,3
Сухой газ	3,8	12,6
Сжиженный нефтяной газ	27,5	42,3
Бензиновая фракция	47,9	20,2
Легкий газойль	8,7	7,9
Тяжелый газойль и шлам	5,9	7,3
Кокс	6,1	9,4
Легкие олефины:		
Этилен	0,9	5,7
Пропилен	8,2	20,4
Бутены	13,1	15,7

Таблица 3 – Выходы продуктов FCC и DCC [26, 27]

Несмотря на то, что каталитический крекинг является одним из основных процессов получения олефинов С₃, С₄, существующих мощностей недостаточно для удовлетворения растущего спроса на легкие олефины [9].

1.1.3. Дегидрирование легких алканов

Дегидрирование легких алканов относится к альтернативным процессам получения олефинов C₃-C₅. Хорошо известно, что степень превращения алканов в

реакции дегидрирования определяется термодинамическим равновесием, поэтому для увеличения степени превращения сырья необходимо понижать давление и увеличивать температуру процесса. С другой стороны, повышение температуры выше 575 °C приводит к росту коксообразования и протеканию побочных реакций крекинга с образованием значительного количества метана [28, 29].

В настоящий момент среди процессов дегидрирования алканов с целью получения низших олефинов в промышленном масштабе реализуются технологии дегидрирование пропана. Дегидрирование этана экономически нецелесообразно, поскольку степень превращения 35-40% за проход достигается при температуре выше 700 °C, что сравнимо с температурой пиролиза. При этом установки пиролиза имеют более простое аппаратурное оформление [30, 31]. Каталитическое дегидрирование пропана начало активно развиваться с 1990-х гг [8]. Данный процесс в промышленности осуществляется, как правило, в адиабатических реакторах. Дегидрирование проводят как в неподвижном, так и в кипящем слое катализатора с его циркуляцией в системе реактор-регенератор. Основные технологии и параметры процесса приведены в Таблице 3.

Наименование	CATOFIN	Oleflex	STAR	Snamprogetti/ Yarsintez
Π	ABB Lummus	UOD		Snamprogetti/
лицензиар	Global	UOP	Unde GmbH	Yarsintez
	адиабат.	адиабат.		~
	С	С	реактор	адиабат.
2	C C	C	дегидриров. +	с кипящим
Реактор	неподвижным	неподвижным	алиабат	слоем
	слоем	слоем	аднабат.	CHOCM
	катализатора	катализатора	оксиреактор	катализатора

Таблица 3 – Существующие технологии дегидрирования пропана [32]

Таблица 3 – продолжение

Наименование	CATOFIN	Oleflex	STAR	Snamprogetti/ Yarsintez
	$CrO_x/Al_2O_3 c$	Pt-Sn/Al ₂ O ₃	Pt-Sn на	$CrO_x/Al_2O_3 c$
Катализатор	щелочным	с щелочным	ZnAl ₂ O ₄ /	щелочным
	промотором	промотором	$CaAl_2O_4$	промотором
	тепло,	MAN IV-		тепло,
	образованное	мсжду-	обогрев реактора	добавленное
подвод тепла	при	Стадииныи	дегидрирования	при
	регенерации	подогрев		регенерации
Температура, °С	600-650	620-700	600-620	~600
Давление, бар	0,3-0,5	2-5	реактор дегидрирования: 5-6 оксиреактор: <6	1,1-1,5
Длительность цикла	15-30 мин	циклически непрерывно	8 ч	циклически непрерывно
Конверсия, %	48-65	25-40	40	40
Селективность, %	82-87	89-91	89	89

Эксплуатация катализатора происходит в жестких условиях с быстрой сменой циклов дегидрирование-регенерация, поэтому к катализатору предъявляют высокие требования: обладать хорошей регенерируемостью, длительным сроком службы, высокой активностью и селективностью, выдерживать значительные перегревы, иметь высокую механическую прочность и широкопористую структуру [33].

Катализаторы дегидрирования можно разделить на три группы:

1) металлы VIII группы (Fe, Co, Ni, Pd, Pt) и ІБ подгруппы (Cu, Ag) периодической системы;

2) оксиды металлов (MgO, ZnO, Cr₂O₃, Fe₂O₃, VO_x);

3) сложные оксидные и сульфидные катализаторы, состоящие из смеси оксидов (медь- и цинкхромоксидные CuO·Cr₂O₃ и ZnO·Cr₂O₃, кобальтмолибденоксидные CoO·MoO₃ никель- и кобальтвольфрамоксидные NiO·WO₃, CoO·WO₃) или сульфидов [34].

Такое разнообразие каталитических систем обусловлено продолжающимся будет поиском катализатора, который В полной мере удовлетворять предъявляемым требованиям. Наибольшее распространение получили катализаторы на основе платины и оксида хрома, однако они не лишены недостатков. Платановые катализаторы являются дорогостоящими, быстро дезактивируются, а при температуре регенерации происходит спекание и агломерация наночастиц платины. Катализаторы на основе оксида хрома, токсичны, а также в результате регенерации происходит постепенное включение хрома в каркас носителя (оксида алюминия), что необратимо дезактивирует катализатор [34-36].

Таким образом, несмотря на высокую селективность (82-91 %) процесс каталитического дегидрирования пропана имеет ряд существенных недостатков:

– низкая конверсия пропана за проход (не более 40 %);

 необходимость интенсивного подвода тепла в зону реакции для компенсации ее эндотермического эффекта;

 – существенные капиталовложения (сложность технологии, необходимость циркуляции непрореагировавшего пропана);

 продолжающийся поиск недорогого, экологичного катализатора с высокими эксплуатационными характеристиками.

1.1.4. Метатезис олефинов

Реакция метатезиса представляет собой процесс перераспределения заместителей между молекулами олефинов. Наибольшее распространение в промышленности нашел процесс переработки этилена и бутена-2 в пропилен, который получил название Olefin Conversion Technology (также называемый Phillips Triolefin Process). Изначально данная технология базировалась на получении этилена и бутенов-2 высокой чистоты из пропилена. Процесс проводили с рециклом последнего в проточном реакторе при 325 °C и давлении 3 МПа на обеспечивал практически катализаторе WO_3/SiO_2 , который равновесную конверсию пропилена (40–43 %). Однако, из-за возросшего спроса на пропилен в 1966-1972 гг. установка была остановлена. Колебание цен на этилен и пропилен создает определенные риски применения процесса метатезиса. В настоящий момент данная технология базируется на производстве пропилена из этилена и бутенов-2 на смеси катализаторов MgO (для изомеризации бутена-1 в бутен-2) и WO₃/SiO₂ (для реакции метатезиса) при температурах выше 260 °C и давлении 3.0-3,5 МПа. Данный способ позволяет получать пропилен с селективностью до 90 % при степени превращения бутенов приблизительно 60 % [37–39].

Среди изученных к настоящему времени твердых катализаторов метатезиса наибольшей каталитической активностью обладают соединения молибдена, вольфрама и рения. Данные активные компоненты наносят на носители – SiO₂, Al_2O_3 , цеолиты. Катализаторы на основе Re_2O_7 проявляют высокую активность и селективность по пропилену при температуре 60 °C. Однако высокая стоимость ограничивает возможность его использования. Катализаторы на основе WO₃ долгое время сохраняют свою активность, доступны, легко воспроизводятся, но требуют относительно высокой температуры реакции 250-400 °C и давления 1,5-2,0 МПа. Использование WO₃ при превращении этилена и бутенов-2 в данных условиях позволяет получить выход пропилена до 60%. Катализаторы на основе MoO_3 быстро побочными дезактивируются продуктами реакции, трудновоспроизводимы, а также чувствительны к каталитическим ядам таким, как вода и кислород. Однако, по сравнению с нанесенным вольфрамовым катализатором позволяют добиться выхода пропилена более 75% в более мягких условиях: при температуре до 170°С и давлении не более 1,5 МПа [40; 41].

В настоящий момент для снижения капитальных затрат катализаторы димеризации и метатезиса размещают в одном аппарате. Наиболее эффективным оказалось использование трех катализаторов: димеризации этилена (Ni/Al₂O₃-SiO₂), изомеризации бутена-1 в бутен-2 (MgO) и метатезиса (WO₃/SiO₂). В связи с этим сейчас происходит поиск эффективных полифункциональных каталитических систем [42].

1.1.5. Крекинг и ароматизация фракции С4

В течение последних нескольких лет глубина переработки нефти нефтеперерабатывающих предприятий увеличивается, что в свою очередь, приводит к повышению выработки большого количества углеводородов С₄ в качестве побочных продуктов. Традиционно углеводороды С₄ используют для производства оксигенатов (МТБЭ, ЭТБЭ), моторных топлив (алкилирование изобутана бутенами, олигомеризация) с низкой добавленной стоимостью. Возможность переработки бутанов и бутенов в высокомаржинальные продукты нефтехимии, такие как этилен, пропилен, ароматические углеводороды БТК фракции, все больше акцентирует на себе внимание ученых и промышленников [43, 44].

На данный момент, переработку олефинов C₄ в пропилен реализуют несколько компаний [44]:

- OCP (Total Petrochemicals/UOP);

- Propylur (Lurgi);

- MOI (ExxonMobil);

- Superflex (KBR).

Технологические параметры процессов и выход пропилена представлены в Таблице 4. Процесс ОСР (Total Petrochemicals/UOP) базируется на переработке олефинов C_4 - C_8 в пропилен по пути олигомеризации и крекинга исходного сырья. В качестве побочного продукта выступают ароматические углеводороды БТК. Данная технология отличается высокой гибкостью и чаще всего комбинируется с установками пиролиза, FCC или МТО [45]. Цеолит ZSM-5 является главным активным компонентом катализатора. Улучшение характеристик катализатора направлено на снижение его кислотности для уменьшения выхода ароматических углеводородов, а также на увеличение отношения слабых кислотных центров к сильным для повышения массового отношения пропилен/этилен (P/E).

Таблица 4 – Характеристика процессов крекинга легкого углеводородного сырья

Процесс	Слой	Температура Давление, Выход С ₃₌ ,		D/E*	
	катализатора	°C	бар	% мас.	P/E*
Superflex	Псевдоожиж.	600-650	1-2	45	2,1
MOI	Псевдоожиж.	510-550	2-3	35	3,5
OCP	Неподвижный	500-600	1-5	20-30	0,8
Propylur	Неподвижный	450-500	1,3-2,0	40-45	4,0

* пропилен/этилен

В процессе Propylur в качестве сырья применяют олефины C_4 - C_6 после установки пиролиза. Для получения высокого выхода пропилена используют неподвижный слой катализатора на основе цеолита ZSM-5, который нечувствителен к серо- и кислородсодержащим соединениям. Для уменьшения закоксовывания катализатора в реактор подается пар 1-2 кг/кг сырья. Длина цикла реакция-регенерация составляет несколько недель. Данная технология позволяет получать до 45 % мас. пропилена за проход, а при рециркуляции бутенов до 60 % масс [45, 47].

Технологии Superflex и MOI для получения этилена и пропилена используют олефины C_4 - C_8 . Данные процессы также применяют цеолит ZSM-5. Принципиальным отличием является проведение процесса в псевдоожиженном слое катализатора. Технология Superflex позволяет получать до 45 % пропилена, а

технология MOI – до 35%, но при большем отношении Р/Е. Главным недостатком этих двух процессов являются высокие инвестиционные затраты, связанные с применением псевдоожиженного слоя катализатора [46, 47].

Ароматические углеводороды могут быть получены из олефинов и парафинов C₃-C₈ через механизм дегидроциклизации, который включает в себя сложную цепь реакций. Наиболее эффективными для ароматизации являются катализаторы, сочетающие в себе кислотную и дегидрирующие функции, например, как цеолит ZSM-5, модифицированный оксидами галлия или цинка. На данный момент реализовано несколько технологий ароматизации легких углеводородных фракций с использованием цеолита ZSM-5 [48], такие как:

- M-2 forming (ExxonMobil);

- Cyclar (UOP/BP);

- Aromax (Chevron Phillips);

- GTA (Sinopec Luoyang);

– Aroforming (IFP).

Процесс M-2 forming является достаточно гибким с точки зрения использования сырья, которое может варьироваться от ПБФ и ББФ до прямогонных бензинов и бензинов с высоким содержанием олефинов. Активным компонентом катализатора служит цеолит HZSM-5. Эффективность процесса ограничивается реакцией дегидрирования, которая смещает равновесие к снижению выхода ароматических углеводородов, что делает процесс менее экономичным.

В технологии Aromax применяют цеолит ZSM-5, модифицированный оксидами металлов, что позволяет превращать прямогонные фракции с высокой селективностью в бензол и толуол.

Процесс GTA использует бифункциональный катализатор на основе цеолита ZSM-5, модифицированного металлами, для селективного превращения бутанбутиленовой фракции при температуре 500 °C в БТК с выходом 55-60%. Технология Cyclar основана на ароматизации ПБФ с использованием Zn-ZSM-5 или Ga-ZSM-5. Однако, катализатор быстро закоксовывается, поэтому в процессе реализована непрерывная регенерация. Выход БТК составляет 58-60%.

Технология Aroforming аналогична технологии Cyclar. Здесь также используют цеолит ZSM-5 с оксидами металлов. Основное отличие заключается в возможности использования не только ПБФ, но и ББФ, низкосортных бензинов различного происхождения [43, 49, 50].

1.1.6. Получение низших олефинов и ароматических углеводородов из метанола

В 1977 году компанией Mobil был зарегистрирован первый патент по способу «Process for manufacturing olefins» [51]. Этот патент описывает способ превращения низкомолекулярных спиртов и эфиров в смесь легких олефинов на цеолите ZSM-5. С тех пор процесс превращения метанола в углеводороды получил существенное развитие в условиях высоких цен на нефть и ограниченности ее запасов, а также благодаря широкому спектру источников, из которых можно получать метанол: биомасса, уголь, природный газ, отходы и т.д. Метанол селективно превращают в олефины (процесс МТО) или ароматические углеводороды (процесс МТН) в зависимости от выбранного катализатора и условий реакции [52].

В 1985 году процесс МТН был реализован в Новой Зеландии, где Mobil в партнерстве с правительством Новой Зеландии построила установку на 14500 баррелей в день на основе природного газа, преобразованного посредством синтезгаза в метанол. В процессе МТН сырой метанол обезвоживают на слабокислотном катализаторе (обычно на основе оксида алюминия) до равновесной смеси метанола, диметилового эфира и воды перед поступлением в контур синтеза бензина. В реакторе исходная смесь превращается в углеводороды C_1 - C_{11} с селективностью C_{5+} (бензольная фракция) около 80%. Типичные температуры на входе и выходе составляют 350 и 410 °C, а давление составляет около 20 бар. Несмотря на низкую селективность цеолита H-ZSM-5 в образовании кокса происходит медленное коксообразование, и катализатор со временем необходимо регенерировать. Поэтому секция МТН состоит из параллельных реакторов. Жидкий продукт из процесса МТН состоит преимущественно из изопарафинов, ароматических соединений, нафтенов и олефинов.

Другие версии процесса МТН в настоящее время находятся на демонстрационной стадии, включая процесс STF (получение топлив из метанола, образованного из синтез-газа), разработанный CAC Chemnitz (Германия), и процесс МТН, разработанный Shanxi Coal Institute (Китай) [53].

Производство олефинов из метанола к данному моменту получило большее развитие. Существует 4 основных технологии производства олефинов из метанола:

- D-MTO / D-MTO-II;

- S-MTO;

- MTO от UOP / Norsk Hydro;

- MTP от Lurgi.

«D-МТО / D-МТО-II» и «S-МТО» – это технологии, разработанные в Китае исследователями из Даляньского института химической физики (DICP) при финансировании Sinopec. В настоящее время технология D-МТО / D-МТО II имеет наибольшую долю рынка в Китае (64% и 70% по количеству установок и объему соответственно). Реакция в условиях D-МТО / D-МТО-II протекает при высокой температуре и среднем давлении (400–500 °C и 0,1–0,3 МПа) и является экзотермической. Система D-МТО / D-МТО-II состоит из реактора с псевдоожиженным слоем катализатора, регенератора, блока разделения этилена, пропилена и более тяжелых углеводородов. Основное различие в технологиях D-МТО / D-МТО-II и S-МТО заключается в том, что в технологии S-МТО существует возможность регулировать отношение этилен:пропилен в пределах 0,6 – 1,3 за счет использования специального катализатора на основе силикоалюмофосфата SAPO-34 [6, 54].

В технологии UOP / Norsk метанол предварительно нагревается до газообразной фазы и вводится в реактор МТО для синтеза олефинов. Реактор работает при температуре 340–540 °C и давлении 0,1–0,3 МПа. Выходящий из

реактора поток (этилен, пропилен, более тяжелые олефины и вода) охлаждается. Вода отделяется от продуктового газа. Затем из продуктового потока извлекают этилен, пропилен и более тяжелые олефины C₄-C₆ [26].

В процессе Lurgi MTP метанол сначала нагревают до 260 °C, а затем подают в каскад из 3-х реакторов, где в присутствии кислотного катализатора на основе цеолита ZSM-5 происходит дегидратация 75% метанола в ДМЭ и воду. Подача сырья в первый реактор с температурой 470 °C осуществляется совместно с водяным паром. В конце каскада пропилен отделяется от остальных продуктов, которые рециклом возвращают в первый реактор [55].

Данные по конверсии метанола и селективности по этилену и пропилену приведены в Таблице 5 [6, 56].

Таблица 5 – Показатели процессов превращения метанола в легкие олефины

Параметр	D-MTO/ D-MTO-II	S-MTO	UOP / Norsk	Lurgi MTP
Конверсия, %	100	100	100	90
Селективность, %	80/85	80	75-80	более 60

1.2. Строение и свойства цеолитов

Самым первым катализатором крекинга была бентонитовая глина. активированная серной кислотой. Ее использовали для получения бензина из керосино-газойлевых фракций (процесс Гудри). В 40-х годах прошлого века в каталитическом крекинге стали применять аморфный алюмосиликат, который обладал большей активностью, что позволило существенно увеличить выход бензина. В 60-х годах прошлого века началось использование цеолитов, которое продолжается до сих пор [23]. Цеолиты – это кристаллические алюмосиликаты, химический описывается следующей общей формулой состав которых $Me_2/nO \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ [57].

Применение цеолитов в крекинге обусловлено их специфическими свойствами: высокая кислотность обеспечивает высокую активность в реакциях крекинга; одно-, дву- и трехмерная система каналов с размерами близкими к размерам молекул обуславливает селективность и требуемое распределение продуктов крекинга; термическая и гидротермальная стабильность позволяет проводить крекинг при высоких температурах и многократных циклах реакция-

Каталитический крекинг легких углеводородных фракций, как правило, протекает на катализаторах, содержащих узкопористые цеолиты. Традиционно при создании катализаторов этого типа в качестве базового компонента используется цеолит ZSM-5 [59].

1.2.1. Цеолит ZSM-5

Цеолит ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil) – высококремнеземный цеолит семейства пентансилов. Впервые был синтезирован в 1972 году и запатентован компанией Mobil Oil в 1975 году [60]. Формула элементарной ячейки Na₅[(AlO₂)₅(SiO₂)₉₁]·16H₂O [57]. Относится к структурному типу MFI. Структурные элементы кристаллической решетки цеолита ZSM-5 состоят из пятичленных колец, которые образованы в основном кремнийкислородными тетраэдрами (Рисунок 2 а). Данные структурные элементы образуют цепочки, а цепочки, в свою очередь, объединяются в слои (Рисунок 2 б,в).



Рисунок 2 – Схематичное изображение: а) структурного элемента; б) цепочки; в) слоя [61]

Структура цеолита ZSM-5 представлена системой прямых и синусоидальных каналов, пересекающихся под прямыми углами (Рисунок 3).



Рисунок 3 – Схематичное изображение структуры цеолита типа MFI. Вид: а) 010; б) 100; в) 001 [62]

В сечении каналы имеют форму 10-членных колец. Прямые каналы имеют размер 0,56×0,53 нм, а синусоидальные 0,55×0,51 нм (Рисунок 4). Структура является трехмерной и не содержит больших полостей [57].



Рисунок 4 – Система каналов цеолита ZSM-5. Вид: а) общий; б) 100; в) 010 [63]

Строение цеолита ZSM-5 обуславливает его молекулярно-ситовые свойства: размер пор препятствует образованию и диффузии высоко разветвленных молекул. При этом молекулярно-ситовой эффект начинает проявляться при изомеризации налканов с числом атомов углерода более пяти [64]. В тоже время, на цеолите ZSM-5 способны адсорбироваться молекулы, превышающие размер его каналов на 1 Å [65]. По расчетам средней физической плотности распределения электронов в каркасе цеолита, максимальный размер входного окна будет равен 0,63 нм. Следует отметить, что одного молекулярного размера недостаточно и необходимо форму молекул. Данные ПО адсорбции некоторых учитывать молекул углеводородов на цеолите ZSM-5 представлены в Таблице 6 [66].

Молекула	Размер, нм	Адсорбция
н-гексан	0,39×0,43×0,91	адсорбируется
бензол	0,34×0,62,×0,69	адсорбируется
п-ксилол	0,37×0,62×0,86	адсорбируется
о-ксилол	0,41×0,69×0,75	адсорбируется
2,2-диметилбутан	0,59×0,62×0,67	адсорбируется
циклогексан	0,47×0,62×0,69	адсорбируется
1,3,5-триметилбензол	0,37×0,78×0,85	не адсорбируется

Таблица 6 – Адсорбция молекул на цеолите ZSM-5

Цеолит ZSM-5 характеризуется низким содержанием алюминия. Отношение SiO_2/Al_2O_3 (модуль цеолита) может варьироваться от 10 до неограниченных значений. Системы со структурой цеолита ZSM-5, в решетке которых не содержится алюминий, называют силикалитами [60]. Несмотря на широкий предел возможного отношения SiO_2/Al_2O_3 , на практике чаще всего используют цеолиты с мольным отношением SiO_2/Al_2O_3 30-60 из-за относительно узкой области кристаллизации цеолитов с большим модулем [67]. Общее количество кислотных центров при повышении мольного отношения SiO_2/Al_2O_3 в цеолите снижается с образованием более сильных кислотных центров, связанных с гидроксильными группами [68].

Низкое содержание алюминия обуславливает высокую термостабильность высокремнеземных цеолитов. Они способны выдерживать температуру до 1000 °C без разрушения кристаллической структуры, что особенно важно при регенерации закоксованных катализаторов [61, 68].

Цеолит ZSM-5 нашел широкое применение в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности благодаря высокой активности и селективности в реакциях крекинга, изомеризации, олигомеризации. Его используют в процессах:

 – каталитического крекинга вакуумного газойля, прямогонных бензинов для увеличения отбора олефинов C₃-C₄ и повышения октанового числа бензиновой фракции [23, 69];

 изомеризация н-алканов С₅-С₈ для повышения октановых характеристик топлив [70];

ароматизация низших алканов С₁-С₄ для получения бензола, толуола и ксилолов [71–73];

 превращение легких углеводородных фракций (пропан-бутановой, бутанбутиленовой) с целью получения этилена и пропилена [9, 11, 74];

 превращение метанола и низших алканов с высоким выходом ароматических концентратов [75]. Модифицирование цеолита ZSM-5 различными способами и элементами распространено достаточно широко и будет подробно рассмотрено в главе 1.5.

1.2.2. Цеолит феррьерит

Феррьерит (FER) – цеолит с формулой элементарной ячейки Na_{1,5}Mg₂[(AlO₂)_{5,5}(SiO₂)_{30,5}]·18H₂O. Алюмосиликатный каркас феррьерита состоит из цепей, образованных 5-членными кольцами, которые параллельны ромбической оси кристалла и соединяются 4-членными кольцами. Схематическое изображение структуры феррьерита показано на Рисунке 5.



Рисунок 5 – Схематичное изображение структуры цеолита типа FER [62]. Вид: а) 010; б) 100; в) 001



Вид: а) 001; б) 010 [63]

Структура цеолита представлена двумерной системой перпендикулярно пересекающихся каналов: 10-членных колец с размером 0,42×0,54 нм и 8-членых колец 0,35×0,48 нм (Рисунок 6).

Специфическая обуславливает структура феррьерита высокую его селективность в реакциях: изомеризации н-бутана в изобутан, изомеризации о- и м-ксилолов в п-ксилол [76], изомеризации 1-бутена в изобутен [77]. В работе [78] феррьерит использовали для селективного гидрокрекинга н-парафинов С₅-С₈. Молекулы н-парафинов С₆-С₈ с кинетическим диаметром 0,49 нм могут проникать во внутренние каналы цеолита. При том изопарафины и ароматические углеводороды с кинетическим диаметром более 0,56 нм в каналы не проходят и не подвергаются превращению. В работе [79] указывают на применение феррьерита в крекинге нафты для получения этилена, пропилена и бутенов. В результате была отмечена более высокая селективность цеолита феррьерит в образовании легких олефинов, чем у цеолита ZSM-5. Однако, узкие поры затрудняют диффузию молекул, что снижает конверсию сырья.

Модифицирование феррьерита, как компонента катализатора крекинга, встречается редко. В работе [80] при превращении изобутана и н-гексана в качестве модифицирующего элемента использовали никель, который, по мнению авторов, приводит к дегидрированию алканов с образованием олефинов. При этом отмечено повышение активности катализатора без существенного изменения селективности к легким олефинам.

Исследования [81] посвящены модифицированию феррьерита ионами кальция и бария при превращении н-гептана. Авторы пришли к выводу, что увеличение селективности в образовании олефинов происходит за счет снижения реакций переноса водорода, поскольку ионы кальция и бария приводят к сужению пор цеолита.

1.2.3. Цеолит морденит

Морденит (MOR) – цеолит с формулой элементарной ячейки Na₈[(AlO₂)₈(SiO₂)₄₀]·24H₂O. Структура морденита состоит из цепей, соединенных

между собой через атомы кислорода. Каждый тетраэдр входит по крайней мере в одно из 5-членных колец каркаса (Рисунок 7). Отличается высокой термостабильностью [82].



Рисунок 7 – Схематичное изображение структуры цеолита типа MOR [62]. Вид: а) 010; б) 100; в) 001

Несмотря на то, что в мордените имеется двумерная структура каналов, его чаще всего рассматривают, как одномерный цеолит из-за малых размеров каналов в сечении 010 (Рисунок 8).



Морденит используется для создания твердых катализаторов в процессах крекинга, алкилирования, гидроизомеризации и гидрокрекинга [83]. Многие исследователи отмечают, что одномерная структура морденита препятствует быстрому удалению продуктов из каналов цеолита, что приводит к блокировке пор коксовыми отложениями И, как следствие, к малому времени межрегенерационного пробега. Как правило, в начальный период крекинга легких фракций углеводородов конверсия и селективность морденита сопоставима с результатами, полученными на цеолите ZSM-5. Но далее происходит резкое уменьшение конверсии сырья, что указывает на дезактивацию цеолита коксовыми отложениями [84-86].

Модифицирование морденита для увеличения выхода олефинов в крекинге также встречается редко. В работе [87] проводили обработку исходного цеолита фосфорной кислотой для модифицирования морденита фосфором. В результате при крекинге вакуумного газойля отмечено увеличение выхода легких олефинов.

Авторы [80] в качестве модифицирующего элемента применяли никель который, по мнению авторов, приводит к дегидрированию изобутана и н-гексана с образованием олефинов. По результатам исследований наблюдалось повышение активности катализатора без существенного изменения селективности к легким олефинам.

1.2.4. Цеолит Ү

Цеолит Y относится к цеолитам со структурой фожазита. Формула элементарной ячейки записывается как Na₅₆[(AlO₂)₅₆(SiO₂)₁₃₆]·250H₂O. Трехмерная структура цеолита представляет собой алюмосиликатный каркас, построенный из усеченных октаэдров (кубоктаэдров), соединенных тетраэдрически. Смежные усеченные октаэдры соединяются через двойные 6-членные кольца или гексагональные призмы. Между кубоктаэдрами образуется большая полость с диаметром 1,2-1,3 нм. Диаметр входного окна равен 7,4 Å [82]. Структура цеолита Y показана на рисунке 9.



Рисунок 9 – Схематичное изображение: а) структуры цеолита Y; б) размера каналов (вид [111] Å) [62, 63]

Традиционно цеолит Y является основным активным компонентом катализатора крекинга вакуумного газойля. Также его применяют в процессах гидрокрекинга и изомеризации [88]. Для повышения активности и термостабильности цеолит Y модифицируют редкоземельными элементами (La, Ce, Pr, Nd), а также используют в ультрастабильной форме.

Для повышения выхода легких олефинов в работе проведено модифицирование цеолита Y соединениями фосфора [89]. Однако, чаще всего селективность промышленных катализаторов крекинга в образовании пропилена и бутиленов повышают путем использования бицеолитных катализаторов (Y + ZSM-5) или добавок к ним [24]. Краткая характеристика вышеописанных цеолитов приведена в таблице 7.

Таблица 7 – Краткая характеристика цеолитов ZSM-5, FER, MOR, Y

Цеолит	Структура	Строение	Размер каналов	Применение в крекинге легких углеводородов
			(входных окон), нм	
ZSM-5	Трехмерная	Система прямых и	0,56×0,53	Используется широко. Высокая активность и
		синусоидальных	0,55×0,51	селективность в образовании легких олефинов.
		каналов,		Широко применяют модифицирование цеолита.
		пересекающихся под		
		прямыми углами		
MOR	Двумерная	Система	0,70×0,65	Используется умеренно. Высокая активность и
		перпендикулярно	0,57×0,26	селективность в образовании легких олефинов, но
		пересекающихся		быстрая дезактивация коксовыми отложениями.
		каналов		Редко применяют модифицирование цеолита.
FER	Двумерная	Система	0,54×0,42	Используется умеренно. Высокая селективность в
		перпендикулярно	0,35×0,48	образовании легких олефинов, но низкая
		пересекающихся		активность из-за узких каналов (диффузионных
		каналов		ограничений). Редко применяют модифицирование
				цеолита.

Таблица 7 – продолжение

Цеолит	Структура	Строение	Размер каналов	Применение в крекинге легких углеводородов
			(входных окон), нм	
Y	Трехмерная	Система полостей,	0,74×0,74	Используется редко. Высокая активность, но
		соединяющихся		низкая селективность в образовании легких
		между собой		олефинов из-за крупных пор, в которых протекают
				бимолекулярные реакции переноса водорода.
				Редко применяют модифицирование цеолита.

1.3. Механизм крекинга бутан-бутиленовой фракции

Наиболее известными механизмами каталитического крекинга являются мономолекулярный (протолитический) и бимолекулярный (переноса водорода).

Мономолекулярный механизм включает в себя стадии:

1.	Протонирование:	$R_nH + H^+ \longrightarrow R_nH_2^+$
2.	Крекинг:	$R_nH_2^+ \rightarrow R_mH^+ + R_{(n-m)}H$

3. Десорбция: $R_m H^+ \rightarrow aлкен + H^+$

Бимолекулярный механизм:

1. Инициирование или алкилирование: алкен + H⁺ (или карбений ион R_i^+) \rightarrow R_i^+

2. Перенос гидрид-иона: $R_i^+ + R_l H \rightarrow R_i H + R_l^+$

3. Изомеризация или β -разрыв: $R_l^+ \to R_{\Gamma^+} \to R_{\Gamma^-x^+} +$ алкен (x < l`)

Мономолекулярный механизм характеризуется высокой энергией активации и преобладает на катализаторах с низкой концентрацией и высокой силой кислотных центров, при низких парциальных давлениях углеводородов, низких конверсиях и небольшом размере пор катализатора. В то же время бимолекулярный механизм требует существенно меньше энергии для активации и является противоположностью протолитическому механизму. При этом скорость бимолекулярного механизма в сотни раз выше [90].

Долгое время считалось, что активация бутанов в реакциях каталитического крекинга происходит только по механизму переноса водорода.

$$C_4H_{10} + R_1^+ \rightarrow R_1H + C_4H_9^+$$

В 1984 году Наад и Dessau указали на то, что активация бутанов может происходить путем образования пентакоординированного карбониевого иона $(C_4H_{11}^+)$ при использовании суперкислот (FSO₃H-SbF₅, FSO₃H) с кислотностью по шкале Гаммета от -12 и ниже [91, 92].

$$H^{+} + R_{2} - H^{+} R_{3} \longrightarrow \begin{bmatrix} R_{1} \\ R_{2} - R_{3} \\ H \end{bmatrix}^{+} R_{3} - R_{2} - H^{+} + R_{3} H$$

Конечным результатом активации н-бутана являются карбений ионы $C_2H_5^+$, $C_3H_7^+$, $C_4H_9^+$.

Также распад пентакоординированного карбониевого иона сопровождается образованием водорода, метана и этана. Соотношение селективности реакций (1)-(3) равно 38:42:20. Протекание реакции крекинга бутана с образованием водорода существенно ниже из-за более высокой энергии связи С-Н по сравнению со связью C-C. Аналогично происходит активация изобутана образование через пентакоординированного карбоний иона, по реакции (2) или (3). Селективности образования метана и водорода соотносятся, как 67:33. Авторы статьи [93] указывают, что при низких степенях превращения (до 10 %) крекинг бутанов протекает только по карбоний-ионному (мономолекулярному) механизму. При повышении степени превращения н-бутана и изобутана около 40 % и 30 % молекул механизму соответственно активируются по переноса водорода (бимолекулярному). Отщепление протона от карбений иона приводит к получению алкена. В статьях [94, 95] говорится о том, что в зависимости от времени жизни карбений иона, которая зависит от кислотности катализатора, можно предсказать конечный набор продуктов крекинга бутанов. Для катализаторов с низкой концентрацией кислотных центров время жизни карбений иона короткое и ожидаемыми продуктами будут водород, метан, этан, этилен, пропилен, бутилены. В случае катализаторов с высокой кислотностью карбений ионы с большим временем претерпевают вторичные превращения: жизни различные олигомеризацию, изомеризацию, крекинг, перенос водорода и т.д. Водород и
олефины, образующиеся в качестве первичных продуктов, быстро вступают в дальнейшие реакции. Водород участвует в реакциях гидрирования. Превращение первичных олефинов включает в себя следующие реакции: изомеризация нбутенов до изобутенов; крекинг бутенов до этилена; олигомеризация бутенов с последующим крекингом преимущественно до пропилена.

Активация алканов может происходить, либо на кислотном центре Бренстеда, который протонирует исходную молекулу с образованием карбоний иона, либо на льюисовском кислотном центре, на котором происходит отщепление гидрид иона. Олефины преимущественно активируются на брестедовских кислотных центрах [96, 97].

Превращение бутенов в олефины С₂, С₃ можно рассматривать с точки зрения моно- и бимолекулярного механизма. По мономолекулярному механизму молекула бутена протонируется на кислотном центре катализатора с получением карбений иона C_4^+ . В результате β -разрыва образуется этилен. Также может происходить насыщение молекулы бутена с образованием бутана. Образование этилена из бутилена энергетически невыгодно, так как возникает первичный ион карбения. С другой стороны, мономолекулярный механизм не может объяснить высокий выход пропилена, получаемый на цеолите ZSM-5. Таким образом, наиболее вероятно протекание именно бимолекулярных реакций. Сначала молекула бутена активируется с образованием карбений-иона (Рисунок 10). Далее происходит димеризация карбений-иона с другой молекулой бутена с получением карбенийиона C₈⁺, который может изомеризоваться. Крекинг карбений-иона C₈⁺ протекает по трем направлениям: с получением $C_2^=$ и C_6^+ , $C_3^=$ и C_5^+ , $C_4^=$ и C_4^+ . Однако, в продуктах реакции $C_2^=$ оказывается больше, чем C_6^+ , а $C_3^=$ больше, чем C_5^+ , что указывает на дальнейшее превращение C_5^+ и C_6^+ . При этом ионы C_5^+ и C_6^+ могут претерпевать как β-разрыв с образованием олефинов, так и вступать в реакции олигомеризации с бутенами и другими молекулами олефинов. Олигомеры могут вступать в реакции циклизации. Далее в результате реакции переноса водорода возникают ароматические кольца, конденсация и алкилирование которых, в конечном итоге, приводит к образованию кокса [85, 94, 98, 99].

37

По мнению авторов [100] реакции переноса водорода с образованием алканов и ароматических углеводородов происходят на сильных кислотных центрах катализатора, в то время как слабые кислотные центры отвечают за олигомеризацию олефинов и дальнейший крекинг с получением олефинов. Бимолекулярный механизм наиболее вероятен при высоких концентрациях исходных молекул С₄, поэтому для уменьшения вклада бимолекулярных реакций возможно использование низких давлений и разбавление инертным газом [101].



Рисунок 10 – Механизм превращения бутенов [98]

1.4. Исследование превращения алкенов при использовании одноатомных спиртов

Механизм превращения одноатомных спиртов C_2 - C_5 на цеолитах в целом аналогичен механизму крекинга бутенов, за исключением стадии дегидратации. На Рисунке 11 приведен механизм превращения этанола на цеолите ZSM-5. На первой стадии происходит дегидратация этанола с образованием диэтилового эфира (ДЭЭ) или этилена. Дегидратация диэтилового эфира также приводит к получению этилена. Протонирование этилена на кислотном центре катализатора и димеризация сопровождается образованием карбений-иона $C_4H_9^+$, который может десорбироваться в виде бутена, либо вступить в реакцию олигомеризации с другой молекулой олефина. Полученный олигомер либо крекируется с образованием легких олефинов C_3 , C_4 , либо происходит его циклизация с образованием аренов и кокса.



Рисунок 11 – Механизм превращения этанола [102]

Аналогично протекает превращение спиртов C_3 - C_5 . Сначала спирты дегидратируются до олефинов нормального или изостроения в зависимости от начальной структуры. Далее олефины могут либо насыщаться до алканов, либо проходить стадии олигомеризации, циклизации и ароматизации с получением аренов [103]. Авторы работы [104] отмечают, что чем выше молекулярная масса одноатомного спирта, тем более высокий выход жидкого продукта можно получить. Также спирты разветвленного строения больше склонны к образованию ароматических углеводородов.

Механизм превращения метанола включает в себя множество последовательных и конкурирующих реакций.

Из двух молекул метанола в результате отщепления одной молекулы воды образуется диметиловый эфир. При отщеплении второй молекулы воды и протонировании возникает этилкарбений ион. Далее данный ион реагирует с метанолом или диметиловым эфиром, либо десорбируется в виде этилена. При этом десорбция протекает медленнее, чем реакция с метанолом и диметиловым эфиром [105]. Другие низкомолекулярные олефины образуются при непрерывном метилировании этилена. Их дальнейшая олигомеризация и циклизация, а также перенос водорода приводит к получению ароматических углеводородов и алканов [106].

Механизм превращения метанола на цеолитах также рассматривается с точки зрения концепции двойного цикла, представленного на Рисунке 12. Согласно этой концепции, помимо диметилового эфира, в результате превращения метанола могут быть получены три группы углеводородов: этилен и пропилен; высшие алкены C_4 - C_8 ; арены и алканы. Образующиеся алкены и арены постоянно метилируются с образованием более крупных молекул (n и i – число молекул метанола). Далее в результате крекинга и деалкилирования получаются легкие олефины. Два цикла взаимосвязнаы: высшие алкены могут подвергаться реакциям циклизации и переноса водорода, приводящим к образованию ароматических соединений и алканов. Ароматика, с другой стороны, способствует образованию легких алкенов, которые впоследствии могут участвовать в алкеновом цикле. На

41

цеолите ZSM-5 в качестве ароматических интермедиатов преобладают три- и тетраметилбензол, что приводит к образованию этилена и пропилена [52].



Рисунок 12 – Механизм двойного цикла

1.5. Модифицирование цеолита ZSM-5

Цеолит ZSM-5, как упоминалось ранее, нашел широкое применение в различных процессах нефтепереработки, благодаря своим уникальным свойствам. Однако в последнее время, широко используют катализаторы на основе модифицированных цеолитов ZSM-5, обладающие лучшей активностью и селективностью в образовании целевых продуктов, повышенным сроком службы. Как правило, модифицирование цеолита ZSM-5 основано на изменении его кислотных и/или текстурных характеристик путем введения в цеолит различных элементов (фосфор, щелочные металлы, железо, цинк и др.) и/или использования определенных обработок (деалюминирование, щелочная обработка и др).

1.5.1. Щелочная обработка

Кислотность и пористая структура цеолита являются наиболее значимыми факторами для создания эффективного катализатора получения ароматических

углеводородов. Цеолит ZSM-5 имеет особую микропористую структуру, которая определяет его высокую селективность в образовании легких олефинов. В узких вследствие диффузионных ограничений, каналах данного цеолита, слабо протекают бимолекулярные реакции переноса водорода, что препятствует увеличению выхода ароматических углеводородов. В то же время, рост количества кислотных центров способствует протеканию реакций переноса водорода, что повышает содержание ароматических углеводородов в жидком продукте. Одним эффективных способов, который позволяет одновременно ИЗ повышать кислотность цеолита и увеличивать размеры пор является щелочная обработка. В результате происходит удаление атомов кремния из решетки цеолита [24, 107].

В качестве десилицирующего агента чаще всего используют NaOH [108– 116]. Также применяют органические гидроксиды тетрапропиламмония (ТРАОН), тетрабутиламмония (ТРВОН) [109] или их смеси с гидроксидом натрия [114]; карбонаты натрия и кальция [110].

Слабые щелочные агенты (органические гидроксиды и карбонаты) менее активны в извлечении кремния из решетки кремния, что позволяет легко управлять процессом, по сравнению с быстрым растворением кремния в щелочи. Если использовать органический гидроксид, то после прокалки обработанного цеолита получается его протонная форма, что позволяет не проводить дополнительных стадий ионных обменов. Авторы работы [114] отмечают, что применение смесей с различным отношением NaOH/TPBOH позволяет варьировать диаметр мезопор. При этом, чем больше содержание органического гидроксида, тем диаметр пор уже. Однако, органические гидроксиды имеют недостаток: они менее селективны в растворении кремния и в большей степени выщелачивают алюминий из решетки цеолита. С практической точки зрения гидроксид натрия выигрывает у органических гидроксидов вследствие своей низкой стоимости [109].

В большинстве работ концентрация раствора гидроксида натрия для обработки цеолита не превышала 0,2 М [108–110; 112; 113; 115; 117]. Авторы [114] применяли растворы щелочи 0,5 М и 1 М. В результате ими было установлено, что

43

высокая концентрация гидроксида натрия приводит к существенному разрушению структуры цеолита, а также удалению атомов алюминия из решетки.

В работе [108] изучали влияние щелочной обработки на превращение метанола в углеводороды бензинового ряда. Десилицирование позволило повысить селективность катализатора по отношению к бензиновой фракции в 1,7 раз. При этом срок службы катализатора увеличился в 3,3 раза. В жидком продукте наблюдаются 1,2,4-триметилбензол и 1,2,4,5-тетраметилбензол, которые не образуются в каналах необработанного цеолита ZSM-5. Щелочная обработка приводит к увеличению размеров пор цеолита, вследствие чего возможно образование более крупных молекул ароматических углеводородов.

В работе [118] отмечено повышение селективности в образовании ароматических углеводородов цеолита ZSM-5, прошедшего щелочную обработку 0,1 М ТРАОН от 78 до 83 %. Спустя 20 часов работы селективность исходного цеолита снизилась до 35%, а селективность модифицированного цеолита оставалась на уровне 76 %.

Song и др. [119] также подтверждает увеличение времени стабильной работы цеолита ZSM-5, обработанного щелочью, при ароматизации бутан-бутиленовой фракции. В течение 37 часов эксперимента содержание ароматических углеводородов при использовании исходного цеолита уменьшилось от 61,9 до 19,1 %. Это снижение компенсировалось повышением доли олефинов. Обработка щелочью позволила добиться стабильного количества ароматических углеводородов в жидком продукте на уровне 55-65 % в течение всего времени эксперимента.

В работе [120] изучали влияние щелочной обработки цеолита ZSM-5 на превращение метанола в ароматические углеводороды. Обработка гидроксидом натрия с концентрацией 0,2-0,3 М позволила увеличить селективность в образовании ароматических углеводородов бензол-толуол-ксилольной фракции, а также срок службы катализатора, за счет роста количества мезопор, повышения диффузии продуктов реакции и, как следствие, меньшей дезактивации коксом.

Большое значение на образование ароматических углеводородов оказывает кислотность цеолита. Сильные кислотные центры Бренстеда способствуют протеканию бимолекулярных реакций переноса водорода. Но в то же время данные кислотные центры активизируют отложение кокса на цеолите, что уменьшает время его работы [111, 121]. По мнению [118] для создания катализатора с длительным межрегенерационным пробегом необходимо соблюдать баланс между кислотностью цеолита и его пористой структурой таким образом, чтобы скорость диффузии была выше скорости отложения кокса. Другими словами, чем выше кислотность цеолита, тем больший объем пор он должен иметь.

В работе [113] после щелочной обработки цеолита ZSM-5 0,2 М раствором гидроксида натрия наблюдали возникновение мезопор бутылкообразной формы. С увеличением времени обработки диаметр мезопор постепенно повышался и после 6 часов обработки их средний диаметр размер составил 4 нм. При более низких концентрациях щелочи (0,05 и 0,1 М) объем микропор и площадь поверхности остаются без изменений, а объем мезопор увеличивается. В работе [111] на изотермах низкотемпературной адсорбции азота отмечено появление петли гистерезиса после обработки цеолита щелочью, что также связывают с образованием мезопор. Рост концентрации щелочью, что также связывают с образованием мезопор. Рост концентрации щелочи приводил к снижению площади поверхности цеолита. Объем микропор оставался без изменений, но общий объем пор увеличился, что указывает на появление мезопористой структуры. Zhou и др. [118] также наблюдали образование мезопор с диаметром 3-6 нм при обработке ТРАОН. При повышении концентрации раствора гидроксида площадь поверхности и общий объем микропор остался без существенных изменений.

В работе [111] с увеличением концентрации от 0,05 до 1 М раствора гидроксида натрия наблюдали быстрый рост числа кислотных центров Льюиса с одновременным уменьшением числа центров Бренстеда, что объясняется переходом кислотных центров Бренстеда в кислотные центры Льюиса при уменьшении отношения SiO₂/Al₂O₃. Авторы работы [122] утверждают, что в результате повышения концентрации щелочи возможно некоторое увеличение

количества слабых кислотных центров за счет относительного роста содержания алюминия при удалении атомов кремния, при этом число сильных кислотных центров не снижается. В работе [123] после щелочной обработки наблюдали снижение количества сильных кислотных центров без изменения числа слабых центров. Однако, по мере роста концентрации десилицирующего раствора на диаграмме термопрограммируемой десорбции аммиака наблюдалось увеличение обоих пиков. Авторы [124] наоборот отметили сначала увеличение числа сильных кислотных центров после щелочной обработки. Но с ростом времени обработки цеолита щелочью происходило уменьшение пика, соответствующий сильным кислотным центрам. Оgura и др. [113] наблюдали уменьшение кислотности цеолита с 0,704 до 0,496 мкмоль/г при увеличении времени обработки от 0 до 300 мин (температура обработки 65 °C, концентрация раствора гидроксида натрия 0,05 моль/л). В таблицах 8, 9 обобщена информация о влиянии щелочной обработки на текстурные и кислотные характеристики цеолита ZSM-5.

Таблица 8 – Влияние щелочной обработки на текстурные характеристики цеолита ZSM-5

Автор	Агент	Концентрация,	Удельная	Общий	Объем	Объем
		моль/л	площадь	объем	мезопор	микропор
			поверхности	пор		
Gao X.	NaOH	0-1,0	↑	↑	Ť	ĸ
[117]					·	
Ogura	NaOH					
М.		0-0,2	\downarrow	_	↑	\downarrow
[113]						
Zhou F.	ТРАОН	0-0.5	1	↑	↑	ĸ
[118]		0 0,0		I	I	
Qi R.	NaOH	0.1	1	↑	↑	_
[124]		0,1				

«↑» - увеличение; «↓» - уменьшение; «<
 \sim » - без существенных изменений; «–» -

данные отсутствуют

Автор	Агент	Концентрация,	Общая	Концентрация	Концентрация	
		моль/л	кислотность	слабых	сильных	
				кислотных	кислотных	
				центров	центров	
Gao X.	NaOH	0.1.0				
[117]		0-1,0	_	_	_	
Ogura	NaOH					
M.		0-0,2	\downarrow	1	\downarrow	
[113]						
Zhou F.	ТРАОН	0.0.5	~	^	I	
[118]		0-0,5	~		↓ ↓	
Qi R.	NaOH	0.1	^	^	^	
[124]		0,1				

Таблица 9 – Влияние щелочной обработки на кислотные характеристики цеолита ZSM-5

«↑» - увеличение; «↓» - уменьшение; «≈» - без существенных изменений; «–» - данные отсутствуют

1.5.2. Модифицирование соединениями фосфора

Модифицирование соединениями фосфора является наиболее частым методом для улучшения каталитических свойств цеолита ZSM-5. Многими исследователями отмечено, что фосфор способствует повышению селективности в образовании легких олефинов C₂-C₄, уменьшению образования кокса и ароматических углеводородов, повышению стабильности работы катализатора [11, 125–127].

Чаще всего модифицирование цеолита ZSM-5 фосфором проводят либо раствором ортофосфорной кислотой [127–130], либо раствором гидрофосфата аммония [123, 131–133]. При этом оба модифицирующих агента одинаково взаимодействуют с мостиковыми гидроксильными группами в каналах цеолита,

поэтому существенной разницы между цеолитами, модифицированными фосфорной кислотой или гидрофосфатом аммония, не наблюдается [128].

В работе [127] применяли другой способ нанесения введения фосфора – «гидротермального диспергирования». Суть способа заключается в пропитке цеолита ZSM-5 раствором гидрофосфата аммония при температуре 140 °C и давлении 0,3 МПа в течении 2-х часов. Далее образец сушат при 100 °C в течении 8 часов и прокаливают 600 °C. По мнению авторов, в результате такой обработки фосфор осаждается не только на поверхность цеолита, но и проникает глубоко в поры. В результате наблюдается более высокая гидротермальная стабильность и селективность в образовании легких олефинов.

Авторы работы [134] изучали превращение смеси бутанов (50 % н-бутана : 50 % изобутана) на цеолитах, модифицированных соединениями фосфора. Для этого была приготовлена серия образцов цеолита с содержанием фосфора равным 0; 0,1; 0,5; 1,0; 3,0; 6,0 % мас. Испытания проводили при температуре крекинга 600 и 650 °C. С увеличением содержания фосфора наблюдалось снижение конверсии сырья. При содержании фосфора до 1 % происходило повышение селективности в образовании олефинов C_2 - C_4 при одновременном снижении селективности образования метана и аренов. Количество фосфора в цеолите более 3 % вызвало уменьшение селективности по отношению к легким олефинам. Наибольший выход этилена 33,9 % составил (T = 650 °C; содержание фосфора = 1%); пропилена – 25,6 % (T = 650 °C; содержание фосфора = 3 %).

М. Dyballa и др. [135] исследовали влияние фосфора в цеолите ZSM-5 на превращение метанола в легкие олефины. Отмечено, что повышение содержания фосфора в цеолите до 5 % позволяет повысит селективность в образовании олефинов C_2 - C_4 . При этом наблюдалось снижение селективности образования углеводородов C_{5+} . Этот факт объясняется образованием алюмофосфатных и полифосфатных комплексов внутри пор цеолита ZSM-5, которые препятствует образованию крупных молекул углеводородов. Авторы работы указывают на то, что содержание 5% фосфора в цеолите является наиболее оптимальным, так как при большем его количестве происходит уменьшение селективности в образовании

олефинов и снижение конверсии метанола. При этом цеолиты с содержанием фосфора менее 5 % демонстрируют более быструю дезактивацию коксом.

Zhao и др. [136] изучали превращение бутан-бутиленовой фракции, содержащей более 80 % бутиленов, на цеолитах, модифицированных соединениями фосфора. Результаты их работы показали более высокую начальную активность исходного цеолита H-ZSM-5. Однако, по прошествии 53 ч испытаний активность исходного цеолита снизилась на 25 %. При этом образцы, которые содержали фосфор, показали стабильную активность по выходу олефинов в течение всего эксперимента.

Присутствие соединений фосфора оказывает существенное влияние на кислотность цеолита ZSM-5. Исследования [134] показали уменьшение количества сильных кислотных центров, что, по мнению авторов, приводит к снижению конверсии сырья и увеличению селективности по этилену и пропилену, а также к уменьшению селективности по ароматическим углеводородам. При этом сила слабых кислотных центров несколько выросла. В работе [131] отметили переход сильных кислотных центров в слабые при модифицировании соединениями фосфора. Общая кислотность цеолита при этом существенно не изменилась. Lee и др. [128] проводил модифицирование цеолита ZSM-5 триметилфосфином. Изучение кислотности цеолита методом ТПД аммиака показало уменьшение пика, соответствующего сильным кислотным центрам. Концентрация слабых кислотных центров не претерпела заметных изменений. Gao и др. [127] наблюдал уменьшение обоих пиков при введении соединений фосфора в цеолит. Авторы предположили, что фосфор способен полностью нейтрализовать сильные кислотные центры Бренстеда. В работе [130] также наблюдали уменьшение концентрации сильных кислотных центров, с чем связали уменьшение общей кислотности цеолита. Song и др. [137] пришли к выводу, что модифицирование соединениями фосфора не только уменьшает число сильных кислотных центров, но и увеличивает количество слабых кислотных центров. По мнению авторов, именно снижение концентрации сильных кислотных центров приводит к росту селективности цеолита по отношению к легким олефинам. Однако, в работе [126] утверждают, что

увеличение концентрации слабых кислотных центров приводит к росту образования кокса, в то время как, увеличение числа сильных кислотных центров способствует высокому выходу пропилена.

1.5.3. Модифицирование щелочными и щелочноземельными элементами

В работах [138–140] изучали влияние модифицирование цеолита ZSM-5 калием на его физико-химические и каталитические свойства при превращении бутенов. Модифицирование калием до 2 % мас. не привело к изменению кристалличности цеолита и к появлению новых пиков на рентгенограмме, что указывает на хорошее диспергирование калия. При этом площадь поверхности цеолита существенно не изменяется. К/ZSM-5 обладает меньшей кислотностью по сравнению с исходным цеолитом. Также калий нейтрализует в большей степени сильные кислотные центры. В результате конверсия бутенов с увеличением количества добавки уменьшается. Введение калия в количестве 0,7-1 % мас. обеспечивает наибольшую селективность по легким олефинам. Дальнейшее повышение содержания калия, может уменьшить селективность по этилену и пропилену из-за низкой активности цеолита при крекинге карбений ионов C_5^+ .

Wakui и др. [141] для крекинга н-бутана использовали цеолит ZSM-5, модифицированный щелочноземельными элементами – магнием, кальцием, стронцием и барием. На исходном цеолите H-ZSM-5 исследователями был зафиксирован больший выход ароматических углеводородов. Использование модифицирующих элементов позволило изменить селективность цеолита в сторону образования этилена и пропилена. Основной принцип использования этих добавок заключается в снижении количества сильных кислотных центров. Наибольший выход легких олефинов C_2 , C_3 получен при модифицировании цеолита магнием, кальцием и барием (40-45 % мас).

В работе [142] исследовали превращение метанола в легкие олефины. В качестве модифицирующей добавки применяли магний. Увеличение содержания магния привело к снижению кристалличности цеолита. Магний способствует

снижению сильных кислотных центров Бренстеда, на которых олефины превращаются в ароматические соединения в результате реакций полимеризации, циклизации и переноса водорода. Также отмечено, что уменьшение сильных кислотных центров Бренстеда приводит к меньшему выходу этилена.

1.5.4. Модифицирование металлами других групп

Авторы работы [143] исследовали превращение метанола на цеолите Fe/ZSM-5. Рентгенофазный анализ показал снижение интенсивности пиков при увеличении содержания железа до 1,75 % мас., что указывает на некоторое снижение кристалличности цеолита. В работе [144] введение 5 % железа привело к уменьшению кристалличности цеолита до 60 %. Частицы железа оседают преимущественно на поверхности цеолита, что приводит к уменьшению удельной площади поверхности. При этом объем пор остается без существенных изменений. Причину данного явления авторы не поясняют. Однако, в работе [125] при модифицировании цеолита ZSM-5 железом также происходило уменьшение площади поверхности без существенного изменения общего объема пор, что, по мнению авторов, связано с образованием мезопор. Повышение количества железа на цеолите до 0,35 % мас. вызвало уменьшение количества сильных кислотных, с одновременным ростом концентрации слабых кислотных центров. Общая кислотность увеличилась на 18,5 % по сравнению с исходным цеолитом ZSM-5. Дальнейшее увеличение содержания модификатора привело к снижению кислотности. По мнению J. Lu и др. [145] модифицирование цеолита ZSM-5 железом позволяет увеличивать селективность по легким олефинам за счет перераспределения кислотных центров (переход сильных к.ц. в слабые к.ц). Второй причиной может являться дегидрирующая функция железа, которая облегчает превращение парафинов в олефины. В работе [125] отметили, что железо незначительно влияет на кислотность цеолита. Однако, обладая основными свойствами, оно способно взаимодействовать с сильными кислотными центрами

Бренстеда, снижая протекание реакций переноса водорода и, следовательно, повышая селективность образования легких олефинов.

В работах [144, 146, 147] в качестве модификатора применяли хром. Введение хрома не приводит к существенному снижению кристалличности цеолита. Площадь поверхности и объем микропор уменьшаются незначительно. Увеличение содержания хрома в цеолите вызывает нейтрализацию кислотных центров. При этом уменьшение слабых и сильных кислотных центров происходит в равной степени. В работе [146] наибольший выход олефинов C₂-C₄ при превращении изобутана был получен при содержаниях хрома 4 %. Однако, в работе [144] при превращении нафты отметили, что хром вызывает снижение селективности по низшим олефинам и больше склонен к образованию ароматических соединений.

Существует неоднозначность влияния редкоземельных элементов в цеолите ZSM-5 на выход легких олефинов. В работе [148] было показано, что использование La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd позволяет повысить селективность по легким олефинам при превращении бутана. Высокая селективность достигается путем увеличения отношения льюисовских кислотных центров к бренстедовским. По мнению этих же авторов, редкоземельные элементы вызывают повышение кислотности цеолита. Однако в обзорной работе [149] отмечено, что редкоземельные элементы наоборот приводят к возникновению новых центров бренстеда, в том числе и на цеолите ZSM-5, а также повышают общую кислотность цеолита. Это, в свою очередь, приводит к большему протеканию реакций переноса водорода, образованию ароматических углеводородов и кокса.

Одним из способов повышения селективности цеолита ZSM-5 в отношении ароматических углеводородов является модифицирование цинком. В работах [150, 151] модифицирование цинком проводили при помощи ионного обмена с раствором нитрата цинка. После введения цинка в цеолит наблюдалось общее снижение кислотности цеолита от 0,900 мкмоль/г до 0,782 мкмоль/г. При этом происходило уменьшение количества сильных кислотных центров и одновременный рост слабых центров. Также отмечено увеличение отношения льюисовских кислотных центров к бренстедовским. Катионы цинка, выступающие в роли кислотных центров Льюиса, способствуют дегидрированию алканов в алкены, снижают скорость β-разрыва, предотвращают гидрирование алкенов, необходимых для циклизации в нафтены, которые вследствие переноса водорода на кислотных центрах Бренстеда образуют ароматические углеводороды [152, 153].

Другой способ, направленный на увеличение селективности катализатора по ароматическим углеводородам на основе цеолита ZSM-5 – это модифицирование галлием. В работе [154] было показано, что в результате модифицирования не происходит существенных изменений в текстурных характеристиках цеолита: объем пор и удельная площадь поверхности остаются на уровне исходного цеолита. Это связано с тем, что оксид галлия осаждается преимущественно на поверхности цеолита [154, 155]. Общая кислотность цеолита также не претерпевает существенных изменений при вводе галлия. На спектре термопрограммируемой десорбции аммиака сохраняются два пика соответствующие слабым и сильным центрам. Однако происходит более кислотным ИХ смещение В низкотемпературную область, что указывает на некоторое ослабление кислотных центров [154, 156]. Главная роль галлия в образовании ароматических углеводородов заключается в отщеплении гидрид-иона от алканов с образованием карбений-ионов, которые вступают в реакции олигомеризации, циклизации, а дальнейший перенос водородов приводит получению ароматических К углеводородов [157].

В обзорной работе [158] помимо широко используемых добавок на основе цинка и галлия особое внимание уделяют модифицированию цеолита ZSM-5 серебром. Отмечено, что при использовании цеолита Ag/ZSM-5 в превращении метанола удалось повысить выход аренов от 43 % до 80 %. При этом селективность катализатора на основе Ag/ZSM-5 к БТК фракции существенно выше, чем у Ga/ZSM-5 и Zn/ZSM-5. Главным недостатком катализаторов, модифицированных добавками на основе серебра, является низкий срок службы из-за быстрой дезактивации коксом. Обобщенная информация по влиянию модифицирования

53

различными элементами цеолита ZSM-5 на текстурные и кислотные характеристики представлена в таблице 10.

Таблица 10 – Влияние модифицирования различными элементами цеолита ZSM-5 на текстурные и кислотные характеристики

Модифициру	Количес	Площадь	Общ	Общая	Концентра	Концентра
ющий элемент	тво в	поверхно	ий	кислотно	ция	ция
	цеолите,	сти	объе	сть	слабых	сильных
	% мас.		М		кислотных	кислотных
			пор		центров	центров
P [125]	0-3	\downarrow	\downarrow	\downarrow	_	_
P [128]	-	\downarrow	\downarrow	\downarrow	_	\downarrow
P [129]	5	\downarrow	\downarrow	\approx	1	\downarrow
P [132]	0-5	\downarrow	\downarrow	\downarrow	~	\downarrow
P [135]	0-1	_	_	_	1	\downarrow
K [136; 137]	0,6-2,0	~	_	\downarrow	\downarrow	\downarrow
K [138]	1-5	\downarrow	\downarrow	\downarrow	1	\downarrow
Ca [139]	_	\downarrow	_	_	1	\downarrow
Ba [139]	_	\downarrow	_	_	1	\downarrow
Sr [139]	_	\downarrow	_	_	1	\downarrow
Mg [139]	_	\downarrow	_	_	1	~
Mg [140]	1,0-8,0	—	_	\downarrow	\downarrow	\downarrow
Fe [123]	2	\downarrow	R	\approx	≈	≈
Fe [141]	0-1,75	\downarrow	1	~	1	\downarrow
Fe [142]	0-5	\downarrow	\approx	\downarrow	\downarrow	\downarrow
Cr [142]	0-5	\downarrow	\approx	\downarrow	\downarrow	\downarrow
Zn [149]	5	\downarrow	\downarrow	~	1	\downarrow
Ga [152]	0-1,0	~	\approx	_	_	_
Ga [154]	1	—	-	1	1	\downarrow

«↑» - увеличение; «↓» - уменьшение; «≈» - без существенных изменений; «–» -

данные отсутствуют

Заключение к главе 1

Анализ литературных данных показал, что современная нефтепереработка все больше уделяет внимание следующим аспектам:

 увеличению доли производства сырья для нефтехимического комплекса (этилена и пропилена);

– возможности вовлечения низкомаржинального и/или возобновляемого сырья.

Данные тенденции, с одной стороны, обусловлены увеличением спроса на легкие олефины C₂-C₃, с другой – ограниченностью запасов нефти.

Основными процессами получения сырья для нефтехимии являются пиролиз и каталитический крекинг вакуумного газойля. Альтернативные способы – дегидрирование легких алканов, метатезис олефинов, крекинг и ароматизация углеводородов фракции С₄, процессы МТО, МТН. Главными недостатками традиционных процессов являются высокие капиталовложения и низкие выходы продуктов нефтехимии. Среди альтернативных процессов наибольшим потенциалом развития обладают крекинг и ароматизация фракции С₄, процессы МТО, МТН поскольку не требуют высоких капиталовложений, используют низкомаржинальное или возобновляемое сырье, позволяют получать этилен и пропилен одновременно и варьировать их соотношение. Но для получения высоких выходов целевых продуктов необходимо создание эффективных каталитических систем

В большинстве рассмотренных работ в качестве активного компонента катализатора крекинга используют цеолит ZSM-5 из-за его уникального строения и молекулярно-ситовых свойств, высокой термостабильности, низкой склонности к коксообразованию. В связи с этим, в данной работе, в качестве активного компонента разрабатываемых катализаторов был выбран цеолит ZSM-5.

Наиболее вероятный механизм превращения углеводородов C_4 на катализаторах на основе цеолита ZSM-5 протекает через стадии: активации исходной молекулы на кислотном центре с образованием карбений иона \rightarrow

олигомеризация (димеризация) → крекинг с образованием олефинов. При этом олигомеры могут вступать в реакции циклизации и далее, в результате переноса водорода, образовывать ароматические кольца. В связи с этим, определяющую роль селективности цеолита ZSM-5 в образовании олефинов играют бимолекулярные реакции переноса водорода.

Предполагается, что реакции переноса водорода с образованием алканов и ароматических углеводородов происходят на сильных кислотных центрах катализатора, в то время как, слабые кислотные центры отвечают за олигомеризацию олефинов и дальнейший крекинг с получением олефинов. К тому же, реакции переноса водорода труднее протекают на цеолитах, обладающих узкими каналами и небольшим размером пор.

Уменьшая или увеличивая вклад этих реакции в общий механизм крекинга путем модифицирования, можно добиться требуемого состава продуктов.

Модифицирование соединениями фосфора вызывает большой интерес исследователей поскольку может способствовать повышению селективности по легким олефинам C₂-C₃. Применение щелочной обработки цеолита наоборот позволяет изменять селективность в сторону получения ароматических углеводородов. В литературе освещено виляние модифицирования соединениями фосфора или щелочной обработки цеолита ZSM-5 на кислотные текстурные характеристики. Однако между разными работами выявлены противоречивые зависимости, что вызывает необходимость тщательного исследования физико-химических свойств модифицированных цеолитов.

Кроме того, в литературе не встречается работы по исследованию изменения активности катализатора в реакциях переноса водорода при обработке цеолита ZSM-5 щелочью или модифицировании соединениями фосфора при превращении алифатических спиртов. Также не встречаются работы по созданию катализаторов крекинга углеводородов C_4 с целью получения высоких выходов олефинов C_2 , C_3 .

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Модифицирование активного компонента катализатора

2.1.1. Модифицирование цеолита ZSM-5 соединениями фосфора

В качестве исходных цеолитов использовали цеолиты H-ZSM-5 фирмы «Zeolyst International» без дополнительных обработок с модулями 30, 80, 300. Модифицирование фосфором, осуществляли методом пропитки цеолита ZSM-5 раствором гидрофосфата аммония ((NH₄)₂HPO₄). Сначала готовили водный раствор (NH₄)₂HPO₄ требуемой концентрации. Далее брали навеску цеолита необходимой массы и вакуумировали ее в течение 1 часа. После, не сбрасывая вакуум, добавляли раствор гидрофосфата аммония и оставляли под вакуумом в течение 24 часа. Далее от цеолита отделяли маточный раствор путем фильтрации через фильтровальную бумагу на вакуум-фильтре и проводили промывку дистиллированной водой. Полученный цеолит сушили на воздухе при комнатной температуре в течение 10 часов и прокаливали в муфельной печи при 600 °C в течение 5 часов.

2.1.2. Щелочная обработка цеолита ZSM-5

Для обработки цеолита щелочью использовали цеолит H-ZSM-5 фирмы «Zeolyst International» без дополнительных обработок с модулем 30. В коническую колбу к навеске исходного цеолита приливали раствор щелочи (NaOH) с концентрацией 0,2 н и температурой 60°С. Обработку проводили в течение 2-х часов. Для изменения глубины обработки варьировали объем модифицирующего раствора щелочи. Было получено три образца с мольным отношением NaOH : SiO₂ = 0,21; 0,82; 1,85. После обработки цеолит промывали дистиллированной водой и проводили серию ионных обменов нитратом аммония до максимального снижения содержания натрия. Далее цеолит сушили при комнатной температуре на воздухе

в течение суток и затем протирали через сито 0,16 мм. Полученный порошок сушили при 100 °C в течение 10 часов и прокаливали в муфельной печи при 600 °C в течение 5 часов.

2.2. Приготовление катализатора

Катализатор состоял из активного компонента (цеолита) и компонентов матрицы (гидроксида алюминия псевдобемитной структуры и бентонитовой глины). Приготовление катализатора проводили по следующей схеме. Брали навеску гидроксида алюминия и разбавляли ее водой до 10 % мас. содержания сухого вещества. Перемешивали при помощи механической мешалки до однородного состояния. Добавляли навеску глины и снова разбавляли суспензию до 10 % содержания сухого вещества. Перемешивали при помощи механической мешалки до однородного состояния, Но не менее 45 мин. Переносили в суспензию предварительно взвешенную навеску цеолита и перемешивали 30 мин. Полученную смесь отфильтровывали вакуум-фильтром от воды. Пасту с фильтра переносили в экструдер и формовали. Получившийся катализатор сушили на воздухе в течение суток. Далее при 100 °C в течение 10 часов и затем прокаливали при 600 °C.

2.3. Исследование физико-химических свойств цеолитов и катализаторов

Определение химического состава. Просушенные и прокаленные образцы навески цеолитов или катализаторов смачивали водой и растворяли в смеси концентрированных фтороводородной и серной кислот в платиновых тиглях. Далее при нагревании происходит удаление тетрафторида кремния. Оставшиеся сульфаты металлов растворяли в концентрированной соляной кислоте с последующим кипячением. Содержание фосфора в полученных растворах образцов определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивносвязанной плазмой (АЭС-ИСП) на спектрометре Varian 710-ES (Австралия). Концентрацию натрия и алюминия в этих же растворах определяли по атомным спектрам испускания на атомно-абсорбционном спектрометре Shimadzu AA-6300.

Для изучения кислотных свойств цеолитов и катализаторов применяли метод термопрограммируемой десорбциии аммиака (ТПД NH₃, ТПД аммиака) на прецизионном хемосорбционном анализаторе AutoChem-2920 «Micromeritics». Для анализа использовали смесь 6 об. % аммиака в токе гелия. Перед ТПДэкспериментом образцы продували гелием при 600 °С в течение 1 ч, затем охлаждали в токе гелия до температуры 100 °С. Аммиак адсорбировался при этой же температуре в течение 1 ч, затем продувался гелием в течение 1 ч для удаления физически адсорбированного аммиака. ТПД аммиака проводилась В температурной области 100-600 °С со скоростью нагрева измерительной ячейки с образцом 10 °С/мин. Для выхода спектра на базовую линию образец выдерживался при 600 °С от 0,5 до 1 ч.

Характеристики пористой структуры образцов изучали методом низкотемпературной адсорбции азота на объемной вакуумной статической «Micromeritics». установке ASAP 2020 фирмы Диапазон равновесных относительных давлений составлял от 10-3 до 0,996 Р/Ро. Величину удельной площади поверхности рассчитывали по методу БЭТ. Значение адсорбционного объема пор определяли исходя из значений адсорбированного объёма азота при равновесных относительных давлениях паров Р/Р₀, близких к точке насыщения (от 0,990 до 0,998). Для оценки объема микропор применялся сравнительный метод (tметод).

ЯМР-спектроскопия. Для определения координационного состояния алюминия, кремния и фосфора в катализаторах и цеолитах применялся метод MAS ЯМР на ядрах ²⁷Al, ²⁹Si и ³¹P на приборе Advance 400 (Bruker) с многоядерным датчиком SB4. Скорость вращения образцов под магическим углом (54° 44') – 10^4 Гц. Порошки исследуемых образцов предварительно растирали в агатовой ступке и помещали их в роторы-спиннеры (Ø 4 мм) из оксида циркония.

2.4. Исследование каталитических свойств катализаторов

Исследование каталитических свойств катализаторов проводилось на лабораторной проточной установке каталитического крекинга со стационарным слоем катализатора. В качестве модельного сырья для оценки активности приготовленных катализаторов в реакциях переноса водорода, выхода легких олефинов и ароматических углеводородов применялись алифатические спирты: 3-метилбутанол-1, этанол, пропанол-1, бутанол-1, пентанол-1. Содержание спирта в исходном реактиве более 98%. Для оценки активности и селективности катализаторов превращения углеводородов C₄ в этилен и пропилен использовали промышленную бутан-бутиленовую фракцию, состоящую из (% мас.): пропан – 0,2 % мас; пропилен – 1,0 %; изобутан – 3,3 %; н-бутан – 10,9 %; бутен-1 – 24,6%; транс-бутен-2 – 31,4 %; изобутен – 7,5 %; цис-бутен-2 – 20,6 %; C₄+ – 0,5 %. Также в качестве сырья использовали изобутан (содержание изобутана 99%).

Упрощенная схема лабораторной установки каталитического крекинга изображена на Рисунке 13.

Исследуемый катализатор, загружается в реактор (РК). Реактор заполнялся послойно. Сначала кварцем фр. 0,63-1,00 мм, затем кварцем фр. 0,25-0,63 мм, катализатором в количестве 3 г и в конце засыпается кварцем фр. 0,25-0,63 мм. Реактор помещается в печь крекинга П.

Печь представляет собой цилиндрический трубчатый нагреватель, изготовленный из стали, на который нанесен электрообогрев. Нагреватель вставляют в кожух, заполненный изолирующим материалом, в качестве которого используют перлит. Регулировка температуры печи производится автоматически, посредством приборов: термопары, трансформатора тока, трансформатора понижающего, печи нагрева.

Высота зоны постоянной температуры около 15 см, перепад температуры по высоте этой зоны не превышает 3°С. В карманы реактора помещаются термопары для измерения температуры в различных зонах реактора.

В процессе нагрева печи до требуемой температуры, производится продувка катализатора воздухом, поступающего из баллона (Б2) через фильтр (Ф) и сушилку (С) газа. После выхода установки на режим производится продувка катализатора азотом в течение 5 минут. Азот поступает из баллона (Б1). При этом кран азотвоздух (ТХК1) переводится в положение «азот». Точный расход газов устанавливается при помощи регулятора расхода газа (РРГ-1). После продувки азотом доступ газов перекрывают при помощи крана (ТХК2).



Рисунок 13 – Схема установки определения активности катализатора каталитического крекинга: Б1 – баллон с азотом; Б2 – баллон с воздухом; ТХК1, ТХК2 – трехходовой кран; РРГ-1, РРГ-2 – регулятор расхода газа; Ф – фильтр; С – сушилка; РК – реактор крекинга; Х – холодильник; КП – колба приемник; ЗП – запорный кран; Е1 – емкость с сырьем; Е2 – емкость с хладагентом; П – печь; ГЧ – газовые часы; ГС-газосборник.

Сырье (ББФ, изобутан, спирт) из емкости (Е1) подаётся в реактор (РК). Включают подачу сырья и отсчет времени эксперимента. Каждые 10 мин. снимают показания с газовых часов по количеству образовавшегося газового продукта в течение 5 часов. При крекинге фиксируют температуру в реакторе и подогревателе сырья и температуру воздуха непосредственно вблизи данной установки. В случае применения в качестве сырья спиртов газовые часы не использовали т.к. объем газообразных продуктов не превышал объема газосборника.

Жидкие продукты, сконденсированные в холодильнике (Х), стекают в колбуприёмник (КП), помещённую в баню со льдом (Е2). Температура бани (Е2) регистрируется по термометру. По окончанию эксперимента жидкие продукты анализировали на хромато-масс-спектрометре. Газовая фаза продуктов собирается в газосборнике объемом 5 л (на схеме не показан), в который заливают насыщенный раствор хлористого натрия. Газовую пробу отбирают из газосборника для анализа на хроматографе.

По завершении подачи сырья производится повторная продувка азотом в течение 5 минут, после чего баня со льдом заменяется емкостью с водой с температурой +20°C, при этом газометр должен быть соединен с приемником. По окончании эксперимента газосборник отсоединяют, затем снимают приемник с катализатом, герметично закрывают его пробкой, с которой он предварительно тарировался, и взвешивают. После разгрузки реактора отработанный катализатор регенерируют путем выжига кокса при температуре 600 °C.

2.5. Анализ продуктов реакции и расчет показателей процесса

В работе для анализа газообразных продуктов применялся хроматограф «ГХ-1000» с капиллярной колонкой (SiO₂, 30 м × 0,32 мм) и пламенно-ионизационным детектором для определения состава углеводородных газов. насадочной колонкой (цеолит CaA, 2 м х 3 мм) и детектором по теплопроводности для определения содержания.

Определение группового и компонентного состава жидких продуктов проводили при помощи хромато-масс-спектрометра фирмы Shimadzu GCMS-QP2010 оборудованного колонкой HP-1ms 60 м х 0,25 мм х 0.25 мкм и дополнительным пламенно-ионизационным детектором. Количество кокса на катализаторе определяли по уменьшению массы образца после прокалки при температуре 600 °С в течение 4 часов в атмосфере воздуха.

Выход продукта (У) рассчитывали по формуле:

$$Y = \frac{m_{\rm продукта}}{m_{\rm сырья}} * 100 \%,$$
(1)

где, *т*_{продукта} – масса получаемого продукта;

*m*_{сырья} – масса исходного сырья.

Конверсию бутиленов, изобутана (Х) определяли по формуле:

$$X = \left(1 - \frac{m_{\text{комп. в прод.}}}{m_{\text{комп. в сырье}}}\right) * 100 \%, \tag{2}$$

где, $m_{\text{комп. в прод.}}$ – масса компонента в продукте;

*m*_{комп. в сырье} – масса компонента в сырье.

При известной конверсии (X) и выходе продукта (Y) селективность (S) рассчитывается как:

$$S = \frac{Y}{X} * 100 \%, \tag{3}$$

При исследовании превращения спиртов расчет выхода продуктов производили на углеводородную часть. Для этого рассчитывали отношение массы углеводородной части продуктов к массе углеводородной части спирта.

Для оценки активности катализатора в реакциях переноса водорода рассчитывали коэффициент переноса водорода (КПВ), как отношение суммы выходов бутанов к сумме выходов бутиленов.

$$\mathsf{K}\Pi\mathsf{B} = \frac{\varSigma Y\mathsf{C}_4}{\varSigma Y\mathsf{C}_4^=} \tag{4}$$

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТОВ И КАТАЛИЗАТОРОВ

3.1. Изучение свойств модифицированных соединениями фосфора цеолитов ZSM-5

Для уменьшения активности катализатора в реакциях переноса водорода было проведено модифицирование цеолитов ZSM-5 раствором гидрофосфата аммония. Объем пор цеолита был равен 0,18 см³/г. Пропитку проводили в соответствии с методикой, описанной в п 2.1.1.

Для оценки количества нанесенного фосфора на цеолит были исследованы пропиточный раствор, модифицированный цеолит (ZSM-5 M=80) и фильтрат на содержание фосфора. Материальный баланс пропитки представлен в Таблице 11.

Параметр	Исходное	Конечное
Объем пропиточного раствора, мл	30,0	-
Концентрация фосфора в пропиточном растворе, мг/мл	57,2	-
Объем фильтрата, мл	-	17,2
Концентрация фосфора в фильтрате, мг/мл	-	56,7
Масса цеолита, мг	15000	15000
Доля фосфора в цеолите, %	0	4,3
Содержание фосфора в исходном растворе, мг	1716,0	-
Содержание фосфора в фильтрате, мг	-	975,2
Содержание фосфора в цеолите, мг	-	645,0
Итого	1716,0	1701,2
Потери	-	14,8

Таблица 11 – Материальный баланс нанесения фосфора на цеолит

Исходный пропиточный раствор объемом 30 мл с концентрацией 57,2 мг/мл содержал 1716 мг фосфора. После пропитки, фильтрации, сушки и прокалки

фактическое содержание фосфора в цеолите, определенное методом АЭС-ИСП, составило 4,3 % мас. или 645 мг на 15 г. цеолита. Стоит отметить, что удаление фосфора во время прокалки в виде газообразных веществ не наблюдается. Суммарное содержание модифицирующего элемента в цеолите и фильтрате равнялось 1701,2 мг. Таким образом, значительных потерь фосфора отмечено не было.

Для изучения влияние фосфора на физико-химические и каталитические свойства катализаторов были приготовлены 2 серии образцов модифицированных цеолитов (Таблица 12):

- с различным содержанием фосфора и постоянным модулем цеолита

- с различным модулем цеолита и постоянным содержанием фосфора

Образец	Модуль цеолита ZSM-5	Содержание фосфора, % мас.			
1 серия – варьирование содержания фосфора					
ZP-30-3	M=30	2,8			
ZP-30-4	M=30	4,1			
ZP-30-7	M=30	7,0			
ZP-30-8	M=30	8,0			
2 серия – варьирование модуля цеолита					
Z-30-0	M=30	0			
Z-80-0	M=80	0			
Z-300-0	M=300	0			
ZP-30-4	M=30	4,1			
ZP-80-4	M=80	4,3			
ZP-300-4	M=300	4,1			

Таблица 12 – Серии модифицированных соединениями фосфора цеолитов

3.1.1. Исследование кислотных свойств

Кислотность цеолита является одним из ключевых факторов определяющих протекание реакций переноса водорода. На Рисунке 14 приведена зависимость кислотности образцов Z-30-0, ZP-30-3, ZP-30-4, ZP-30-7, ZP-30-8 от содержания фосфора. Кислотность исходного цеолита составляет 1188 мкмоль/г. Повышение содержания фосфора до 4,1 % привело к резкому снижению кислотности до 401 мкмоль/г. Дальнейшее увеличение количества модификатора в меньшей степени уменьшает кислотность цеолита.



Рисунок 14 – Зависимость кислотности цеолитов от содержания фосфора

На Рисунке 15 приведены спектры ТПД-NH₃ цеолитов Z-30-0, ZP-30-3, ZP-30-4, ZP-30-7, ZP-30-8. На спектре исходного цеолита Z-30-0 выделяются два пика с максимумами 100-250 °C и 300-500 °C, соответствующие слабым и сильным кислотным центрам. Введение фосфора в цеолит в количестве 2,8-8,0 % мас. приводит к уменьшению концентрации как слабых, так и сильных кислотных центров. При этом концентрация сильных кислотных центров снижается в большей степени, на что указывает практически полное отсутствие пика десорбции аммиака в интервале 300-500 °C.



Рисунок 15 – Спектры ТПД-NH₃ с поверхности цеолитов с различным содержанием фосфора

3.1.2. Исследование пористой структуры

Текстурные характеристики цеолита оказывают существенное влияние на конечный состав продуктов. Изменяя пористую структуру активного компонента, можно увеличивать или уменьшать вклад бимолекулярных реакций переноса водорода.

Для цеолитов, модифицированных соединениями фосфора (Z-30-0 – ZP-30-8), были исследованы такие параметры пористой структуры как, удельная площадь поверхности, общий объем пор, объем микропор, удельная площадь микропр. Анализ текстурных характеристик показал, что при повышении содержания фосфора от 0 до 8,0 % происходит линейное уменьшение: удельной площади поверхности от 416 до 112 м²/г, площади микропор от 365 до 102 м²/г, объема микропор от 0,154 до 0,040 см³/г, общего объема пор от 0,217 до 0,087 см³/г (Рисунок 16). Таким образом, модифицирование соединениями фосфора приводит к частичной блокировке пор цеолита.



Рисунок 16 – Параметры пористой структуры цеолитов ZSM-5, модифицированных соединениями фосфора: а) удельная площадь поверхности; б) общий объем пор; в) объем микропор; г) площадь микропор

Модифицирование соединениями фосфора позволяет в большей степени сохранить текстурные характеристики цеолитсодержащих катализаторов после обработки в среде 100 % водяного пара при температуре 760 °C. Об этом свидетельствуют результаты сравнения пористой структуры катализаторов на основе цеолитов Z-80-0 и ZP-80-4 (Таблица 13).

68

Попомотр	Z-80-0,	Z-80-0,	ZP-80-4,	ZP-80-4,
Параметр	исходный	обработ.	исходный	обработ.
Площадь поверхности БЭТ, м ² /г	314	239	274	251
	- 24 %		-8%	
Площадь микропор t-Plot, м ² /г	160	142	119	118
	-11 %		Без изменений	
Объем микропор, см ³ /г	0,066	0,060	0,056	0,055
	-9%		Без изменений	

Таблица 13 – Текстурные характеристики катализаторов Z-80-0 и ZP-80-4 до и после обработки в среде 100 % водяного пара при температуре 760 °C

Сравнение показало, что разница в текстурных характеристиках катализатора с цеолитом Z-80-0 выражена сильнее, чем у катализатора с добавкой фосфора. Площадь поверхности у немодифицированного соединениями фосфора катализатора уменьшилась на 24 %, площадь микропор на 11 %, объем микропор на 9 %, в то время как, у катализатора с цеолитом ZP-80-4 площадь поверхности снизилась только на 8 %, а площадь и объем микропор существенно не изменились.

Анализ изотерм адсорбции-десорбции азота катализаторов показал (Рисунок 17), что для катализатора без модифицирования после термопаровой стабилизации образовывается дополнительный объем узких мезопор. На это указывает гистерезис в области относительных давлений 0,2-0,3.

При этом на катализаторе, содержащим фосфор, образование вторичной мезопористой структуры не обнаружено (Рисунок 18), что также подтверждает более высокую устойчивость катализатора, модифицированного соединениями фосфора, при высокотемпературной обработке в среде водяного пара.



Рисунок 17 – Изотермы адсорбции азота на цеолите: а) Z-80-0, прокаленный при 600°С; б) Z-80-0, обработанный в среде 100% водяного пара при 760 °С



б)

Рисунок 18 – Изотермы адсорбции азота на цеолите: a) ZP-80-4, прокаленный при 600°C; б) ZP-80-4, обработанный в среде 100% водяного пара при 760 °C

3.1.3. ЯМР анализ модифицированных соединениями фосфора образцов

На ²⁷АІ ЯМР MAS спектре исходного образца (Z-30-0) наблюдается два пика в областях 40-70 ppm и -10 – 10 ppm, соответствующие тетераэдрической и октаэдрической координациям атомов алюминия (Рисунок 19).




Рисунок 19 – ²⁷Al ЯМР MAS спектры цеолитов, модифицированных соединениями фосфора: a) Z-30-0; б) ZP-30-3; в) ZP-30-4; г) ZP-30-7; д) ZP-30-8

После введения фосфора в количестве 2,8 % мас. отмечено увеличение интенсивности пика 8 ppm, характерного для октаэдрической координации атомов алюминия. Заметного снижение пика с вершиной 60 ppm, соответствующего тетрадрической координации атомов алюминия не наблюдается. Повышение содержания фосфора до 4,1 % мас. привело не только к росту количества алюминия в октаэдрическом состоянии, но и к существенному уменьшению доли тетраэдрического алюминия. На спектрах цеолитов ZP-30-7 и ZP-30-8 интенсивность пика с вершиной 60 ppm, продолжила снижаться, а интенсивность

пика, соответствующая октаэдрической координации алюминия, заметно не изменилась. Постепенный переход тетраэдрической координации атомов алюминия в октаэдрическую при увеличении содержания фосфора указывает на частичное деалюминирование цеолита и образование связей Al–O–P, что в конечном итоге приводит к снижению кислотности цеолита.

Анализ ²⁹Si ЯМР MAS спектров показал, что наличие фосфора в цеолите вне зависимости от его количества не приводит к заметным изменениям координации атомов кремния (Рисунок 20). Это говорит об отсутствии образования связей Si-O-P.





Рисунок 20 – ²⁹Si ЯМР MAS спектры цеолитов, модифицированных соединениями фосфора а) Z-30-0; б) ZP-30-3; в) ZP-30-4; г) ZP-30-7; д) ZP-30-8

На Рисунке 21 – представлен ³¹Р ЯМР MAS спектр цеолита ZP-80-4, который состоит из четырех неразделенных пиков в области 25 – -50 ppm. Резонанс при химическом сдвиге равном 0 ppm соответствует мономерной группе $[PO_4]^{3-}$, что может указывать на наличие свободносвязанной фосфорной кислоты в цеолите после прокалки. Пики с максимумами -6, -20, -28 ppm принадлежат пирофсофорной группе $[P_2O_7]^{4-}$ и полифосфорным группам соответственно $[P_3O_{10}]^{5-}$, $[P_4O_{13}]^{6-}$, которые частично связаны с атомами алюминия. На образование полифосфатов в цеолите также может указывать снижение объема пор (Рисунок 15б).



Рисунок $21 - {}^{31}$ Р ЯМР MAS спектр цеолита ZP-80-4

После приготовления катализатора на основе модифицированного цеолита интенсивность пиков, соответствующие орто-, пиро- и полифосфорным группам,

снизилась из-за перераспределения фосфора между компонентами матрицы (Рисунок 22). Также было проведено сравнение ³¹P и ²⁷Al ЯМР MAS спектров катализаторов до и после проведения превращения бутан-бутиленовой фракции. Существенных изменений в координации атомов фосфора отмечено не было, что указывает на стабильность каталитической системы с модификатором. По данным химического анализа состава содержание фосфора в катализаторе до и после испытаний существенно не изменилось и составило 2,0 и 2,1 % мас. соответственно (в состав катализатора входило 50 % мас. цеолита).



Рисунок 22 – ³¹Р ЯМР MAS спектр катализатора на основе цеолита ZP-80-4: а) до эксперимента б) после эксперимента

На ²⁷А1 ЯМР MAS спектрах до и после превращения бутан-бутиленовой фракции также не наблюдается изменений, что также указывает на стабильность катализатора в ходе эксплуатации (Рисунок 23).



Рисунок 23 – ²⁷Al ЯМР MAS спектр катализатора на основе цеолита ZP-80-4: а) до эксперимента б) после эксперимента

3.2. Изучение свойств обработанных щелочью цеолитов ZSM-5

Для увеличения активности цеолита ZSM-5 в реакциях переноса водорода был выбран метод щелочной обработки, основанный на частичном извлечении

атомов кремния из решетки цеолита, что приводит к уменьшению отношения SiO₂/Al₂O₃ (модуля цеолита).

Для изучения свойств цеолита ZSM-5 после щелочной обработки были приготовлены четыре образца с различным отношением NaOH : SiO₂ (Таблица 14).

Таблица 14 – Серия обработанных щелочью цеолитов ZSM-5

Образец	Модуль цеолита	Мольное отношение NaOH : SiO ₂
Zalk-30-21	M=30	0,21
Zalk-30-82	M=30	0,82
Zalk-30-185	M=30	1,85

3.2.1. Изучение текстурных характеристик

Были исследованы текстурные характеристики цеолитов в зависимости от степени обработки щелочью (Рисунок 24).

При увеличении отношения NaOH : SiO₂ от 0 до 0,82 происходит некоторое повышение площади поверхности от 416 до 425 м²/г (Рисунок 24а) и увеличение общего объема пор от 0,217 до 0,264 см³/г (Рисунок 24б), без существенного изменения объема (в пределах 0,154-0,155 см³/г, Рисунок 24в) и площади микропор (в пределах 365-368 м²/г, рисунок 25г), что указывает на частичный переход микропор в мезопоры и образование некоторого количества микропор. При увеличении отношении NaOH : SiO₂ от 0,82 до 1,85 отмечено существенное повышение удельной площади поверхности до 596 м²/г, общего объема пор до 0,307 см³/г, объема микропор до 0,211 см³/г. Следовательно, при отношении NaOH : SiO₂ = 1,85 происходит значительное образование новых микро- и мезопор за счет экстрагирования кремния из решетки цеолита.



Рисунок 24 – Параметры пористой структуры цеолитов ZSM-5, обработанных щелочью: а) удельная площадь поверхности; б) общий объем пор; в) объем микропор; г) площадь микропор

3.2.2. Химический состав и кислотные свойства

В Таблице 15 приведен химический состав образцов цеолитов, обработанных щелочью. С увеличением отношения NaOH : SiO₂ наблюдается повышение содержания алюминия от 4,59 до 13,82 % мас., а также уменьшение количества кремния в цеолите. Содержание оксида натрия для образцов Z-30-0, Zalk-30-21, Zalk-30-82 существенно не различается, при этом на образце Zalk-30-185

содержание оксида натрия составляет 0,69 % мас., что объясняется повышенным содержанием алюминия. Тем не менее, цеолит Zalk-30-185 обладает высокой кислотностью (Рисунок 25).

Параметр	Образец									
Tupumorp	Z-30-0	Zalk-30-21	Zalk-30-82 Zalk-30-1							
Содержание, % мас.										
Na ₂ O	0,12	0,16	0,14	0,69						
Al_2O_3	4,59	4,99	5,55	13,82						
SiO ₂	Более 95	Более 94	Более 93	Более 85						

Таблица 15 – Химически состав цеолитов, обработанных щелочью

С увеличением концентрации щелочи при обработке наблюдается линейное повышение кислотности цеолита ZSM-5 от 1188 до 1948 мкмоль/г (Рисунок 23).



Рисунок 25 – Зависимость кислотности цеолитов от отношения NaOH : SiO₂

При этом растет концентрация как слабых, так и сильных кислотных центров (Рисунок 26). У образцов NaOH : $SiO_2 = 0,21$ и 0,82 не происходит изменений в силе кислотных центров: температуры пиков слабых и сильных кислотных центров находятся в пределах 200 и 410 °C соответственно.



Рисунок 26 – Спектры ТПД-NH₃ с поверхности цеолитов: 1) Zalk-30-0; 2) Zalk-30-21; 3) Zalk-30-82; 4) Zalk-30-185

Однако, у образца Zalk-30-185 наблюдается снижение концентрации сильных кислотных центров по сравнению с образцом Zalk-30-82 и смещение максимума пика в более низкотемпературную область (350-370 °C). В то же время, значительно увеличивается интенсивность пика, соответствующий слабым кислотным центрам. При этом также происходит смещение максимума пика в низкотемпературную область на 20 °C. Обработка цеолита щелочью увеличивает относительную концентрацию алюминия от 4,59 % мас. (Z-30-0) до 13,82 % мас. (Zalk-30-185), что вызывает рост кислотности цеолита. При существенном уменьшении отношения SiO_2/Al_2O_3 происходит частичный переход сильных кислотных центров в слабые, а также уменьшение силы кислотных центров обоих типов, о чем свидетельствует смещение максимумов термодесорбции аммиака в сторону низких температур.

3.2.3. ЯМР анализ обработанных щелочью образцов

На Рисунке 27 представлены ²⁹Si ЯМР MAS спектры цеолитов до и после обработки щелочью.





Рисунок 27 – ²⁹Si ЯМР MAS спектры цеолитов, обработанных щелочью: a) Z-30-0; б) Zalk-30-21; в) Zalk-30-82; г) Zalk-30-185

На ²⁹Si ЯМР MAS спектре исходного цеолита (Рисунок 27а) при –109 ppm наблюдается интенсивный пик, соответствующий координации 4Si 0Al. Неразделенный пик в области –98...–103 ppm относится к координации 3Si 1Al.

После щелочной обработки до отношения NaOH : SiO₂ = 0,82 не происходит значительного изменений в координации атомов кремния. Обработка щелочью при значении NaOH : SiO₂ равном 1,85 привела к значительному увеличению интенсивности пиков в области -76...-103 ppm, что связано с удалением кремния из решетки цеолита и увеличением доли сохранившихся связей Si–O–Al (3Si 1Al, 2Si 2Al).

На Рисунке 28 представлены ²⁷Al ЯМР MAS спектры исходного и обработанных щелочью цеолитов ZSM-5.





Рисунок 28 – ²⁷Al ЯМР MAS спектры цеолитов ZSM-5, обработанных щелочью a) Z-30-0; б) Zalk-30-21; в) Zalk-30-82; г) Zalk-30-185;

У исходного ZSM-5 отмечено два пика при 58 ppm и 3 ppm, соответствующие тетраэдрической и октаэдрической координации атомов алюминия. После обработки щелочью на спектрах не наблюдается пик в области 3 ppm, что указывает на отсутствие алюминия в октаэдрической координации. При этом не происходит уменьшение пика, соответствующего тетраэдрической координации алюминия. Это означает, что обработка цеолита щелочью удаляет в первую очередь неструктурный алюминий, не затрагивая атомы алюминия в решетке. При отношении NaOH : SiO₂ = 1,85 происходит уширение и возникновение ассиметричности пика, которые вызваны образованием неизоморфных структур алюминия.

Заключение к главе 3

В данной главе представлены результаты исследования физико-химических свойств, модифицированных соединениями фосфора или обработанных щелочью, цеолитов и катализаторов на их основе.

Установлено, что модифицирование цеолита ZSM-5 соединениями фосфора приводит к уменьшению общей кислотности цеолита. При этом концентрация сильных кислотных центров снижается в большей степени. Также наблюдается линейное уменьшение удельной площади поверхности, общего объема пор и объема микропор при повышении содержания фосфора в цеолите, вследствие блокировки пор соединениями фосфора. ЯМР анализ показал частичный переход атомов алюминия из тетраэдрической координации в октаэдрическую, что указывает на деалюминирование цеолита при введении фосфора, а также на образование связей Al-O-P. Химический и ЯМР анализ подтверждает стабильность каталитической системы, модифицированной соединениями фосфора в условиях крекинга.

Впервые показано, что у катализатора на основе цеолита P-ZSM-5 после обработки в среде водяного пара (760 °C, 100% H₂O пар, 5 ч) не происходит образование вторичной мезопористой структуры и существенных изменений в объеме микропор в отличие от не модифицированного катализатора. Таким образом, модифицирование цеолита соединениями фосфора повышают устойчивость катализатора в условиях крекинга.

Изучение влияния щелочной обработки цеолита ZSM-5 на физикохимические свойства показало, что повышение отношения NaOH : SiO₂ от 0 до 1,85 приводит к линейному росту общей кислотности. А при отношении NaOH : SiO₂ = 1,85 наблюдается частичный переход сильных кислотных центров в слабые. Также наблюдается существенное увеличение площади поверхности (от 416 до 596 м²/г) и объема микропор (от 0,154 до 0,211 см³/г). Данные ²⁹Si ЯМР MAS анализа указывают на удаление атомов кремния из решетки и увеличение доли сохранившихся связей Si–O–Al (3Si 1Al, 2Si 2Al). Данные ЯМР спектроскопии и анализ кислотных свойств позволяет предположить, что модифицирование соединениями фосфора эквивалентно увеличению модуля цеолита. К тому же, блокировка пор цеолита P-ZSM-5 потенциально будет препятствовать протеканию бимолекулярным реакциям и получению конденсированных продуктов. В то же время образование мезопористой структуры в цеолите после щелочной обработки будет способствовать переносу водорода от молекулы донора к молекуле акцептору.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ БУТАН-БУТИЛЕНОВОЙ ФРАКЦИИ

На основе цеолитов, модифицированных соединениями фосфора и обработанных щелочью, а также цеолитов ZSM-5 с различными модулями, морденит, феррьерит, ZSM-23 были приготовлены катализаторы для исследования активности в реакциях переноса водорода при превращении одноатомных спиртов C₂-C₅ и бутан-бутиленовой фракции (Таблица 16). В качестве компонентов матрицы были использованы оксид алюминия, аморфный алюмосиликат и бентонитовая глина (монтмориллонит).

Таблица 16 – С	Состав	катализаторов
----------------	--------	---------------

			1	
Образец	Содержание	Содержание	Содержание	Содержание
	цеолита, %	оксида	аморфного	бентонитовой
	мас.	алюминия, %	алюмосиликата,	глины, % мас.
		мас.	% мас.	
	1 серия – варьи	рование содерж	ания фосфора в цеол	ите
ZP-30-3	50	25	-	25
ZP-30-4	50	25	-	25
ZP-30-7	50	25	-	25
ZP-30-8	50	25	-	25
	2 серия	– варьирование	модуля цеолита	
Z-30-0	50	25	-	25
Z-80-0	50	25	-	25
Z-300-0	50	25	-	25
Z-30-4	50	- 25		25
Z-80-4	50	25	-	25
Z-300-4	50	25	-	25

3 серия – варьирование степени обработки цеолита щелочью											
Zalk-30-21	50	25	-	25							
Zalk-30-82	50	25	-	25							
Zalk-30-185	50	25	-	25							
	4 серия – варьирование состава матрицы катализатора										
Al ₂ O ₃	50	50	-	-							
Al-Si	50	-	50	-							
MM	50	-	-	50							
Al ₂ O ₃	50	25	25	-							
Al-Si											
Al_2O_3	50	25	-	25							
MM											
Al-Si	50	-	25	25							
MM											
Al_2O_3	50	16,67	16,66	16,67							
Al-Si											
MM											
	5 ce	рия – варьирова	ние цеолита								
MOR	50	25	-	25							
FER	50	25	-	25							
ZSM-23	50	25	-	25							

Таблица 16 – продолжение

4.1. Исследование направлений превращения 3-метилбутанола-1 на модифицированных катализаторах

Было изучено влияние степени щелочной обработки и содержания фосфора в цеолите на коэффициент переноса водорода (КПВ) и состав продуктов. В качестве сырья был выбран 3-метилбутанол-1. Условия процесса: температура 450 °C и МСПС = 2,5 ч⁻¹. Превращение спиртов на цеолитсодержащих катализаторах может проходит с образованием эфиров или олефинов. Анализ газового продукта, жидкого продукта и водной части показал отсутствие эфиров и иных кислородсодержащих соединений, кроме воды, что указывает на полную дегидратацию и 100 % конверсию алифатических спиртов.

В качестве основного модельного алифатического спирта был выбран 3метилбутанол-1. Поскольку дегидратация 3-метилбутанола-1 на цеолитсодержащих катализаторах протекает в полной степени с образованием олефина, то это, с одной стороны, дает возможность рассматривать его в качестве модельного сырья превращения олефинов и, в частности, бутан-бутиленовой фракции, с другой – отсутствие углеводородов C₄ в исходном сырье не окажет влияние на расчет коэффициента переноса водорода, рассчитываемого как отношение выходов бутанов к бутенам.

Результаты испытаний образцов, прошедших щелочную обработку, представлены в Таблице 17.

Выход, % на	Образец								
углеводородную часть	Z-30-0	Zalk-30-21	Zalk-30-82	Zalk-30-185					
Алканы С ₁ -С ₄	61,4	64,7	62,2	58,3					
Олефины С2-С3	3,3	2,3	1,0	1,0					
Олефины С ₂ -С ₄	4,7	3,3	1,6	1,5					
Бутаны	22,4	23,5	20,0	28,7					
Бутилены	1,4	1,0	0,6	0,5					
Жидкие у/в (в том числе С ₅)	30,9	28,9	32,8	29,8					
Кокс	3,0	3,1	3,4	10,4					
КПВ	15,7	24,4	31,7	60,8					
Арены	23,2	23,5	28,2	22,5					

Таблица 17 – Состав продуктов превращения 3-метилбутанола-1 на катализаторах Z-30-0 – Zalk-30-185 (450 °C; МСПС=2,5 ч⁻¹)

Состав жидких				
продуктов, %				
н-Парафины	0,2	0,6	0,1	0,6
и-Парафины	0,9	1,4	0,7	3,2
Олефины	0,7	0,4	0,3	0,2
Нафтены	1,0	0,6	0,6	0,5
Арены	97,2	97,0	98,3	95,5

Таблица 17 – продолжение

С повышением отношения NaOH : SiO₂ увеличивается концентрация кислотных центров (Рисунок 23). Это приводит к снижению выхода олефинов C₂– C₄ от 4,7 до 1,5% и росту коэффициента переноса водорода от 15,7 до 60,8 (Рисунок 29).



Рисунок 29 – Влияние степени щелочной обработки на превращение 3метилбутанола-1 (450 °C; МСПС=2,5 ч⁻¹): а) выход олефинов С₂-С₄; б) изменение коэффициента переноса водорода

Зависимость изменения КПВ от степени щелочной обработки имеет линейный вид. При этом выход олефинов $C_2 - C_4$ сначала резко уменьшается от 4,7 до 1,6% при увеличении отношения NaOH : SiO₂ до 0,82, а затем происходит постепенное уменьшение до 1,5%, в то время как, отношение NaOH : SiO₂

увеличилось от 0,82 до 1,85 (более чем в 2 раза). Данное явление может быть связано с дезактивацией кислотных центров коксовыми отложениями, выход которых на образце Zalk-30-185 составил 10,4%. Жидкий продукт состоит более чем на 95% из ароматических углеводородов. При этом с повышением отношения NaOH : SiO₂ до 0,82 наблюдается тенденция снижения количества олефинов и нафтенов при одновременном увеличении содержания аренов в жидком продукте, что также указывает на рост вклада реакций переноса водорода. Однако, меньшее содержание аренов в жидком продукте образца Zalk-30-185, связано с частичным переходом ароматических углеводородов в кокс и дезактивацией кислотных центров. Таким образом, увеличение степени щелочной обработки цеолита приводит к уменьшению выхода олефинов, повышению суммарного выхода ароматических углеводородов и кокса, увеличению КПВ.

Результаты исследования влияния количества фосфора в цеолите на состав и выход продуктов при превращении 3-метилбутанола-1 представлены в Таблице 18.

Таблица 18 – Состав продуктов превращения 3-метилбутанола-1 на фосфорсодержащих катализаторах Z-30-0 – ZP-30-8 (T=450 °C; МСПС=2,5 ч⁻¹)

Выход, % на		Образец									
углеводородную часть	Z-30-0	ZP-30-3	ZP-30-4	ZP-30-7	ZP-30-8						
Алканы С ₁ -С ₄	61,4	61,0	61,0	51,6	31,8						
Олефины С ₂ -С ₃	3,3	4,3	4,3	7,5	17,0						
Олефины С ₂ -С ₄	4,7	6,3	6,7	12,4	32,2						
Бутаны	22,4	27,8	27,3	30,4	21,3						
Бутилены	1,4	2,0	2,4	4,9	15,2						
Жидкие у/в (в том числе С ₅)	30,9	30,1	29,8	32,8	33,0						
Кокс	3,0	2,6	2,5	3,2	3,0						

КПВ	15,7	13,9	11,5	6,2	1,4
Арены	23,2	20,7	20,8	16,6	11,1
Состав жидких					
продуктов, %					
н-Парафины	0,2	0,3	0,5	0,9	2,1
и-Парафины	0,9	1,7	2,2	3,0	4,0
Олефины	0,7	0,7	0,7	3,8	16,0
Нафтены	1,0	1,6	1,4	5,7	13,6
Арены	97,2	95,7	95,2	86,6	64,3

Таблица 18 – продолжение

При увеличении содержания фосфора от 0 до 4,1% наблюдается умеренное увеличение выхода олефинов C₂–C₄ от 4,7 до 6,7% (Рисунок 30а). При повышении концентрации фосфора в цеолите до 7,0% выход олефинов вырос более чем в 2,5 раза по сравнению с первоначальным, а при концентрации фосфора 8,0% – более чем в 6,5 раз и составил 32,2%. Коэффициент переноса водорода постепенно снижается до содержания фосфора в цеолите 4,1% и резко падает в интервале 7,0– 8,0% (Рисунок 30б).



Рисунок 30 – Влияние фосфора в цеолите на превращение 3-метилбутанола-1 (450 °C; МСПС=2,5 ч⁻¹): а) выход олефинов С₂-С₄; б) изменение коэффициента

переноса водорода

Высокое содержание фосфора подавляет кислотные центры цеолита (п. 3.1.1), препятствуя реакциям переноса водорода, и тем самым способствуя высокому выходу легких олефинов. Анализ жидких продуктов показал, что при содержании фосфора в цеолите более 4,1% происходит резкий рост олефиновых и нафтеновых соединений. Доля ароматических углеводородов уменьшилась с 97,2 до 64,3% (Таблица 18), что также указывает на снижение вклада реакций переноса водорода.

4.2. Исследование превращения низкомолекулярных спиртов

На основе результатов, полученных при превращении 3-метилбутанола-1 (Таблица 17, 18) была составлена схема превращения алифатических спиртов, изобутана, бутан-бутиленовой фракции на цеолитсодержащих катализаторах (Рисунок 31):

Превращение алифатических спиртов, изобутана, бутан-бутиленовой протекает через ряд схожих стадий:



ДГ – дегидратация, Кр- крекинг, Ол – олигомеризация, ПВ –перенос водорода, Цкл –циклизация

Рисунок 31 – Обобщенная схема превращения алифатических спиртов C₂-C₅ и углеводородных фракций C₄

- 1. Превращение исходных молекул сырья до олефинов С₂-С₅.
- 2. Укрупнение молекул олефинов C₂-C₅ до олефинов C₅-C₁₀ через механизм олигомеризации и димеризации.

3. Крекинг высших олефинов до низших олефинов или превращение высших олефинов в ароматические углеводороды и кокс.

При этом конечный набор продуктов превращения легких углеводородных фракций и низкомолекулярных спиртов будет зависеть от активности катализатора в реакциях переноса водорода. Катализаторы, модифицированные соединениями фосфора менее активны в реакциях переноса водорода, поэтому, согласно схеме, будут преобладать направления крекинга (Кр) и циклизации (Цкл). Таким образом, в жидком продукте будет меньше ароматических углеводородов и относительно большее содержание нафтенов и олефинов, низкий выход кокса, более высокое содержание олефинов в газообразном продукте. Аналогично, на катализаторах, которые более активны в реакциях переноса водорода, будут наблюдаться меньшие выходы олефинов C_2 - C_4 , высокий выход кокса, большее содержание ароматических углеводородов в жидком продукте (преобладают направления ПВ), что также подтверждается результатами экспериментов при превращении алифатических спиртов C_2 - C_5 (Таблица 19).

Таблица 19 – Состав продуктов превращения спиртов C₂-C₅ на катализаторах Z-30-0, ZP-30-4, Zalk-30-185 (450 °C; МСПС=2,5 ч⁻¹)

Выход, % на углеводородную часть		Z-3	0-0			Zalk-3	30-185	,		ZP-	30-4	
Число атомов углерода спирта	2	3	4	5	2	3	4	5	2	3	4	5
Алканы С ₁ -С ₄	57,5	70,6	69,7	61,9	55,9	57,1	62,2	59,1	39,4	43,7	47,1	49,8
Олефины С2-С4	9,5	5,1	6,2	5,5	10,5	5,0	4,8	4,5	26,7	11,3	10,9	12,1
Жидкие у/в (в том числе С ₅)	28,7	20,7	20,7	29,7	22,2	25,1	24,3	27,9	30,8	41,9	39,4	36,0
Кокс	4,3	3,6	3,5	2,9	11,5	12,8	8,7	8,5	3,0	3,0	2,6	2,1
КПВ	11,8	17,7	15,2	16,4	16,1	27,6	30,6	28,2	3,1	6,6	7,8	7,4
Выход аренов, % на углеводородную часть	28,0	20,4	20,3	28,7	20,6	24,3	22,4	25,8	25,2	38,1	33,9	31,4
Выход воды, % мас.	39,1	30,0	24,3	20,5	39,1	30,0	24,3	20,5	39,1	30,0	24,3	20,5

Таблица 19 – продолжение

Состав жидкого продукта, %												
		Z-30-0			Zalk-30-185				ZP-30-4			
Число атомов углерода спирта	2	3	4	5	2	3	4	5	2	3	4	5
н-парафины	0,15	0,09	0,12	0,42	0,14	0,34	0,92	0,72	0,41	0,63	1,03	0,71
и-парафины	0,82	0,65	1,19	1,76	3,85	1,69	5,08	5,25	5,44	3,66	6,70	5,62
олефины	0,35	0,15	0,13	0,34	0,50	0,03	0,40	0,27	3,98	1,02	1,16	1,56
нафтены	1,16	0,52	0,56	0,79	2,55	0,99	1,38	1,42	8,43	3,86	5,04	4,81
арены	97,53	98,58	98,00	96,69	92,96	96,95	92,21	92,34	81,73	90,83	86,06	87,3

Для спиртов коэффициент переноса всех исследуемых водорода увеличивается в ряду ZP-30-4 – Z-30-0 – Zalk-30-185 (Рисунок 32a). Превращение этанола характеризуется более низким коэффициентом переноса водорода, чем для спиртов С₃-С₅ из-за меньшего образования бутанов. Для пропанола, бутанола и пентанола КПВ остается приблизительно на одном уровне в зависимости от типа используемого катализатора: ZP-30-4 КПВ = 6,6-7,8-7,4; Z-30-0 КПВ = 17,7-15,2-16,4; Zalk-30-185 КПВ= 25,1-24,3-27,9. Наибольший выход олефинов и наименьший выход насыщенных углеводородов C_1 - C_4 достигается при использовании катализатора основе цеолита, модифицированного на соединениями фосфора (Рисунок 32б,в). При крекинге этанола катализатор Z-30-0 уступает по выходу легких олефинов катализатору Zalk-30-185. Далее зависимость меняется. Разнонаправленность выхода олефинов при превращении этанола обусловлена высоким содержанием этилена, который является продуктом дегидратации.





в)

Рисунок 32 – Влияние модифицирования цеолита при превращении спиртов (450 °C; МСПС=2,5 ч⁻¹) С₂-С₅ на: а) коэффициент переноса водорода; б) выход олефинов С₂-С₄; в) выход алканов С₁-С₄

Увеличение вклада реакций переноса водорода должно приводить к росту ароматичности жидкого продукта. На Рисунке 33а представлена зависимость содержания аренов в жидком продукте от типа используемого катализатора. При использовании катализатора ZP-30-4 наблюдается наименьший коэффициент КПВ, вследствие чего ароматичность жидкого продукта значительно меньше, чем у других сравниваемых катализаторов. Коэффициент переноса водорода у катализатора Zalk-30-185 выше, чем у Z-30-0, но при этом содержание ароматических углеводородов меньше.



100



B)

Рисунок 33 – Влияние модифицирования цеолита при превращении спиртов (450 °C; МСПС=2,5 ч⁻¹) С₂-С₅ на: а) содержание аренов в жидком продукте; б) выход жидкого продукта; в) выход аренов

Данное явление связано с коксообразованием, в результате которого часть предшественников ароматических углеводородов может конденсироваться в кокс. С другой стороны, высокая кислотность цеолита может приводить к быстрой дезактивации активных центров коксом и, как следствие, к снижению протекания бимолекулярных реакций переноса водорода. Также отмечено, что катализатор ZP-30-4 на основе цеолита, модифицированного соединениями фосфора, обладает низкой селективностью к коску. Наибольший выход жидкого продукта наблюдался на катализаторе, содержащем фосфор. Высокая склонность к образованию олефинов, обуславливает протекание реакций олигомеризации с получением жидких олефинов и нафтенов, что также подтверждается данными анализа по составу жидкого продукта (Таблицы 19).

4.3. Исследование превращения бутан-бутиленовой фракции

В данном разделе рассмотрены закономерности превращения бутанбутиленовой фракции на цеолитсодержащих катализаторах с целью получения максимального выхода этилена и пропилена. Проведено исследование влияния температуры, массовой скорости подачи сырья (МСПС), силикатного модуля применяемых цеолитов, модифицирования цеолитов соединениями фосфора на выходы олефинов С₂, С₃. Катализаторы на основе цеолитов, обработанных целочью, наиболее активны в реакциях переноса водорода, что, очевидно, приведет к невысокому выходу легких олефинов. В связи с этим, изучение превращения бутан-бутиленовой фракции на данных катализаторах не проводилось.

Компонент	Содержание, % мас.
Пропан	0,2
Пропилен	1,0
Изобутан	3,3
Н-бутан	10,9
Бутен-1	24,6
Транс-бутен-2	31,4
Изобутен	7,5
Цис-бутен-2	20,6
C ₄₊	0,5

Таблица 20 – Состав бутан-бутиленовой фракции

Состав бутан-бутиленовой фракции, которая использовалась для исследований, представлен в Таблице 20. Бутан-бутиленовая фракция состоит на 84,1 % из бутиленов и на 14,2 % бутанов, остальные компоненты 1,7 %.

Температура каталитического крекинга является одним из ключевых параметров, влияющих на выход и распределение продуктов, поскольку определяет глубину протекания реакций крекинга. Исследование влияния температуры на выход низших олефинов было проведено в интервале температур 530–590 °C. С увеличением температуры наблюдется рост выхода этилена с 5,0 до 9,2 % (Таблица 21), что объясняется более глубоким протеканием последовательных реакций крекинга.

Выход, % мас.	Т	[°] емпература, [°]	C
	530	550	590
Алканы С1-С4	37,1	26,0	26,1
Этилен	5,0	8,1	9,2
Пропилен	11,7	25,5	27,2
Бутилены	10,0	19,2	21,3
Жидкие у/в (в том числе С ₅)	35,6	20,8	15,6
Кокс	0,6	0,4	0,6
Конверсия бутиленов, %	88,0	77,2	74,7

Таблица 21 – Влияние температуры на состав продуктов превращения ББФ (ZSM-5, МСПС=2,5 ч⁻¹)

Также с повышением температуры увеличивался выход пропилена от 11,7 до 27,2 %. Дальнейшее повышение температуры может оказаться нецелесообразным, с одной стороны, ввиду термодинамического уменьшения выхода пропилена [32], с другой – увеличением энергозатрат. При повышении температуры с 530 до 590 °C происходит снижение олигомеризации сырья, вклад которой в конверсию при низких температурах более значителен, чем вклад реакций крекинга, что в результате приводит к уменьшению конверсии бутиленов от 88,0 до 74,7 %. Температура 590 °C является наиболее приемлемой, поскольку при ней достигается наибольший выход низших олефинов C_2 , C_3 .

Было изучено влияние весовой скорости подачи сырья в интервале 2,5–7,0 ч⁻¹ на выход этилена и пропилена, конверсию бутиленов (Таблица 22).

Увеличение скорости подачи сырья от 2,5 до 5,0 ч⁻¹ привело к снижению выхода этилена на 30 %, а пропилена менее, чем на 2 %. При повышении скорости от 5,0 до 7,0 ч⁻¹ выходы олефинов уменьшились в равной степени. Также отмечается рост выхода жидкого продукта от 15,5 до 19,1 %. Конверсия бутиленов снизилась от 74,7 до 58,0 %. Таким образом, уменьшение времени контакта сырья

с катализатором приводит сначала к снижению доли вторичных реакций крекинга с образованием этилена, а при значении МСПС=7,0 ч⁻¹ уменьшению реакций крекинга в целом. В связи с этим, проводить процесс целесообразно при значении скорости подачи сырья равной 2,5 ч⁻¹. Дальнейшее снижение МСПС может оказаться нецелесообразным ввиду уменьшения производительности процесса.

Таблица 22 – Влияние весовой скорости подачи сырья на состав продуктов превращения ББФ (ZSM-5, 590 °C)

Выход, % мас.	МСПС, ч ⁻¹			
	2,5	5,0	7,0	
Алканы С1-С4	26,1	24,3	18,1	
Этилен	9,2	6,4	5,1	
Пропилен	27,2	26,7	22,2	
Бутилены	21,3	26,9	35,3	
Жидкие у/в (в том числе				
C ₅)	15,6	15,5	19,1	
Кокс	0,6	0,2	0,2	
Конверсия бутиленов, %	74,7	68,0	58,0	

Было исследовано влияние модуля цеолита ZSM-5 (Z-30-0, Z-80-0, Z-300-0) на выходы этилена и пропилена при крекинге бутан-бутиленовой фракции (Таблица 23).

Таблица 23 – Влияние модуля цеолита H-ZSM-5 на состав продуктов превращения ББФ (T = 590 °C; MCПC = 2,5 ч⁻¹)

Выход, % мас.	Образец		
	Z-30-0	Z-80-0	Z-300-0
Алканы С1-С4	36,6	41,4	26,5
Этилен	9,7	11,8	13,3

Таблица 23 – продолжение

Выход, % мас.	Образец			
	Z-30-0	Z-80-0	Z-300-0	
Пропилен	11,7	14,5	21,2	
Бутилены	7,1	7,0	13,2	
Жидкие у/в (в том числе				
C ₅)	34,0	24,4	25,3	
Кокс	0,9	0,9	0,5	
Конверсия бутиленов, %	91,5	91,7	84,3	

В Таблице 24 представлена зависимость изменения кислотность цеолита ZSM-5 от силикатного модуля.

Таблица 24 – Влияние силикатного модуля на кислотность цеолита

	Молуль неолита 78М-5	Количество десорбированного	
10,		аммиака мкмоль/г	
	30	1188	
	80	564	
	300	503	

С повышением модуля цеолита ZSM-5 происходит уменьшение концентрации кислотных центров (Таблица 24). В результате было отмечено снижение конверсии бутиленов от 91,5 до 84,3 % (Рисунок 34б). Также рост модуля цеолита приводит к увеличению выхода этилена и пропилена (Рисунок 34а). При выход пропилена повышается интенсивнее. Снижение кислотности ЭТОМ препятствует насыщению получаемых олефинов. Об этом говорит уменьшение суммарного выхода алканов. Для цеолита с модулем 30 суммарный выход алканов составил 26,1 %, в то время как для цеолита с модулем 300 был равен 18,1 %.



Рисунок 34 – Влияние модуля цеолита ZSM-5 на: а) выход этилена и пропилена; б) конверсию бутиленов (ББФ; 590 °С; МСПС=2,5 ч⁻¹)

Было исследовано влияние модуля цеолита ZSM-5 на модифицированных соединениями фосфора образцах (ZP-30-0, ZP-80-0, ZP-300-0) на выходы этилена и пропилена при превращении бутан-бутиленовой фракции (Таблица 25).

Таблица 25 – Влияние модуля цеолита P-ZSM-5 на состав продуктов превращения ББФ (T = 590 °C; MCПC = 2,5 ч⁻¹)

Выход, % мас.	Образец		
	ZP-30-4	ZP-80-4	ZP-300-4
Алканы С ₁ -С ₄	29,9	27,9	17,4
Этилен	13,2	13,6	4,3
Пропилен	19,1	24,8	20,3
Бутилены	11,4	15,6	39,2
Жидкие у/в (в том числе С ₅)	26,0	17,8	18,1
Кокс	0,4	0,3	0,7
Конверсия бутиленов, %	86,4	81,5	53,4

Для цеолитов с модулем 30 и 80 модифицирование позволило увеличить суммарный выход олефинов C_2 - C_3 на 10,9 % и 12,1 % соответственно (Рисунок 34а и Рисунок 35а). Наибольший суммарный выход низших олефинов был получен на цеолите с модулем 80 – 38,4 % мас. Введение фосфора в цеолит снижает его кислотность, препятствует протеканию реакций переноса водорода, а также увеличивает селективность катализатора по отношению к олефинам. Отмечено существенное снижение активности цеолита с модулем 300 после его модифицирования. Конверсия бутиленов при использовании катализатора ZP-300 составила 53,4 % (Рисунок 35б). Данный эффект объясняется чрезмерным уменьшением концентрации кислотных центров высокомодульного цеолита после модифицирования соединениями фосфора.



Рисунок 35 – Влияние модуля модифицированных соединениями фосфора цеолитов ZSM-5 на: а) выход этилена и пропилена; б) конверсию бутиленов (ББФ; 590 °C; МСПС=2,5 ч⁻¹)

Зависимость выхода газов на катализаторах Z-30-0 и Z-30-4 от продолжительности эксперимента представлена на Рисунке 36. На свежих катализаторах, не прошедших термопаровую стабилизацию может происходить интенсивное образование легких алканов и нестабильный выход продуктов в течении времени (Рисунок 36а). Фосфор подавляет чрезмерную активность катализаторов, повышая стабильность образцов по выходу продуктов (Рисунок 36б).



Рисунок 36 – Зависимость выхода газов от продолжительности эксперимента на катализаторах: а) Z-30-0; б) ZP-30-4 (ББФ; 590 °С; МСПС=2,5 ч⁻¹)

1 – пропилен; 2 – этилен; 3 – этан; 4 – метан

4.4. Влияние состава матрицы катализатора на состав продуктов превращения бутан-бутиленовой фракции

В работе исследовано влияние состава матрицы катализатора при превращении бутан-бутиленовой фракции. В качестве компонентов матрицы были выбраны γ-оксид алюминия (Al₂O₃), аморфный алюмосиликат (Al-Si) и бентонитовая глина (монтмориллонит, MM). Состав матрицы варьировался от монокомпонентной до трехкомпонентной. При этом содержание цеолита было постоянным (50 % мас). Состав катализаторов приведен в Таблице 16. Результаты превращения ББФ с различным составом матриц представлены в таблице 22.
Состав				Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al-Si	Al ₂ O ₃
матрицы	Al_2O_3	Al-Si	MM	Al-Si	MM	MM	MM
							Al-Si
Выходы, % мас:							
Этилен	12,3	10,3	11,8	11,6	13,1	14,0	11,8
Пропилен	20,2	17,3	24,6	19,7	22,8	22,3	20,7
Олефины С _{2,} С ₃	32,5	27,6	36,4	31,3	35,9	36,3	32,5
Газообразный продукт	73,5	68,4	77,6	71,0	75,8	75,7	72,2
Жидкий продукт	24,6	23,8	21,2	21,2	22,5	19,1	22,1
Кокс	1,9	7,8	1,3	7,8	1,7	5,2	5,6
Конверсия бутиленов, %	84,4	87,0	77,7	83,1	81,4	82,5	83,2
ИОЧ, пунктов	110,9	110,4	109,5	110,8	111,3	111,3	111,4

Таблица 22 – Материальный баланс превращения ББФ на катализаторах с различным составом матриц (590 °C; МСПС=2,5 ч⁻¹; М=300)

Кислотность компонентов матрицы уменьшается в ряду $Al_2O_3 > Al-Si > MM$ (180 мкмоль/г > 100 мкмоль/г > 10 мкмоль/г). При этом матрицы на основе бентонитовой глины и оксида алюминия характеризуются только льюисовской кислотностью, в то время как, аморфный алюмосиликат обладает льюисовской и бренстедовской кислотностью. Сравнение катализаторов с однокомпонентным составом матриц показывает, что наибольшей выход олефинов C_2, C_3 наблюдается на катализаторе с матрицей на основе бентонитовой глины. В тоже время, данный катализатор характеризуется наименьшими активностью (конверсия бутиленов 77,7 %), выходом кокса (1,3 %), октановыми характеристиками жидкого продукта по исследовательскому методу (109,5 пунктов). Вовлечение аморфного

алюмосиликата в матрицу катализатора приводит к противоположному эффекту – происходит уменьшение выхода олефинов С₂, С₃ (23,8 % мас.), рост конверсии бутиленов (87,0 %) и выхода кокса (7,8 % мас.), повышение октановых характеристик жидких продуктов (110,4 пункта). Матрица на основе оксида алюминия занимает промежуточное положение по основным характеристикам (конверсия, выход олефинов С₂, С₃ материального баланса превращения ББФ. Несмотря на большую кислотность оксида алюминия на катализаторе с матрицей на основе аморфного алюмосиликата достигается меньший выход этилена и пропилена и больший выход кокса. В связи с этим можно предположить, что компоненты, обладающие одновременно брестедовской И льюисовской кислотностью, более активны в реакции переноса водорода.

Выбор оптимального состава матрицы производился по следующим критериям:

высокий выход олефинов С₂, С₃;

- высокая конверсия сырья;

- высокие октановые характеристики жидкого продукта;

- высокий выход жидкого продукта;

- низкий выход кокса.

На Рисунке 37 приведено сравнение катализаторов с различным составом матриц. Наибольший суммарный выход олефинов C₂, C₃ и жидких продуктов, высокие октановые характеристики, приемлемая активность и низкий выход кокса достигаются на катализаторе, содержащем оксид алюминия и бентонитовую глину, является оптимальной матрицей катализатора бутан-бутиленовой фракции.





Рисунок 37 – Влияние состава 3-х компонентной матрицы катализатора на: а) выход олефинов С₂, С₃; б) конверсию; в) ИОЧ; г) суммарный выход олефинов С₂, С₃ и жидкого продукта (ББФ; 590 °С; МСПС=2,5 ч⁻¹; М=300)

4.5. Исследование превращения изобутана

В данной работе использовалась бутан-бутиленовая фракция с содержанием бутиленов 84,1 % мас. и бутанов 14,2 % мас. Однако состав углеводородных фракций С₄ может варьироваться в широких пределах по соотношению

111

бутаны/бутилены. При этом, вследствие малой реакционной способности, бутаны крекируются с меньшей скоростью, чем бутилены, из-за легкости образования карбокатионов последними [153]. В связи с этим в работе проведено исследование превращения изобутана, на катализаторах на основе цеолитов ZSM-5, модифицированных соединениями фосфора; цеолитов ZSM-23, MOR, FER (Таблица 23). Составы катализаторов представлены в таблице 16.

Таблица	23 – Состав	продуктов	превращения	изобутана	(590	C,	МСПС=2,5	ч ⁻¹ ,
изобутан	99 %)							

Выход, % мас.	Z-	ZP-	ZP-	ZP-	ZP-	MOR	FER	ZSM-
	30-0	30-3	30-4	30-7	30-8			23
Изобутан	29,0	29,7	28,9	65,1	85,5	62,6	84,7	73,5
Н-бутан	3,9	3,2	4,0	2,5	1,2	8,7	1,3	1,3
Алканы С ₁ -С ₃	41,9	39,1	44,1	15,3	4,3	13,8	3,4	8,2
Олефины С2-С3	11,3	13,8	12,0	9,5	4,9	5,6	4,6	8,5
Олефины С2-С4	14,7	17,4	15,8	13,4	7,2	8,2	7,2	12,4
Жидкие у/в	9,3	9,3	5,8	2,5	0,5	4,3	0,8	1,7
Кокс	1,2	1,2	1,3	1,2	1,2	2,4	2,6	2,9
Конверсия, %	71,0	70,3	71,1	34,9	14,5	37,4	15,3	26,5
Селективность по								
олефинам	15,9	19,6	16,9	27,2	33,8	15,0	30,1	32,1
C ₂ -C ₃ , %								
Селективность по								
олефинам	20,7	24,6	22,2	38,4	49,7	21,9	47,1	46,8
C ₂ -C ₄ , %								

Наиболее высокая конверсия изобутана в пределах 70,3-71,0 % получена на цеолитах ZP-30-0, ZP-30-3 и ZP-30-4 (Таблица 23, Рисунок 36). Менее активными в превращении изобутана были катализаторы ZP-30-8 и FER (конверсия изобутана 14,5% и 15,3% соответственно).



 $(590 \ ^{\circ}C; MCПС=2,5 \ ^{-1})$

Содержание фосфора в цеолите более 4,1 % вызвало резкое уменьшение конверсии изобутана (Таблица 23, Рисунок 38), но с ростом селективности по легким олефинам от 22,2 до 49,7% (Рисунок 39). Наибольшую селективность среди исследуемых катализаторов показали образцы ZP-30-8, FER, ZSM-23.



Рисунок 39 – Селективность цеолитсодержащих катализаторов по олефинам C₂-C₄ (изобутан; 590 °C; МСПС=2,5 ч⁻¹)

Максимальный выход олефинов C₂-C₄ достигнут на цеолите ZP-30-2 и составил 17,4 % мас. (Таблица 23, Рисунок 40).



Рисунок 40 – Выход олефинов C₂-C₄ на цеолитсодержащих катализаторах (изобутан; 590 °C; МСПС=2,5 ч⁻¹)

Высокая конверсия катализаторов ZP-30-0, ZP-30-3, ZP-30-4 обеспечивается за счет трехмерной структуры цеолита ZSM-5. Внедрение фосфора в цеолит приводит к частичной блокировке пор цеолита (Рисунок 15), снижая конверсию изобутана из-за диффузионных ограничений, но в тоже время увеличивая селективность по легким олефинам за счет снижения вклада бимолекулярных реакций переноса водорода.

Близкие результаты с ZP-30-8 по распределению продуктов, конверсии и селективности к олефинам показал катализатор на основе цеолита феррьерит. Узкие каналы (4,2 × 5,4 Å) и одномерная структура с одной стороны препятствуют протеканию реакций переноса водорода (высокая селективность), с другой стороны приводит к диффузионным ограничениям (низкая конверсия). Высокое содержание фосфора в цеолите вызывает блокировку каналов трехмерной структуры цеолита ZSM-5, в результате чего наблюдается данное сходство. Стоит отметить более высокую активность цеолита ZSM-23 (конверсия 26,5 %) при высокой селективности к олефинам C_2 - C_4 (46,8 %). ZSM-23 также имеет одномерную структуру, но более широкие каналы по сравнению с феррьеритом (4,5 × 5,2 Å), что способствует большей диффузии изобутана и продуктов реакции. При использовании морденита, несмотря на одномерную структуру, не удалось получить высокой селективности по легким олефинам. Это объясняется более

широкими каналами (6,5 × 7,0 Å), в результате чего возможно более интенсивное протекание бимолекулярных реакций переноса водорода.

Заключение к главе 4

В данной главе были изучены каталитические свойства цеолитсодержащих катализаторов различных типов и способов модифицирования при превращении спиртов C₂-C₅, бутан-бутиленовой фракции и изобутана.

В работе впервые изучена активность катализаторов на основе цеолитов ZSM-5, модифицированных соединениями фосфора и обработанных щелочью в реакциях переноса водорода при крекинге 3-метилбутанола-1. Модифицирование цеолита соединениями фосфора препятствует протеканию реакций переноса водорода, что подтверждается снижением коэффициента переноса водорода от 15,7 до 1,4 при увеличении содержания фосфора в цеолите от 0 до 8,0 % мас., а также повышению выхода олефинов от 4,7 до 32,2 %.

При превращении 3-метилбутанола-1 на катализаторах на основе цеолитов, обработанных щелочью, отмечен рост активности в реакциях переноса водорода. Наблюдается увеличение коэффициента переноса водорода от 15,7 до 60,8 и выхода ароматических углеводородов от 23,2 до 28,2 %.

Показано, что для получения максимального выхода C_2 - C_3 олефинов при превращении бутан-бутиленовой фракции необходимо соблюдать баланс между модулем и количеством вводимого фосфора в цеолит. Установлено, что на катализаторе ZP-80 при температуре 590 °C и МСПС=2,5 ч⁻¹ достигается максимальный выход олефинов C_2 - C_3 38,4 % мас. Также модифицирование соединениями фосфора подавляет чрезмерную начальную активность катализаторов, что обеспечивает стабильный выход продуктов.

Проведено изучение превращения бутан-бутиленовой фракции на катализаторах с матрицами различного состава. Вовлечение аморфного алюмосиликата приводит у росту конверсии бутиленов и выхода кокса. Использование бентонитовой глины способствует увеличению селективности по

олефинам C₂, C₃. Активность и селективность катализатора на основе матрицы из оксида алюминия занимает промежуточное положение. Установлено, что матрицы, обладающие бренстедовской кислотностью (аморфный алюмосиликат) более активны в реакциях переноса водорода, чем матрицы, имеющие только льюисовскую кислотность (оксид алюминия и бентонитовая глина).

Исследование превращения изобутана на катализаторах с цеолитами различных типов показало, что наибольшей селективностью по олефинам C_2 - C_4 обладают узкопористые цеолиты FER и ZSM-23 (47,1 % и 46,8 %, соответственно), а также цеолиты с высоким содержанием фосфора 7,0-8,0% мас. (до 49,7 %) При этом максимальной активностью в превращении изобутана обладают образцы цеолитов ZSM-5 с содержанием фосфора от 0 до 4,1 % мас. (конверсия в пределах 70,3-71,1 %).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сохранение в последние десятилетия устойчивой тенденции роста мирового спроса на легкие олефины и ароматические углеводороды, опережающей темпы их производства, обуславливает необходимость развития альтернативных процессов получения продуктов нефтехимии. С другой стороны, увлечение глубины переработки нефти приводит к получению значительного количества легких углеводородных газов, что вынуждает искать способы их эффективной переработки. Также в последнее время внимание исследователей все больше сконцентрировано на развитии процессов, позволяющие получать из биосырья необходимые компоненты для нефтехимических производств. Одним из таких процессов может выступать превращение углеводородов С₄.

Для создания катализаторов, обладающих высокой селективностью по легким олефинам, был использован подход изменения активности цеолита (ZSM-5) в реакциях переноса водорода. Увеличение вклада данных реакций приводит к росту выхода ароматических углеводородов. Наоборот снижение их роли в общем механизме превращений позволяет повысить выход легких олефинов.

Применение щелочной обработки цеолита ZSM-5, как способа повышения активности катализатора в реакциях переноса водорода, приводит к существенным изменению физико-химических и каталитических свойств цеолита и катализатора. Происходит увеличение кислотности, удельной площади поверхности и объема пор цеолита. Наблюдается увеличение доли сохранившихся связей Si–O–A1 вследствие удаления атомов кремния из решетки. При превращении одноатомных алифатических спиртов жидкий продукт характеризуется высоким содержанием ароматических углеводородов.

Модифицирование цеолита ZSM-5 соединениями фосфора позволяет эффективно уменьшить активности цеолита и катализатора на его основе в реакциях переноса водорода. Введение соединений фосфора оказывает свойства значительное влияние на текстурные, кислотные цеолита И каталитическую активность катализатора на его основе. Отмечается уменьшение

удельной площади поверхности и объема пор цеолита, вследствие их частичной блокировки соединениями фосфора; снижение общей кислотности и концентрации сильных кислотных центров в большей степени. Модифицирование соединениями фосфора приводит к деалюминированию цеолита и образованию связей Al-O-P. Также у катализаторов на основе цеолита P-ZSM-5 не отмечается существенных изменений в текстурных характеристиках после обработки в среде водяного пара при 760 °C.

Изменение модуля оказывает существенное влияние на превращение бутанбутиленовой фракции. Его повышение приводит к увеличению выхода олефинов, но при этом происходит снижение конверсии бутиленов. Модифицирование цеолита соединениями фосфора позволяет значительно повысить выход этилена и пропилена по сравнению с немодифицированными цеолитами. Однако необходимо соблюдать баланс по количеству вводимого фосфора и модулем цеолита, поскольку модифицирование соединениями фосфора может привести к существенному уменьшению кислотности цеолита.

Компонентный состав матрицы также оказывает влияние на конечный состав продуктов. Использование бентонитовой глины способствует увеличению селективности по олефинам С₂, С₃. Вовлечение аморфного алюмосиликата приводит у росту конверсии бутиленов и выхода кокса. Активность и селективность катализатора на основе матрицы из оксида алюминия занимает промежуточное Установлено, положение. что матрицы, обладающие бренстедовской кислотностью (аморфный алюмосиликат) более активны в реакциях переноса водорода, чем матрицы, имеющие только льюисовскую кислотность (оксид алюминия и бентонитовая глина)

Таким образом, катализаторы на основе цеолитов P-ZSM-5, оксидом алюминия и бентонитовой глины обеспечивают наибольший выход олефинов при превращении углеводородов С₄.

118

выводы

- Впервые установлено, что при обработке цеолита P-ZSM-5 в среде водяного пара (760 °C, 100% H₂O пар, 5 ч) не происходит изменения его текстурных характеристик. Модифицирование цеолита ZSM-5 соединениями фосфора (до 8,0 % мас.) приводит к частичной блокировке пор, уменьшению кислотности, а также способствует переходу тетраэдрической координации атомов алюминия в октаэдрическую и образованию связей Al-O-P.
- 2. Установлено, что щелочная обработка цеолита ZSM-5 вызывает рост кислотности, удельной площади поверхности и объема пор цеолита. При этом при соотношении NaOH : SiO₂ = 1,85 наблюдается уменьшение концентрации сильных кислотных центров. Данные ²⁹Si ЯМР-анализа указывают на существенное удаление атомов кремния из решетки цеолита и увеличение относительной доли связей 3Si 1Al и 2Si 2Al при соотношении NaOH : SiO₂ = 1,85.
- 3. Впервые показано, что при модифицировании цеолита соединениями фосфора происходит снижение коэффициента переноса водорода от 15,7 до 1,4 при увеличении содержания фосфора в цеолите от 0 до 8,0 % мас, а также к повышению выхода олефинов от 4,7 до 32,2% при превращении 3-метилбутанола-1. Щелочная обработка цеолита приводит к росту коэффициента переноса водорода от 15,7 до 60,8 при увеличении мольного отношения NaOH : SiO₂ от 0 до 1,85, а также к повышению выхода ароматических углеводородов от 23,2 до 28,2 % при превращении 3-метилбутанола-1.
- 4. Установлено, что для получения максимального выхода C₂, C₃-олефинов при превращении бутан-бутиленовой фракции с содержанием бутиленов 84,1 % необходимо соблюдать баланс между модулем и количеством вводимого фосфора в цеолит. Максимальный выход олефинов C₂, C₃ (38,4% мас.) достигается на катализаторе, состоящем из цеолита 4%P-ZSM-5 с модулем 80 и

матрицы на основе оксида алюминия и бентонитовой глины при температуре 590 °C и МСПС=2,5 ч⁻¹.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую признательность и благодарность своему научному руководителю Потапенко Олегу Валерьевичу, а также учителю и наставнику Доронину Владимиру Павловичу за советы и помощь в выполнении всех этапов диссертации.

Особую благодарность выражаю сотрудникам Лаборатории цеолитного катализа Центра новых химических технологий ИК СО РАН: ведущему технологу Сорокиной Татьяне Павловне, к.т.н. Дмитриеву Константину Игоревичу, к.х.н. Липину Петру Владимировичу, Плеховой Кристине Сергеевне, за наставничество и помощь в проведении исследований.

Хотелось бы поблагодарить сотрудников Лаборатории аналитических и физико-химических методов исследований Центра новых химических технологий ИК СО РАН: Евдокимова Сергея Николаевича, Гуляеву Татьяну Ивановну, Кирееву Татьяну Васильевну, Измайлова Рината Рашидовича, Бабенко Анну Владимировну, Талзи Валентина Павловича.

Также хотелось бы поблагодарить сотрудников «Газпромнефть-ОНПЗ» и ГК «Титан» за проведение совместных исследований и обсуждение результатов.

Отдельную благодарность выражаю своей жене за терпение, поддержку и бесконечную веру в меня.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kuchinskaya T. In situ generated nanosized sulfide Ni-W catalysts based on zeolite for the hydrocracking of the pyrolysis fuel oil into the BTX fraction / T. Kuchinskaya [et al.] // Catalysts. – 2020. Vol. 10, Is. 10. – P. 1152-1170.

2. J. Jiang. Comparative technoeconomic analysis and life cycle assessment of aromatics production from methanol and naphtha / J. Jiang [et al.] // Journal of Cleaner Production. – 2020. Vol. 277, art. 123525.

3. Химическая реакция [Электронный pecypc] // RG.RU. URL: https://rg.ru/2018/11/11/eksperty-ocenili-spros-na-uglevodorody-na-blizhajshie-30-let.html (дата обращения 05.07.2020).

4. Муниров, Т. А. Исследование активности неплатиновых катализаторов в реакциях ароматизации сырья риформинга / Т. А. Муниров [и др.] // Башкирский химический журнал. – 2018. – Т. 25, № 1. – С. 38-44.

5. Муниров, Т. А. Исследование процесса ароматизации сырья риформинга на цеолитсодеращем катализаторе / Т. А. Муниров [и др.] // Сетевое издание «Нефтегазовое дело». – 2018. – № 5. – С. 58-77.

6. Gogate, M. R. Methanol-to-olefins process technology: current status and future prospects / M. R. Gogate // Petroleum Science and Technology. – 2019. – Vol. 37, N_{2} 5. – P. 559-565.

7. Han, J. The Fabrication of $Ga_2O_3/ZSM-5$ Hollow Fibers for Efficient Catalytic Conversion of n-Butane into Light Olefins and Aromatics / J. Han [et al.] // Catalysts. – 2016. – Vol. 6, No. 1. – P. 1-12.

Лавренов, А. В. Технологии получения пропилена: сегодня и завтра /
 А. В. Лавренов [и др.] // Катализ в химической и нефтехимической промышленности. –2015. – Т. 15, № 3. – С. 6-19.

9. Алтынкович, Е. О. Крекинг бутан-бутиленовой фракции на модифицированном цеолите ZSM-5 / Е. О. Алтынкович [и др.] // Нефтехимия. – 2017. – Т. 57, № 2. – С. 156-162.

10. B. Anderson. An attempt to predict the optimum zeolite-based catalyst for selective cracking of naphtha-range hydrocarbons to light olefins / B. Anderson // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2002, – Vol. 181, No. 1-2. – P. 291-301.

11. Rahimi, N. Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: A review / N. Rahimi, R. Karimzadeh //Applied Catalysis A: General. – 2011. – Vol. 398, N_{2} 1-2. – P. 1-17.

Литвинцев, И. Ю. Пиролиз / И. Ю. Литвинцев // The Chemical Journal. –
 2006. – № 5. – С. 42-46.

Морозов, А. Ю. Получение непредельных углеводородов в процессе каталитического пиролиза / А. Ю. Морозов, О. Н. Каратун // Вестник АГТУ. – 2010.
 – № 1. – С. 43-46.

Литвинцев, И. Ю. Пиролиз – ключевой процесс нефтехимии / И. Ю.
 Литвинцев // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – № 12. – С. 21-28.

Гориславец, С. П. Пиролиз углеводородного сырья / С. П. Гориславец,
 Д. Н. Тменов, В. И. Майоров – Киев: Наукова думка, 1977. – 309 с.

16. Морозов, А. Ю. Получение непредельных углеводородов в процессе пиролиза / А. Ю. Морозов, О. Н. Каратун, А. З. Саушин // Вестник АГТУ. – 2008. – № 6. – С. 161-163.

Мухина, Т. Н. Пиролиз углеводородного сырья / Т. Н. Мухина [и др.] –
 М.: Химия, 1987. – 240 с.

18. Шекунова, В. М. Каталитический пиролиз легких углеводородов в присутствии ультрадисперсных частиц, сформированных электровзрывным диспергированием металлических проводников / В. М. Шекунова [и др.] // Нефтехимия. – 2013. – Т. 53, № 2. – С. 107-111.

19. Шекунова, В. М. Новые каталитические системы пиролиза легких углеводородов / В. М. Шекунова [и др.] // Вестник Нинегородского университета им. Н.И. Лобачевского. – 2014. – № 1. – С. 92-103.

20. Ерофеев, В. И. Получение низших олефинов из углеводородного сырья. Термический пиролиз ШФЛУ / В. И. Ерофеев, Г. П. Маскаев // International Journal of Applied and Fundamental Research. – 2015. – № 9. – С. 88-91. 21. Погосян, Н. М. Новые подходы к получению легких олефинов из газового сырья / Н. М. Погосян [и др.] // Нефтегазохимия. – 2016. – № 2. – С. 38-46.

22. Задейгбеджи, Р. Каталитический крекинг в псевдоожиженном слое катализатора. Справочник по конструкциям, процессам и оптимизации установок ККФ: пер. с. англ. 3-го изд; под ред. О. Ф. Глаголевой. – СПб: ЦОП «Профессия», 2014. – 384 с.

23. Липин, П. В. Исследование превращений индивидуальных углеводородов и углеводородных смесей на бицеолитных катализаторах глубокого каталитического крекинга [текст] : диссертация на соискание ученой степени к.х.н. (05.17.07) / Липин Петр Владимирович; ИППУ СО РАН. – Омск, 2012. – 142 с.

24. Доронин, В. П. Перспективные разработки: катализаторы крекинга и добавки к ним / В. П. Доронин [и др.] // Катализ в промышленности. – 2014. – № 5. – С. 82-87.

25. Дуплякин, В. К. Эволюция катализаторов и реакторов в процессах нефтепереработки / В. К. Дуплякин, В. П. Доронин // Химреактор-16 / под ред. А. С. Носкова. – Новосибирск, 2003. – С. 7-12.

26. Мейерс, Р. А. Основные процессы нефтепереработки. Справочник: пер.
с англ. 3-го изд. / Р. А. Мейерс [и др.]; под. ред. О. Ф. Глаголевой. – СПб.: ЦОП
«Профессия», 2011. – 944 с.

27. Доронин, В. П. Влияние условий проведения процесса на состав продуктов при традиционном и глубоком каталитическом крекинге нефтяных фракций / В. П. Доронин, П. В. Липин, Т. П. Сорокина // Катализ в промышленности. – 2012. – № 1. – С. 27-32.

28. Фрост, А.В. Труды по кинетике и катализу / А.В. Фрост ; АН СССР, Инт нефти ; МГУ им. М.В. Ломоносова, Хим. фак. – М.: Изд-во АН СССР, 1956. 538 с.

29. Пахомов, Н. А. Дегидрирование парафинов C₂-C₄ на Cr₂O₃/Al₂O₃ катализаторах / Н. А. Пахомов [и др.] // Газохимия. – 2008. – ноябрь-декабрь. – С. 66-69.

Томас, Ч. Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы: пер. с англ. / Ч. Томас ; пер.: А.А Слинкин, В. И. Якерсон ; ред. пер. А. М. Рубинштейн. – М.: Мир, 1973. – 385 с.

 Черный, И. Р. Подготовка сырья для нефтехимии / И. Р. Черный. – М. : Химия, 1966. - 256 с.

32. Макарян, И. А. Разработка мембранно-каталитической технологии дегидрирования алканов и перспективы ее практической реализации / И. А. Макарян, М. И. Рудакова, В. И. Савченко // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2010. – № 11. – С. 30-35.

33. Пахомов, Н. А. Катализатор дегидрирования низших С₃-С₄ парафинов в стационарном слое на новом алюмооксидном металлокерамическом носителе / Н. А. Пахомов [и др.] // Серия. Критические технологии. Мембраны. – 2006. – № 1. – С. 38-42.

34. Байрамгулова, Р. И. Катализаторы дегидрирования легких алканов / Р.
И. Байрамгулова, Е. Ф. Трапезникова // Сетевое издание «Нефтегазовое дело». –
2019. – № 4. – С. 173-196.

35. Каюмов, Н. А. Современные промышленные технологические процессы дегидрирования углеводородов и их аппаратурное оформление / Н. А. Каюмов [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, № 15. – С. 303-307.

36. Бугорова, Т. А. Разработка формования алюмохромовых катализаторов дегидрирования парафинов / Т. А. Бугорова [и др.] // Полифункциональные химические материалы и технологии: материалы Всероссийской с международным участием научной конференции, Томск, 12-13 ноября 2013. – 2013. – С. 65-66.

37. Булучевский, Е. А. Одностадийное получение пропилена из этилена на катализаторе NiO-Re₂O₇/B₂O₃/Al₂O₃. Термодинамический анализ и кинетическая модель процесса / Е. А. Булучевский, А. В. Лавренов, Л. Ф. Сайфулина // Химия в интересах устойчивого развития. – 2014. – № 22. – С. 561-567.

38. Кашковский, В. И. Метатезис олефинов – прошлое, настоящее, будущее / В. И. Кашковский, А. А. Григорьев // Катализ и нефтехимия. – 2006. – № 14. – С. 1-10.

39. Гордеев, А. В. Метатезис транс-бутена-2 и этилена в пропилен на катализаторах на основе молибдена / А. В. Гордеев, А. С. Князев, О. В. Водянкина // Катализ в химической и нефтехимической промышленности. – 2013. – № 6. – С. 30-36.

40. Кашковский, В. И. Метатезис олефинов – катализаторы, механизм, кинетика / В. И. Кашковский, А. А. Григорьев // Катализ и нефтехимия. – 2006. – № 14. – С. 11-21.

41. Гордеев, А. В. Влияние способа приготовления на свойства нанесенных Мо-содержащихкатализаторов метатезиса этилена и транс-бутена-2 в пропилен / А.
В. Гордеев, О. В. Водянкина // Нефтехимия. – 2014. – Т.54, № 6. – С. 463-470.

42. Булучевский, Е. А. Одностадийное получение пропилена из этилена: катализаторы и процессы / Е. А. Булучевский [и др.] // Рос. хим. ж. – 2018. – Т. LXII, № 1-2. – С. 110-116.

43. Meng, X. Catalytic conversion of C4 fraction for the production of light olefins and aromatics / X. Mehg [et al.] // Fuel Processing Technology. – 2013. – Vol. 116. – P. 217-221.

44. Blay, V. Converting olefins to propene: ethene to propene and olefin cracking / V. Blay [et al.] // Catalysis Reviews – 2018. – Vol. 60. – P. 278-335.

45. Grootjans, J. Integration of the Total Petrochemicals-UOP olefins conversion process into a naphtha steam cracker facility / J. Grootjans, V. Vanrysselberghe, Vermeiren W // Catalysis Today. – 2005. – Vol. 106, № 1-4. – P. 57-61.

46. Cejka J. Molecular Sieves From Basic Research to Industrial Applications /
J. Cejka, N. Zilkova, P. Nachtigall. – Trivandrum: Transworld Research Network, 2008.
– 422 p.

47. Vermeiren W. Impact of Zeolites on the Petroleum and Petrochemical industry / W. Vermeiren, J.-P. Gilson // Top Catal. – 2009. – Vol. 52. – P. 1131-1161.

48. Perego C. Zeolites and zeolite-like materials in industrial catalysis / C.
Perego, A. Carati // Top Catal. – 2008. – Vol. 52. – P. 357-389.

49. Elbashir, N. O. Natural Gas Processing from Midstream to Downstream / N.
O. Elbashir [et al.]. – New York: John Wiley & Sons Ltd, 2019. – 572 p.

50. Asaftei, I.V. Aromatization of industrial feedstock mainly with butanes and butenes over HZSM-5 and Zn/HZSM-5 / I. V. Asaftei [et al.] // Rev. Chim. – 2015. –Vol. 66, № 5. – P. 673-680.

51. Pat. 4,025,576 US, IPC C07C 1/20. Process for manufacturing olefins // C.
D. Chang, W. H. Lang. – Appl. No 593,139; Filed. 03.07.1975; Publ. 24.05.1977.

52. Yarulina, I. Recent trends and fundamental insights in the methanol-tohydrocarbons process / I. Yarulina [et al.] // Nature Catalysis. – 2018. – Vol. 1, № 6. – P. 398-411.

53. Olsbye, U. Conversion of Methanol to Hydrocarbons: How Zeolite Cavity and Pore Size Controls Product Selectivity / U. Olsbye [et al.] // Angewandte Chemie International Edition. – 2012. – Vol. 51, № 24. – P. 5810-5831.

54. Zhang, F. Development and safety research on Methanol-to-Olefins Process/ F. Zhang // Applied Mechanics and Materials. – 2014. – Vol. 614. – P. 55-60.

55. Акимова, М. В. Современные технологии углубленной переработки газа в химическую продукцию / М. В. Акимова [и др.] // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2007. – № 6. – С. 99-104.

56. Xu, S. Advances in Catalysis for Methanol-to-Olefins Conversion / S. Xu [et al.] // Advances in Catalysis. – 2017. – Vol. 61. – P. 37-122.

57. Крылов, О.В. Гетерогенный катализ: учебное пособие для вузов / О. В. Крылов. – М.: ИКЦ "Академкнига", 2004. – 679 с.

58. Ji Y. Strategies to Enhance the Catalytic Performance of ZSM-5 Zeolite in Hydrocarbon Cracking: A Review / Y. Ji, H. Yang, W. Yan // Catalysts. – 2017. – Vol. 7, № 12. – P. 367-398.

59. Potapenko O.V. Catalytic Cracking of Cyclohexane and 1-Hexene Mixtures on Mono-, Bi-, and Tri-Zeolite Catalysts / O. V. Potapenko [et al] // Kinetics and Catalysis. – 2019. – Vol. 60, N_{2} 1. – P. 74-86.

60. Серых, А. И. Формирование, природа и физико-химические свойства катионных центров в каталитических системах на основе высококремнеземнистых цеолитов [текст] : диссертация на соискание ученой степени д.х.н. (02.00.04) / Серых Александр Иванович; ИОХ РАН. – Москва, 2014. – 347 с.

61. Миначев, Х. М. Свойства и применение в катализе цеолитов типа пентансила / Х. М. Миначев, Д. А. Кондратьев // Успехи химии. – 1983. – Т. LII, № 12. – С. 1921-1973.

62. Database of Zeolite Structures [Электронный ресурс] // IZA Structure Commission. URL:http://www.iza-structure.org/databases/ (дата обращения 05.07.2020).

63. Baerlocher, C. Atlas of zeolite framework types / Ch. Baerlocher, W. M. Meier, D. H. Olson. – 5th rev. ed. – Amsterdam; New York: Elsevier, 2001. – 302 p.

64. Величкина, Л. М. Влияние силикатного модуля и модифицирования металлами на кислотные и каталитические свойства цеолита типа ZSM-5 в процессе изомеризации н-октана / Л. М. Величкина [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. – 2014. – № 22. – С. 241-249.

65. Пилипенко, А. Ю. Закономерности превращения этанола на поверхности высококремнеземнистого цеолита типа ZSM-5 [текст] : диссертация на соискание ученой степени д.х.н. (02.00.04) / Пелипенко Антон Юрьевич; СГУ. – Саратов, 2017. – 181 с.

66. Гордина, Н. Е. Низкомодульные цеолиты / Н. Е. Гордина, В. Ю. Прокофьев. – М.: Ленанд, 2018. – 231 с.

67. Коробицина Л. Л. Синтез и свойства сверхвысококремнеземнистых цеолитов типа ZSM-5 / Л. Л. Коробицина [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2008. – Т. 53, № 2. – С. 209-214.

68. Величкина, Л. М. Синтез, физико-химичесие и каталитические свойства СВК-цеолитов / Л. М. Величкина [и др.] // Химическая кинетика и катализ. – 2007. – Т. 81, № 10. – С. 1814-1819.

69. Ерофеев, В. И. Получение высокооктановых бензинов из прямогонных бензинов на модифицированных цеолитах ZSM-5 / В. И. Ерофеев, И. С. Хомяков,

Л. А. Егорова // Теоретические основы химической технологии. – 2014. – Т. 48, № 1. – С. 77-82.

70. Величкина, Л. М. Влияние модифицирования цеолита ZSM-5 никелем на его активность и стабильность в процессе изомеризации н-алканов C₅-C₈ и прямогонной бензиновой фракции нефти / Л. М. Величкина, Д. А. Канашевич, А. В. Восмериков // Химия в интересах устойчивого развития. – 2015. – № 23. – С. 327-338.

71. Швец, В.Ф. Ароматизация пропан-бутановой фракции на катализаторе
ZnCrHZSM-5: кинетическое моделирование процесса / В. Ф. Швец [и др.]
//Нефтехимия. – 2015. – Т. 55, № 6. – С. 487-494.

72. Кучеров, А. В. Влияние способа создания вторичной пористости в цеолите ZSM-5 на свойства молибден-цеолитных катализаторов ароматизации метана / А. В. Кучеров // Журнал физической химии. – 2014. – Т. 88, № 3. – С. 401-408.

73. Восмерикова, Л. Н. Каталитическая ароматизация этана на цеолитах различного структурного типа, модифицированных цинком / Л. Н. Восмерикова, Я. Е. Барбашин, А. В. Восмериков // Нефтехимия. – 2014. – Т. 54, № 6. – С. 430-435.

74. Pouria, R. Propane catalytic cracking on pretreated La-ZSM-5 zeolite during calcination for light olefins production / R. Pouria, L. Vafi, R. Karimzadeh // Journal of Rare Earths. -2017. - Vol. 35, No. 6. - P. 542-550.

75. Niu, X. Influence of preparation method on the performance of Zncontaining HZSM-5 catalysts in methanol-to-aromatics / X. Niu [et al.] // Microporous and Mesoporous Materials. – 2014. – Vol. 197. – P. 252-261.

76. Mesa, S. Ferrierite zeolite passivation and its catalytic application in toluene disproportionation / S. Mesa [et al.] // Chemical Engineering Science. – 2019. –Vol. 208. – P. 115-147.

77. Andy, P. Molecular Modeling of Carbonaceous Compounds Formed Inside the Pores of FER Zeolite during Skeletal Isomerization of *n* -Butene / P. Andy [et al.] // The Journal of Physical Chemistry B. – 2000. – Vol. 104, No 20. – P. 4827-4834.

78. Smolikov M.D. Catalysts based on ferrierite for the selective hydrocracking of n-hexane / M.D. Smolikov [et al] // Catalysis in Industry. – 2012. – Vol. 4, №. 3. – P. 162-167.

79. Bastiani, R. Application of ferrierite zeolite in high-olefin catalytic cracking
/ R. Bastiani // Fuel. – 2013. – Vol. 107. – P. 680-687.

80. Ferreira A.D.F. Nickel-doped small pore zeolite bifunctional catalysts: A way to achieve high activity and yields into olefins / A.D.F. Ferreira [et al] // Catalysis Today. – 2014. – Vol. 226. – P. 67-72.

81. Komatsu T., Ishihara H., Fukui Y., Yashima T. Selective formation of alkenes through the cracking of n-heptane on Ca2+-exchanged ferrierite / T. Komatsu, H. Ishihara, Y. Fukui, T. Yashima // Applied Catalysis A: General. – 2001. – Vol. 214, N_{2} . 1. – P. 103-109.

82. Брек, Д. Цеолитовые молекулярные сита / Д. Брек. – Москва: Мир, 1976. – 781 с.

83. Aguado, J. Catalytic cracking of polyethylene over zeolite mordenite with enhanced textural properties / J. Aguado [et al.] // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2009. – Vol. 85, № 1-2. – P. 352-358.

84. Nasser, G. A. Cracking of n-hexane over hierarchical MOR zeolites derived from natural minerals / G. A. Nasser [et al.] // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2016. – Vol. 61. – P. 20-25.

85. Zhao, G.-L. Catalytic cracking reactions of C₄-olefin over zeolites H-ZSM5, H-mordenite and H-SAPO-34 / G.-L. Zhao [et al.] // From Zeolites to Porous MOF
Materials – the 40th Anniversary of International Zeolite Conference. – 2007. – P. 13071312.

86. Jung, J. S. Catalytic Cracking of n-Octane over Zeolites with Different Pore Structures and Acidities / J. S. Jung, T. J. Kim, G. Seo // Korean J. Chem. Eng. – 2004. – Vol. 21, № 4. – P. 777-781.

87. Costa A.F. BEA and MOR as additives for light olefins production / A.F.
Costa [et al] // Applied Catalysis A: General. – 2007. – Vol. 319. – P. 137-143.

88. Якимов А.В. Деалюминирование наноразмерных цеолитов Y / А.В.
Якимов [и др.] // Наногетерогенный катализ. – 2019. – Т. 4, № 1. – С. 58-63.

89. Lipin P.V. Effect of Phosphorus Modification of Zeolites Y and ZSM-5 on the Cracking of Hydrotreated Vacuum Gas Oil and a Vacuum Gas Oil–Sunflower Oil Mixture / P.V. Lipin [et al] // Petroleum Chemistry. – 2019. – Vol. 59, №. 8. – P. 894-902.

90. Zhu, N. Experimental evidence for the enhanced cracking activity of nheptane over steamed ZSM-5/mordenite composite zeolites / N. Zhu [et. al] // Applied Catalysis A: General. – 2009. – Vol. 362, № 1-2. – P. 26-33.

91. Corma A. The role of different types of acid site in the cracking of alkanes on zeolite catalysts / A. Corma // Journal of Catalysis. – 1985. – Vol. 93, №. 1. – P. 30-37.

92. Hattori H. Solid super acids: Preparation and their catalytic activities for reaction of alkanes / H. Hattori // Journal of Catalysis. – 1981. – Vol. 68, №. 1. – P. 132-143.

93. Ono, Y. Transformation of butanes over ZSM-5 zeolites. Part 1. – Mechanism of Cracking of Butanes over H-ZSM-5 / Y. Ono, K. Kanae // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1991. – Vol. 87, № 4. – P. 663-667.

94. Guisnet, M Conversion of light alkanes into aromatic hydrocarbons. VI. Aromatization of C_2 - C_4 alkanes on H-ZSM-5 – Reaction mechanism / M. Guisnet [et al.] // Applied Catalysis A: General. – 1992. – Vol. 87. – P. 255-270.

95. Shigeishi, R. The conversion of butanes in HZSM-5 / R. Shigeishi // Journal of Catalysis. – 1991. – Vol. 130, №. 2. – P. 423-439.

96. Доронин, В.П. Химический дизайн катализаторов крекинга / В. П. Доронин, Т. П. Сорокина // Российский химический журнал. – 2007. – Т. 51, № 4. – С. 23-28.

97. Mehla, S. Fine tuning H-transfer and β -scission reactions in VGO FCC using metal promoted dual functional ZSM-5 / S. Mehla [et al.] // Fuel. – 2019. – Vol. 242. – P. 487-495.

98. Lin, L. Acid strength controlled reaction pathways for the catalytic cracking of 1-butene to propene over ZSM-5 / L. Lin [et al.] // Journal of Catalysis. – Vol. 309. – 2014. – P. 136–145.

99. Meng, X. Kinetic Study of Catalytic Pyrolysis of C4 Hydrocarbons on a Modified ZSM-5 Zeolite Catalyst / X. Meng [et al.] // Energy Fuels. – 2010. – Vol. 24. – P. 6233-6238.

100. Abdalla, A. Catalytic cracking of 1-butene to propylene using modified H-ZSM-5 catalyst: A comparative study of surface modification and core-shell synthesis / A. Abdalla, P. Arudra, S. S. Al-Khattaf // Applied Catalysis A: General. – Vol. 533. – 2017. – P. 109–120.

101. Zhang, D. Barri S.A.I., Chadwick D. n-Butanol to iso-butene in one-step over zeolite catalysts / D. Zhang, S. A. I. Barri, D. Chadwick //Applied Catalysis A: General. – 2011. – Vol. 403, № 1-2. – P. 1-11.

102. Batchu, R. Role of intermediates in reaction pathways from ethene to hydrocarbons over H-ZSM-5 / R. Batchu [et al.] //Applied Catalysis A: General. – 2017.
– Vol. 538. – P. 207-220.

103. Dwigaj, S. Mechanism of the transformations of C_3 - C_5 alcohols, ethers and oleflns on type NaMe-Y zeolites (Me= H, Mg, Co) / S. Dwigaj, J. Haber, T. Romotowski // Zeolites. – 1984. – Vol. 4. – P. 147-156.

104. Gujar, A.C. Reactions of methanol and higher alcohols over H-ZSM-5 / A.
C. Gujar [et al.] //Applied Catalysis A: General. – 2009. – Vol. 363, № 1-2. – P. 115-121.

105. Dejaifve, P. Reaction pathways for the conversion of methanol and olefins on H-ZSM-5 zeolite / P. Dejaifive [et al.] // Journal of Catalysis. – 1980. – Vol. 63, № 2. – P. 331-345.

106. Xin, Y. Enhanced Performance of Zn–Sn/HZSM-5 Catalyst for the Conversion of Methanol to Aromatics / Y. Xin [et al.] // Catalysis Letters. – 2013. – Vol. 143, N_{2} 8. – P. 798-806.

107. Алтынкович, Е.О. Способы модифицирования цеолита типа ZSM-5 для изменения активности системы реакций переноса водорода при крекинге низших

алифатических спиртов / Е. О. Алтынкович [и др.] // Нефтехимия. – 2019. – Т. 59, № 4. – С. 378-387.

108. Bjørgen, M. Methanol to gasoline over zeolite H-ZSM-5: Improved catalyst performance by treatment with NaOH / M. Bjørgen [et al.] // Applied Catalysis A: General. -2008. - Vol. 345, No 1. - P. 43-50.

109. Abelló, S. Mesoporous ZSM-5 zeolite catalysts prepared by desilication with organic hydroxides and comparison with NaOH leaching / S. Abelló, A. Bonilla, J. Pérez-Ramírez // Applied Catalysis A: General. – 2009. – Vol. 364, № 1-2. – P. 191-198.

110. Fathi, S. Improvement of HZSM-5 performance by alkaline treatments:
Comparative catalytic study in the MTG reactions / S. Fathi, M. Sohrabi , C. Falamaki //
Fuel. – 2014. – Vol. 116. – P. 529-537.

111. Gao, X. Butene catalytic cracking to ethylene and propylene on mesoporous
ZSM-5 by desilication / X. Gao [et al.] // Solid State Sciences. – 2010. – Vol. 12, № 7. –
P. 1278-1282.

112. Groen, J. C. Mesoporosity development in ZSM-5 zeolite upon optimized desilication conditions in alkaline medium / J. C. Groen [et al.] // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2004. – Vol. 241, № 1-3. – P. 53-58.

113. Ogura, M. Alkali-treatment technique – new method for modification of structural and acid-catalytic properties of ZSM-5 zeolites / M. Ogura [et al.] // Applied Catalysis A: General. – 2001. – Vol. 219, N_{2} 1-2. – P. 33-43.

114. Sadowska, K. Hierarchic zeolites: Zeolite ZSM-5 desilicated with NaOH and NaOH/tetrabutylamine hydroxide / K. Sadowska [et al.] //Microporous and Mesoporous Materials. – 2013. – Vol. 167. – P. 82-88.

115. Xin, H. Catalytic dehydration of ethanol over post-treated ZSM-5 zeolites /
H. Xin [et al.] // Journal of Catalysis. – 2014. – Vol. 312. – P. 204–215.

116. Zhao, L. Effects of concentration on the alkali-treatment of ZSM-5 zeolite: a study on dividing points / L. Zhao [et al.] // J. Mater. Sci. – 2010. – Vol. 45. – P. 5406-5411.

117. Gao, X. Butene catalytic cracking to ethylene and propylene on mesoporous ZSM-5 / X. Gao [et al.] // Solid State Sciences. – 2010. – Vol. 12. – P. 1278-1282.

118. Zhou, F. Catalytic aromatization of methanol over post-treated ZSM-5 zeolites in the terms of pore structure and acid sites properties / F. Zhou [et al.] // Molecular Catalysis. – 2017. – Vol. 438. – P. 37-46.

119. Song, Y. An effective method to enhance the stability on-stream of butene aromatization: Post-treatment of ZSM-5 by alkali solution of sodium hydroxide / Y. Song [et al.] // Applied Catalysis A: General. – 2006. – Vol. 302, N_{2} 1. – P. 69-77.

120. Wei, Z. Alkaline modification of ZSM-5 catalysts for methanol aromatization: The effect of the alkaline concentration / Z. Wei [et al.] // Frontiers of Chemical Science and Engineering. – 2015. – Vol. 9, N_{2} 4. – P. 450-460.

121. Zhou, F. Improved catalytic performance and decreased coke formation in post-treated ZSM-5 zeolites for methanol aromatization / F. Zhou [et al.] // Microporous and Mesoporous Materials. – 2017. – Vol. 240. – P. 96-107.

122. Li, Y. Aromatization and isomerization of 1-hexene over alkali-treated HZSM-5 zeolites: Improved reaction stability / Y. Li [et al.] // Applied Catalysis A: General. – 2008. – Vol. 338, № 1-2. – P. 100-113.

123. Song, Y.-Q. Effect of variations in pore structure and acidity of alkali treated ZSM-5 on the isomerization performance / Y.-Q. Song [et al.] // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2009. – Vol. 310, N_{2} 1-2. – P. 130-137.

124. Qi, R. Pore fabrication of nano-ZSM-5 zeolite by internal desilication and its influence on the methanol to hydrocarbon reaction / R. Qi [et al.] // Fuel Processing Technology. – 2017. – Vol. 155. – P. 191-199.

125. Li, J. Effect of iron and phosphorus on HZSM-5 in catalytic cracking of 1butene / J. Li [et al.] // Fuel Processing Technology. – 2015. – Vol. 134. – P. 32-38.

126. Teimouri Sendesi, S. M. The effect of Fe, P and Si/Al molar ratio on stability of HZSM-5 catalyst in naphtha thermal-catalytic cracking to light olefins / S. M. Teimouri Sendesi, J. Towfighi, K. Keyvanloo // Catalysis Communications. – 2012. – Vol. 27. – P. 114-118.

127. Gao, X. High performance phosphorus-modified ZSM-5 zeolite for butene catalytic cracking / X. Gao [et al.] // Korean Journal of Chemical Engineering. – 2010. – Vol. 27, N_{2} 3. – P. 812-815.

128. Lee, Y.-J. Phosphorus induced hydrothermal stability and enhanced catalytic activity of ZSM-5 in methanol to DME conversion / Y.-J. Lee [et al.] // Fuel. – 2009. – Vol. 88, N_{2} 10. – P. 1915-1921.

129. Lin, L. Acid strength controlled reaction pathways for the catalytic cracking of 1-butene to propene over ZSM-5 / L. Lin [et al.] // Journal of Catalysis. – 2014. –Vol. 309. – P. 136-145.

130. Ramesh, K. Structure and reactivity of phosphorous modified H-ZSM-5 catalysts for ethanol dehydration / K. Ramesh [et al.] // Catalysis Communications. – 2009. – Vol. 10, N_{2} 5. – P. 567-571.

131. Janardhan, H. L. Shape-selective catalysis by phosphate modified ZSM-5:
Generation of new acid sites with pore narrowing / H. L. Janardhan, G. V. Shanbhag, A.
B. Halgeri //Applied Catalysis A: General. – 2014. – Vol. 471. – P. 12-18.

132. Takahashi, A. Effects of added phosphorus on conversion of ethanol to propylene over ZSM-5 catalysts / A. Takahashi [et al.] // Applied Catalysis A: General. – 2012. – Vols. 423-424. – P. 162-167.

133. Yamaguchi, A. Effect of steam during catalytic cracking of n-hexane using
P-ZSM-5 catalyst / A. Yamaguchi [et al.] // Catalysis Communications. – 2015. – Vol.
69. – P. 20-24.

134. Jiang, G. Highly effective P-modified HZSM-5 catalyst for the cracking of C₄ alkanes to produce light olefins / G. Jiang [et al.] // Applied Catalysis A: General. – 2008. – Vol. 340, No 2. – P. 176-182.

135. Dyballa, M. Effect of Phosphate Modification on the Brønsted Acidity and Methanol-to-Olefin Conversion Activity of Zeolite ZSM-5 / M. Dyballa [et al.] // Chemie Ingenieur Technik. – 2013. – Vol. 85, № 11. – P. 1719-1725.

136. Zhao, G.-L. Catalytic cracking reactions of C4-olefin over zeolites H-ZSM5, H-mordenite and H-SAPO-34 / G.-L. Zhao [et al.] // Studies in Surface Science and Catalysis. – Elsevier. – 2007. – Vol. 170. – P. 1307-1312.

137. Song, Z. Phosphorus-modified ZSM-5 for conversion of ethanol to propylene / Z. Song [et al.] // Applied Catalysis A: General. – 2010. – Vol. 384, № 1-2. – P. 201-205.

138. Zhu, X. Butene Catalytic Cracking to Propene and Ethene over Potassium
Modified ZSM-5 Catalysts / X. Zhu [et al.] // Catalysis Letters. – 2005. – Vol. 103, № 34. – P. 201-210.

139. Song, Y. The Effect of Acidity on Olefin Aromatization over Potassium Modified ZSM-5 Catalysts / Y. Song [et. al] // Catalysis Letters. – 2004. – Vol. 97, № 1-2. – P. 31-36.

140. Epelde, E. Modified HZSM-5 zeolites for intensifying propylene production in the transformation of 1-butene / E. Epelde [et al.] // Chemical Engineering Journal. – 2014. – Vol. 251. – P. 80-91.

141. Wakui, K. Cracking of n-butane over alkaline earth-containing HZSM-5 catalysts / K. Wakui [et al.] // Catalysis Letters. – 2002. – Vol. 84, № 3-4. – P. 259-264.

142. Chen, C. Effect of magnesium modification over H-ZSM-5 in methanol to propylene reaction / C. Chen [et al.] // Applied Petrochemical Research. – 2015. – Vol. 5, № 4. – P. 277-284.

143. Jiao, M. Methanol-to-olefins over FeHZSM-5: Further transformation of products / M. Jiao [et al.] // Catalysis Communications. – 2014. – Vol. 56. – P. 153-156.

144. Mohiuddin, E. Catalytic cracking of naphtha: The effect of Fe and Cr impregnated ZSM-5 on olefin selectivity / E. Mohiuddin, M. M. Mdleleni, D. Key // Applied Petrochemical Research. – 2018. – Vol. 8, N_{2} 2. – P. 119-129.

145. Lu, J. FeHZSM-5 molecular sieves – Highly active catalysts for catalytic cracking of isobutane to produce ethylene and propylene / J. Lu [et al.] // Catalysis Communications. – 2006. – Vol. 7, N_{2} 4. – P. 199-203.

146. Lu, J. Catalytic cracking of isobutane over HZSM-5, FeHZSM-5 and CrHZSM-5 catalysts with different SiO2/Al2O3 ratios / J. Lu [et al.] // Journal of Porous Materials. – 2008. – Vol. 15, N_{2} 2. – P. 213-220.

147. Ahmed, S. Methanol to olefins conversion over metal containing MFI-type zeolites / S. Ahmed // Journal of Porous Materials. – 2012. – Vol. 19, № 1. – P. 111-117.

148. Xiaoning, W. Effects of fight Rare Earth on Acidity and Catalytic Performance of HZSM-5 Zeolite for Catalytic Clacking of Butane to Light Olefins / W. Xiaoning, Z. Li // Journal of Rare Earths. – 2007. – Vol. 25. – P. 321-328.

149. Akah, A. Application of rare earths in fluid catalytic cracking: A review / A. Akah // Journal of Rare Earths. – 2017. – Vol. 35, № 10. – P. 941-956.

150. Liu, C. Effect of ZSM-5 on the aromatization performance in cracking catalyst / C. Lin [et al.] // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2004. – Vol. 215, № 1-2. – P. 195-199.

151. Niu, X. Influence of crystal size on the catalytic performance of H-ZSM-5 and Zn/H-ZSM-5 in the conversion of methanol to aromatics / X. Niu [et al.] // Fuel Processing Technology. – 2017. – Vol. 157. – P. 99-107.

152. Almutairi, S. M. T. Structure and Reactivity of Zn-Modified ZSM-5 Zeolites: The Importance of Clustered Cationic Zn Complexes / S. M. T. Almutairi [et al.] // ACS Catalysis. – 2012. – Vol. 2, N_{2} 1. – P. 71-83.

153. Asaftei, I. V. Conversion of Industrial Feedstock Mainly with Butanes and Butenes Over B-HZSM-5 and Zn-HZSM-5 Modified Catalysts / I. V. Asaftei [et al.] // Rev. Chim. -2015. -Vol. 66, N_{2} 3. -P. 336-341.

154. Li, M. Comparative study on the catalytic conversion of methanol and propanal over Ga/ZSM-5 / M. Li [et al.] // Fuel. – 2016. – Vol. 168. – P. 68-75.

155. Lopez-Sanchez, J. A. Reactivity of Ga_2O_3 Clusters on Zeolite ZSM-5 for the Conversion of Methanol to Aromatics / J. A. Lopez-Sanchez [et al.] // Catalysis Letters. – 2012. – Vol. 142, No 9. – P. 1049-1056.

156. Liu, R. Aromatization of propane over Ga-modified ZSM-5 catalysts / R. Liu [et al.] // Journal of Fuel Chemistry and Technology. – 2015. – Vol. 43, № 8. – P. 961-969.

157. Bhan, A. Propane Aromatization over HZSM-5 and Ga/HZSM-5 Catalysts /
A. Bhan, W. Nicholas Delgass // Catalysis Reviews. – 2008. – Vol. 50, № 1. – P. 19-151.

158. Lok, C. M. Promoted ZSM-5 catalysts for the production of bio-aromatics, a review / C. M. Lok, J. Van Doorn, G. Aranda Almansa // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2019. – Vol. 113. – P. 109-248.

159. Hemelsoet, K. Unraveling the Reaction Mechanisms Governing Methanolto-Olefins Catalysis by Theory and Experiment / K. Hemelsoet [et al.] // ChemPhysChem. -2013. - Vol. 14, No 8. - P. 1526-1545.